

УДК 622.244.442; 544.032.72

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ – ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

Логинова Марианна Евгеньевна¹,
ufamel@yandex.ru

Четвертнева Ирина Амировна¹,
chetvrtnevaia@mail.ru

Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович^{1,2},
eldarmm@yahoo.com

Ахтямов Эрик Касимович¹,
erik-ah@mail.ru

Чуйко Егор Валерьевич¹,
chuikoegor1997@yandex.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

² Российский государственный университет имени Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Россия, 117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью использования как невозобновляемых, так и возобновляемых природных ресурсов для обеспечения мировой энергетической потребности.

Цель: использование продуктов возобновляемого сырья, обладающих сходными технологическими характеристиками (крахмала, гуаровой камеди и нейтрального лигносульфоната), для создания новых реагентных систем ЛКР-1 и ЛГКР-1 с целью применения в нефтепромышленной химии, в частности в составе буровых растворов для использования при строительстве нефтегазовых скважин.

Методы: комплекс существующих базовых методов исследования свойств исходных сырьевых материалов и продуктов синтеза природных полимеров; оценка и анализ показателя консистенции и коэффициента нелинейности (вискозиметр Брукфильда), реологических (ротационный вискозиметр фирмы Fann) и фильтрационных свойств (фильтр-пресс фирмы Fann), разработанных реагентных систем и известных марок камедей.

Результаты. Показано, что для России вопрос грамотного использования продуктов возобновляемого сырья является актуальным, поскольку она является мировым лидером по владению лесными запасами и древесиной. Представлено строение древесины как полимерной композиции и основные компоненты как лиственных, так и хвойных пород – целлюлозы, камелей, крахмала, лигносульфонатов. Представлен перечень отечественных и зарубежных ученых, чьи работы посвящены исследованию и применению природных полимеров в нефтепромышленной химии, продуктов возобновляемого природного сырья. Рассмотрено влияние основных применяемых в нефтепромышленной химии природных полимеров и их модифицированных форм на технологические параметры технологических жидкостей. Рассмотрены свойства разработанных реагентных систем и составляющих их компонентов, и установлено наличие псевдопластичных свойств реагентной системы ЛКР-1 при том, что ее компоненты – крахмал и лигносульфонат – данными свойствами не обладают. Установлено, что компонент реагентной системы ЛГКР-1 – гуаровая камедь растительного происхождения, придает разработанному реагенту псевдопластичные свойства, сопоставимые со свойствами реагентов на основе более дорогой ксантановой камеди ферментативного способа получения.

Ключевые слова:

возобновляемое сырье, природные полимеры, камеди, крахмал, биополимерные реагентные системы, псевдопластика.

Уровень процветания каждой страны в мире определяется тем, сколько страна использует энергии, которую получает от возобновляемых и невозобновляемых источников энергии природного происхождения.

Невозобновляемые источники энергии в настоящее время являются основными для многих стран мира, обеспечивая мировую потребность в энергии не менее чем на 80 %. Природное невозобновляемое сырье представлено в основном нефтью, природным газом, твердым сланцем, каменным углем, а также торфом, запасы которых огромны, но безграничны, что требует рассмотрения использования других источ-

ников энергии [1–3]. Естественной альтернативой невозобновляемому сырью является сырье возобновляемое, которое представлено зеленой биомассой, древесиной, лесами, главным достоинством, которого является его экологичность. Эти ресурсы названы возобновляемыми, поскольку каждый год в мире возрождается порядка 170 млрд т этих природных ресурсов, что практически более чем в 10 раз превышает потребность мирового сообщества в энергии [4, 5].

Россия является мировым лидером по лесным ресурсам, обладает четвертью мировых запасов древесины, продуктов переработки растительного сырья,

поэтому именно для нашей страны наиболее актуален вопрос грамотного использования природных возобновляемых ресурсов (рис. 1).

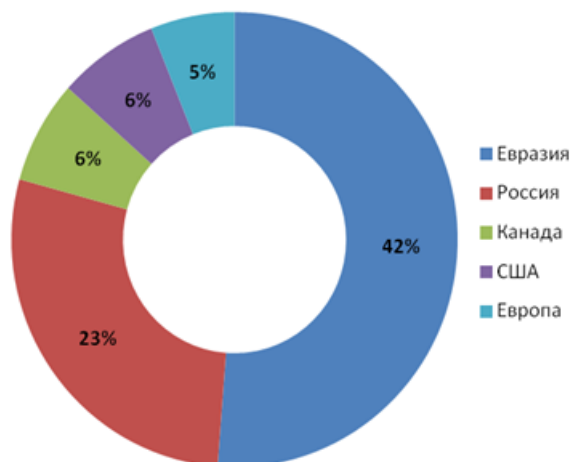


Рис. 1. Соотношение объемов возобновляемого растительного сырья стран мира и России
Fig. 1. Ratio of volumes of renewable plant raw materials of the countries of the world and Russia

Следует отметить, что в настоящее время для целей обеспечения энергией возобновляемое сырье в мировом масштабе используется не более чем на 4 %, но, несмотря на это, возобновляемые природные ресурсы являются перспективным сырьем для производства многих продуктов и материалов, востребованных на современных производствах химической, нефтехимической, текстильной, медицинской и других отраслей промышленности. Потенциально в недалеком будущем из возобновляемого сырья можно будет получать до 30 % различных химических продуктов. В подавляющем большинстве топливная составляющая биомассы (82–84 %) представлена древесиной, формирующей понятие лесные ресурсы [6–9].

Древесина содержит одновременно природные полимеры, которые представлены как углеводными (целлюлоза, крахмал, камеди, гемицеллюлозы), так и ароматическими – лигнином, лигносульфонатами, как сульфопроизводными лигнина. Данные полимеры находятся в различных частях древесного материала – в стенках клеток древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) и во внеклеточном пространстве (крахмал, камеди, терпены, смолистые вещества) [10, 11]. Условно компонентный состав древесины как хвойных, так и лиственных пород представлен на рис. 2.



Рис. 2. Условный компонентный состав древесины
Fig. 2. Conditional component composition of wood

Количественное содержание (% мас.) компонентов древесины для различных пород древесины, по мнению ряда исследователей (В.В. Терентьев, Жозья Браун-Бланке, Б.Н. Уголев и др.), указано в таблице [11].

Таблица. Компонентный состав древесины различных пород

Table. Component composition of wood of various breeds

Компоненты древесины Wood components	Лиственные Deciduous	Хвойные Coniferous
	%	
Целлюлоза/Cellulose	41–51	44–51
Гемицеллюлоза Hemicellulose	24,5–35,5	22–31
Лигнин/Лигнин	22,5–28,5	24–31
Экстрактивные/Extractive	4–7,5	4–6,9

Составляющая наряду с гемицеллюлозами основу как лиственных, так и хвойных пород древесины целлюлоза является самым распространенным на Земле природным полимером [11–13].

Применение целлюлозы и гемицеллюлоз в качестве альтернативы невозобновляемым нефтяным углеводородам нашло в энергетическом комплексе – это получение ценных химических веществ: этилового спирта, ксилита, глицерина, ацетона, глюконовой, муравьиной, фурандикарбоновой, шавелевых кислот, метанола, этиленгликоля и др., перспективных для использования в химической, текстильной, строительной и нефтехимической промышленности [8–12]. Например, благодаря методу ферментативной переработки целлюлозы и гемицеллюлоз можно получить не только этанол и бутанол, но и углеводороды с более длинными цепями, применяемые для использования в присадках к дизельному топливу, а также в качестве топлива для реактивных двигателей.

Кроме целлюлозы наиболее известными природными полимерами являются крахмал, камеди, лигносульфонат (рис. 3).

Природные полимеры – крахмал, целлюлоза, камеди, лигнин, и их модифицированные формы с 30-х гг. прошлого века являются основной полимерной составляющей буровых растворов, промывочных и технологических жидкостей, которые применяются при строительстве нефтегазовых скважин [13–16].

Известно, что история развития мировых технологий бурения нефтегазовых скважин началась с первой «нефтяной» скважины, которая была пробурена в России в 1846 г. С середины XIX в. по настоящее время изменились траектории (с вертикальных до горизонтальных) и глубины нефтегазовых скважин (с 100 до 5000–11000 м), что повлекло необходимость в разработке и применении более совершенных и эффективных технологий и методов, в том числе применение в составе промывочных жидкостей реагентных систем и композиций на основе природных полимеров.

Наиболее значимые исследовательские работы в области применения полимеров в нефтепромысловой химии принадлежат как отечественным, так и зарубежным ученым: Б.А. Андресону, Г.А. Бабаляну,

А.И. Булатову, Ф.Э. Браунсу, В.Д. Городнову, Дж. Грей, Э.Г. Кистеру, Г.В. Конесеву, М.И. Липкесу, М.В. Мавлютову, В.И. Новикову, К.Г. Овчинникову,

А.И. Пенькову, П.А. Ребиндеру, В.Ф. Роджерсу, В.П. Рязанову, А.У. Шарипову и другим исследователям [11, 17–19].

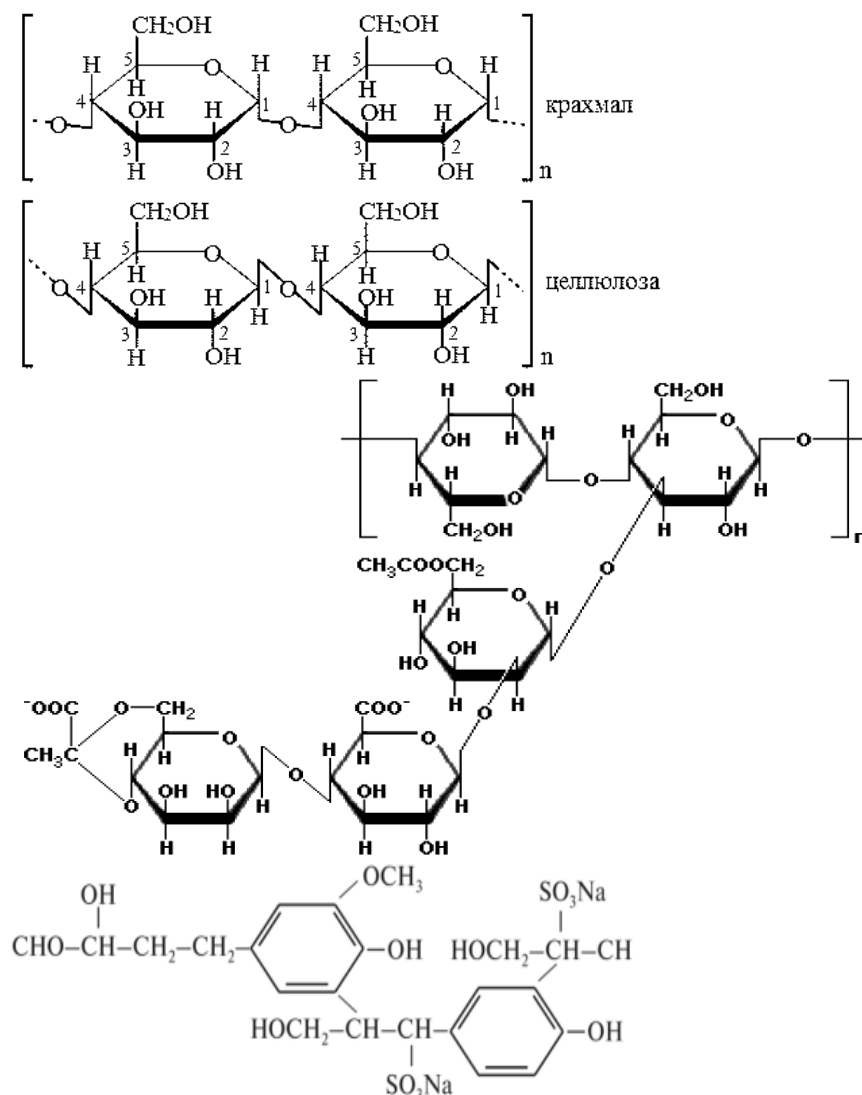


Рис. 3. Структурные формулы крахмала, целлюлозы, камеди (ксантановой), лигносульфоната
 Fig. 3. Structural formulas of starch, cellulose, gum (xanthan gum), lignosulfonate

Например, фундаментальными исследованиями ароматических полимеров занимаются К.Г. Боголицин, Б.Д. Богомолов, А.В. Васильев, Э.И. Евстигнеев, К.В. Сарканен, Ю.Г. Хабаров и др. [10, 14, 15].

С 80-х гг. XX в. в нефтепромышленной химии начали применяться камеди, изучением которых в составе буровых растворов посвящены работы О.К. Ангелопуло, Б.А. Андресона, А.И. Булатова, Л.П. Вахрушева, Е.В. Беленко, В.Н. Кошелева, А.И. Пеньковой и др. [19].

Вопросы актуального и востребованного в последние годы научного направления по изучению продуктов возобновляемого сырья освещены в работах А.А. Берлина, А.И. Волошина, В.А. Докичева, М.П. Егорова, Э.М. Мовсумзаде, Н.Э. Нифантьева, С.И. Пахомова и др. [16, 20, 22].

Наряду с природными полимерами и их модифицированными формами в составе промывочных жидкостей и буровых растворов с 70-80-х гг. XX в. при-

меняются синтетические полимеры, которые имеют такие недостатки, как неустойчивость свойств при повышенных значениях коллоидной составляющей (при бурении глинистых пород), полиминеральной агрессии (при прохождении толщ ангидритов, каменной соли, гипса), чувствительность к значениям pH среды. Следует отметить, что неразлагаемость синтетических полимеров способствует загрязнению продуктивных пластов, что влечет снижение объемов добычи углеводородного сырья [17–20].

Достоинством природных полимеров (крахмала, целлюлозы, камедей, лигнина и их модифицированных форм) является их экологическая адаптивность, а также устойчивость при прохождении активных глин и, как следствие, устойчивость к повышенному содержанию в растворе коллоидных частиц, изменению pH, что делает их применение актуальным и востребованным [11, 21–25].

Важно отметить, что в настоящее время в составе буровых растворов применяются природные полимеры и их модифицированные формы, которые узконаправленно воздействуют на параметры буровых растворов и промывочных жидкостей, в то время как сложные горно-геологические условия и траектории

скважин требуют применения полимерных систем с многофункциональными свойствами, способных одновременно регулировать как фильтрационные, так и реологические, псевдопластичные и ингибирующие свойства буровых растворов (рис. 4).

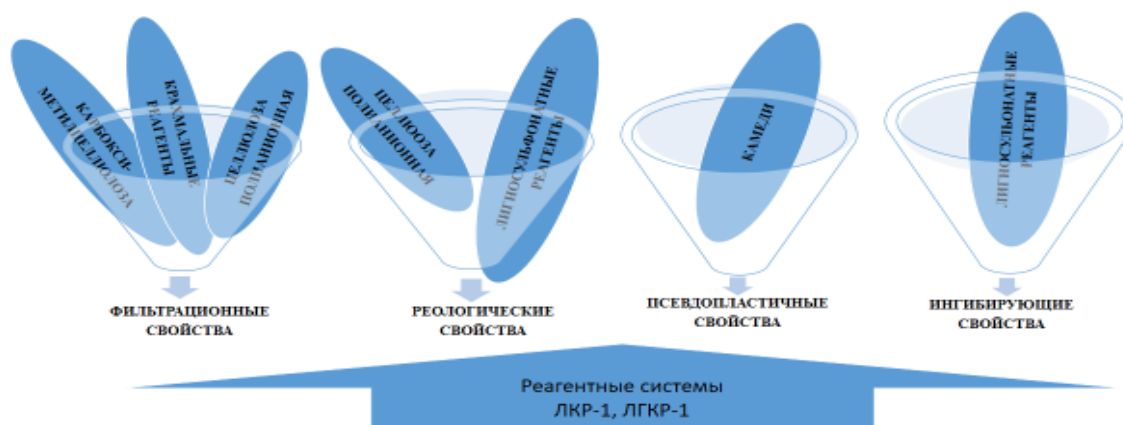


Рис. 4. Многофункциональные свойства разработанных реагентных систем на основе продуктов переработки возобновляемого природного сырья ЛКР-1 и ЛГКР-1

Fig. 4. Multifunctional properties of the developed reagent systems based on the products of processing of renewable natural raw materials LKR-1 and LGKR-1

Вследствие того, что бурение нефтегазовых скважин в современных условиях связано с возникновением рисков осложнений, проявляющихся при прохождении склонных к набуханию, осыпям и обвалам терригенных пород, а также необходимостью минимизации загрязнения продуктивных пластов с целью достижения или увеличения потенциальных дебитов углеводородного сырья, возникает потребность в разработке и применении новых биополимерных реагентных систем на основе продуктов переработки возобновляемого сырья с многофункциональными свойствами [18, 19, 25].

Наиболее распространенным продуктом переработки возобновляемого природного сырья является природный полимер крахмал, который в результате реакции этерификации может образовывать простые и сложные эфиры, например, с ОЭДФК [26]. Разработанный способ взаимодействия крахмального реагента с нейтральным лигносульфонатом позволил получить новый реагент – сульфолигнокарбоксийфир крахмала.

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

ления 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 (рис. 5). В качестве ацилирующего агента использован анион лигносульфоновой кислоты.

Получение эфира подтверждается данными ИК-спектра (Фурье-спектрометр, модель FTIR-8400S, Shimadzu), где эфирные группы имеют волновое число 1045 см^{-1} . Разработанная реагентная система, названная нами ЛКР-1, является многофункциональной, поскольку кроме стабилизирующих, фильтрационных, псевдопластичных свойств обладает ингибирующими свойствами, которые ей придает исходный компонент – лигносульфонат, обладающий дубящими (ингибирующими) свойствами [11, 24, 26].

Уникальность наличия свойства псевдопластичности ($n=0,413$, $K=6,72\text{ мПа}\cdot\text{с}$) у биополимерной реагентной системы ЛКР-1 состоит в том, что ни один из ее составляющих компонентов (крахмал и нейтральный лигносульфонат) не обладает данным свойством. Исследовались псевдопластичные свойства водных растворов одинаковой концентрации (2 %): исходных компонентов исследуемого реагента – крахмала, нейтрального лигносульфоната и самого реагента ЛКР-1. В результате водные растворы исходных компонентов практически не обладают псевдопластикой, т. е. имеют высокие значения коэффициента нелинейности ($n=0,58$; $n=0,67$) и низкие значения показателя консистенции ($K=2,5\text{ мПа}\cdot\text{с}$; $K=0,71\text{ мПа}\cdot\text{с}$).

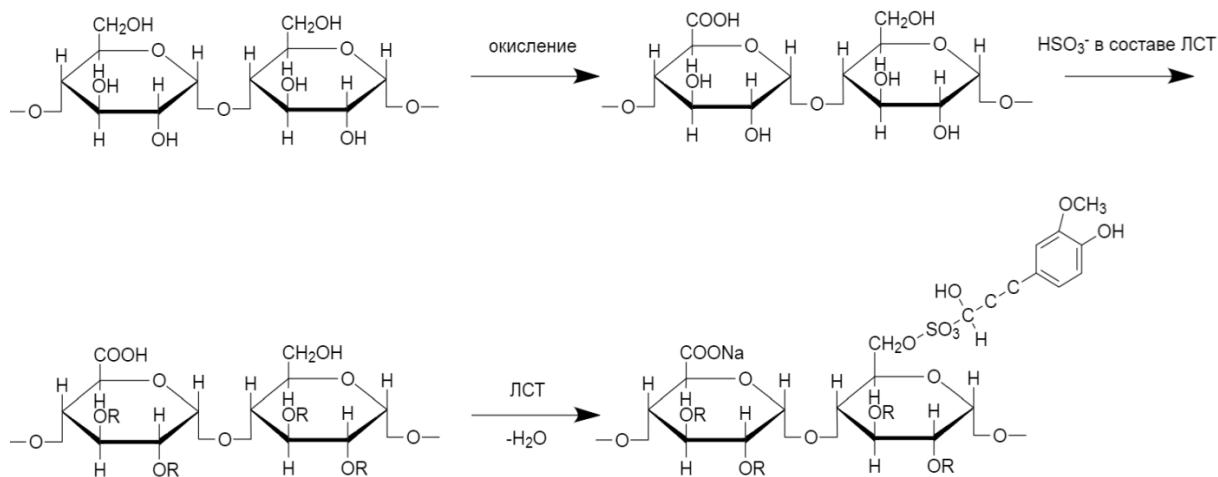


Рис. 5. Схема получения сложного эфира ЛСТ и крахмала – сульфолignoкарбоксииэфира крахмала (реагент ЛКР-1)
Fig. 5. Scheme for preparation of LST ester and starch – starch sulfolignocarbonyl ester (LCR-1 reagent)

Известно, что природными полимерами, придающими буровым растворам специфические псевдопластичные свойства, являются камеди, причем ферментативные камеди обладают наиболее ярко выраженными псевдопластичными свойствами в отличие от камедей растительного происхождения [19, 27]. Начиная с 80–90-х гг. прошлого века при вскрытии продуктивных пластов [11, 17, 27], преимущественно горизонтальными стволами, начали применяться биополимерные буровые растворы, полимерную основу которых составляли камеди, которые способствовали:

- эффективной работе долот за счет эффекта «мгновенной» фильтрации;
- повышенной удерживающей и выносящей способности благодаря повышению структуры растворов при снижении скоростей сдвига в затрубном пространстве;

- снижению давления на устье скважины на 3,5–5,5 МПа по сравнению с полимерными растворами, не обладающими псевдопластикой.

Промысловый опыт применения камедей в составе биополимерных буровых растворов при проводке горизонтальных интервалов показал, что важной является устойчивость применяемых камедей к механической деструкции в условиях бурения скважин [11, 27]. Камеди растительного происхождения неустойчивы к сдвиговым нагрузкам, что подтверждается экспериментальными данными на примере исследования камеди марки Робус (Башбиопол) (рис. 6). Реагент Робус на основе растительной камеди уступает камедям ферментативного происхождения (KelzanXC, KelzanXCD и XanthanGumIV) не только по устойчивости к сдвиговым нагрузкам, но и по свойствам псевдопластичности (рис. 8).

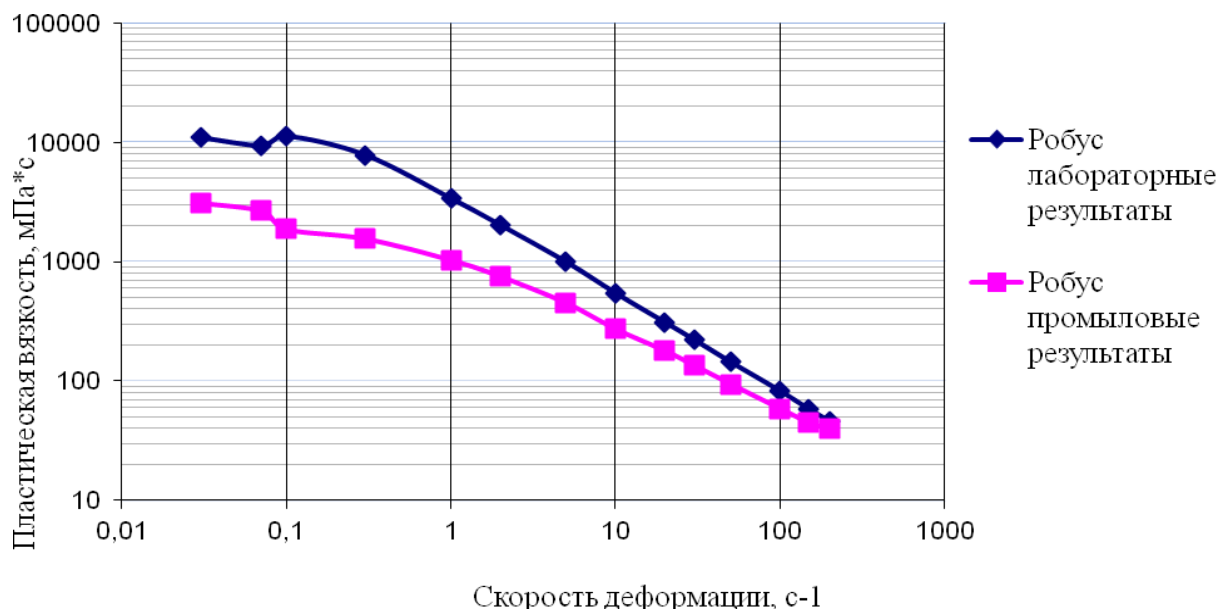


Рис. 6. Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водного раствора с 0,25 % содержанием камеди Робус

Fig. 6. Effect of the deformation rate on the plastic viscosity of an aqueous solution with 0,25 % of Robus gum content

Проведенные на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO экспериментальные исследования реологических свойств (пластической вязкости) в зависимости от изменения сдвиговых нагрузок раствора реагента марки Робус, имеющего в своей основе растительную камедь, показали ухудшение значений пластической вязкости в результате механической деструкции, что, в свою очередь, отражается на снижении удерживающих и выносящих способностей биополимерного раствора при бурении горизонталь-

ных стволов. Поэтому для повышения эффективности биополимерных растворов в условиях прохождения многометровых горизонтальных стволов скважин предложен способ повышения реологических и псевдопластичных свойств реагентов на основе камедей растительного происхождения путем их синтеза с нейтральным лигносульфонатом на основе вышеописанной реакции этерификации и разработанной методики [26] с получением нового биополимерного реагента (рис. 7).

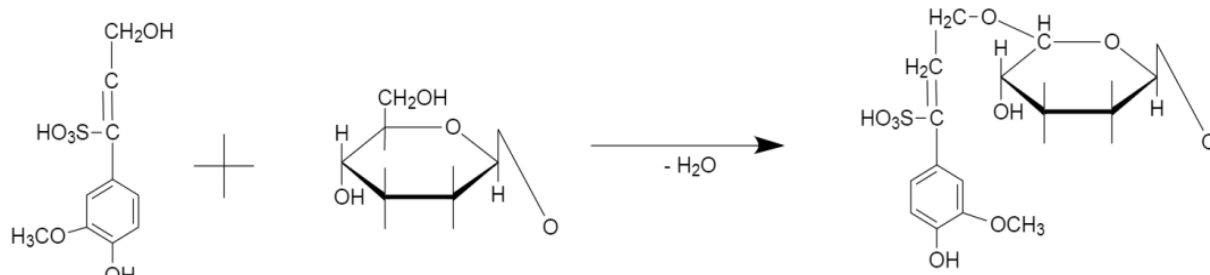


Рис. 7. Получение сложного эфира гуаровой камеди и НЛСТ (реагент ЛГКР-1)

Fig. 7. Preparation of guar gum ester and NLST (LGCR-1 reagent)

Созданный новый биополимерный реагент, названный нами ЛГКР-1 [28], по реологическим и псевдопластичным свойствам не уступает биополимерным реагентам на основе камедей, полученным

ферментативным способом, а также может быть альтернативой реагентам на основе ксантановой камеди, имеющей высокую стоимость (KelzanXC, KelzanXCD и XanthanGumIV) (рис. 8).

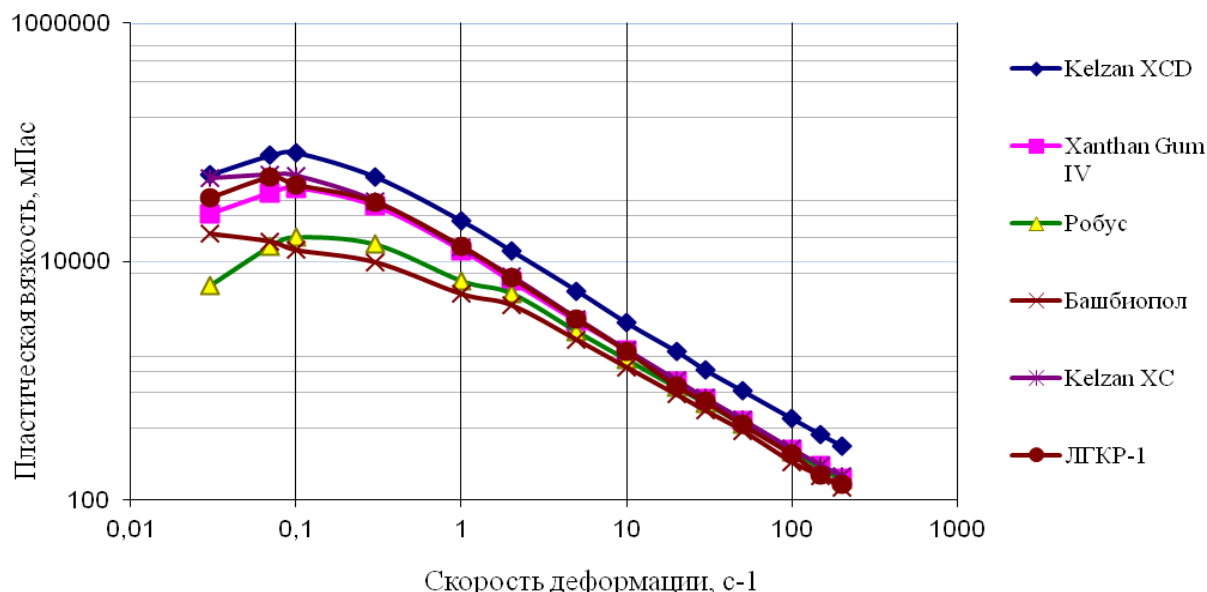


Рис. 8. Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водных растворов с 0,25 % содержанием камедей различного происхождения

Fig. 8. Effect of the deformation rate on the plastic viscosity of aqueous solutions with 0,25 % gum content of various origin

Разработанные биополимерные реагентные системы ЛКР-1 и ЛГКР-1 успешно прошли промышленные испытания в составе различных систем буровых растворов (эмульсионном, облегченном, полимер-коллоидном, полимер-хлоркалийном, биополимерном) как при прохождении набухающих глинистых пород, так и при бурении продуктивного пласта скважины с горизонтальным окончанием на месторождении Астраханской и Оренбургской областей [11, 29, 30].

Таким образом, разработанные на основе продуктов переработки возобновляемого сырья новые биополимерные реагенты ЛКР-1 и ЛГКР-1, обладающие многофункциональными свойствами, увеличивают список эффективных отечественных реагентов, применяемых в нефтепромышленной химии, что в современных условиях импортозамещения является приоритетным направлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А.А., Митрова Т.А., Кулагин В.А. Прогноз развития энергетики мира и России 2019. – М.: ИНЭИ РАН – Московская школа управления СКОЛКОВО, 2019. – 210 с.
2. Yokohara T., Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS // *European Polymer Journal*. – 2008. – V. 44. – P. 677–685.
3. Green polymeric blends and composites from renewable resources/ L. Yu, S. Petinakis, K. Dean, A. Bilyk, D. Wu // *Macromolecular Symposia*. – 2007. – V. 249/250. – P. 535–539.
4. Kelland M.A. Production chemicals for the oil and gas industry. – Ft, USA: CRC Press, 2009. – 400 p.
5. Kumar S., Naiya T.K., Kumar T. Developments in oilfield scale handling towards green technology – a review // *Journal of Petroleum Science and Technology*. – 2018. – V. 169. – P. 428–444.
6. Oksman K., Skrifvars M., Selin J. Natural fibres as reinforcement in poly(lactic acid) (PLA) // *Composites Science and Technology*. – 2003. – V. 63. – P. 1317–1324.
7. Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов / А.Н. Филипчук, Б.Н. Моисеев, М.А. Медведева и др. // *Лесохозяйственная информация*. – 2017. – № 3. – С. 75–91.
8. Данилец А.В. Лес и лесопользование: устойчивое развитие и сохранение природного потенциала // *Геополитический журнал*. – 2017. – Вып. 31. – С. 34–78.
9. Колесникова А.В. Лесопользование на территории Сибири и Дальнего Востока: состояние и динамика // *Вестник Забайкальского государственного университета*. – 2015. – Вып. 6 (121). – С. 127–142.
10. Оболенская А.В., Леонович А.А. Химия древесины. – Л.: ЛТА, 1989. – 89 с.
11. Четвертнева И.А. Применение продуктов химической переработки природного сырья в качестве основы реагентов буровых растворов в решении вопросов нефтепромышленной химии. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. – 128 с.
12. Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch // *Macromolecular Symposia*. – 2005. – V. 223. – № 1. – P. 13–40.
13. Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F. Carboxymethylcellulose (CMC). The handbook of environmental chemistry // Ed. by O. Hutzinger. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. – V. 3. – Pt. F. – P. 329–336.
14. Mondal I.N. Carboxymethyl cellulose. V. II: Pharmaceutical and industrial applications. – NY: Nova Science Pub Inc., 2019. – 495 p.
15. Евстигнеев Е.И., Шевченко С.М. Лигнин, валоризация и расщепление арилэфирных связей при химической обработке древесины: мини-обзор // *Wood Science and Technology*. – 2020. – Т. 54. – С. 787–820.
16. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромышленных реагентов / В.А. Докичев, А.В. Фахреева, А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, Э.Р. Ишмяров, С.А. Грабовский // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. – 2018. – № 5. – С. 43–48.
17. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей). – М.: Недра, 1985. – 509 с.
18. Шарипов А.У. Научные и технологические основы применения полимерных растворов при бурении и заканчивании глубоких скважин. – М.: ВНИИОЭНГ, 1991. – 51 с.
19. Полимер-дисперсные синергетические явления и новые системы буровых растворов / В.Н. Кошелев, Л.П. Вахрушев, Е.В. Беленко, О.А. Лушпеева // *Нефтяное хозяйство*. – 2001. – № 4. – С. 22–23.
20. Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2019. – Т. 61. – № 4. – С. 291–315.
21. Betty A.B., Thatheyus A.J., Ramya D. Biodegradation of carboxymethyl cellulose using aspergillus flavus // *SCI Secure Internal*. – 2013. – V. 1. – № 4. – P. 85–91.
22. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы / С.З. Роговина, К.В. Алексанян, А.А. Козырев, Н.Е. Иванушкина, Э.В. Прут, А.А. Берлин // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 43–52.
23. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2019. – V. 19. – № 2. – P. 255–266.
24. Mazumder M.A.J. A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties // *Coatings*. – 2020. – V. 10. – № 928. – P. 1–29.
25. Aspects on the Interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption / K. Backfolk, S. Lagerge, J.B. Rosenholm, D. Eklund // *Journal Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 248. – P. 5–12.
26. Способ получения реагента для обработки бурового раствора: пат. Рос. Федерация, № 2738153, заявл. 21.04.2020; опубл. 08.12.2020, Бюл. № 34. – 11 с.
27. Псевдопластичные свойства реагентной системы на основе природных полимеров / М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас // IX Международная (XVII Всероссийская) научно-практическая конференция по нефтепромышленной химии. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 67–69.
28. Способ получения реагента для обработки буровых растворов: пат. Рос. Федерация, № 2768208, заявл. 02.02.2021; опубл. 23.03.2021, Бюл. № 9. – 11 с.
29. Логинова М.Е., Четвертнева И.А. Исследования синергетического эффекта композиций крахмала и камеди для дисперсионных сред // Булатовские чтения: VI Международная научно-практическая конференция. – Краснодар, 2022. – Т. 1. – С. 399–401.
30. О профилях скоростей биополимерных буровых растворов / М.Е. Логинова, Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, А.М. Шаммазов // *Российский химический журнал*. – 2022. – Т. LXVI. – № 3. – С. 50–55.

Поступила: 02.09.2022 г.

Прошла рецензирование: 05.12.2022 г.

Информация об авторах

Логинова М.Е., кандидат физико-математических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Четвертнева И.А., кандидат технических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Мовсумзаде Э.М., доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАО, советник ректора Уфимского государственного нефтяного технического университета; профессор Российского государственного университета имени Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство).

Ахтямов Э.К., помощник президента Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Чуйко Е.В., аспирант, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

UDC 622.244.442; 544.032.72

RENEWABLE NATURAL RAW MATERIALS ARE THE BASIS FOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL BIOPOLYMER REAGENT SYSTEMS FOR USE IN OILFIELD CHEMISTRY

Marianna E. Loginova¹,
ufamel@yandex.ru

Irina A. Chetvertneva¹,
chetvrtnevaia@mail.ru

Eldar M. Movsumzade^{1,2},
eldarmm@yahoo.com

Eric K. Akhtyamov¹,
erik-ah@mail.ru

Egor V. Chuyko¹,
chuikegor1997@yandex.ru

¹ Ufa State Petroleum Technical University,
1, Kosmonavov street, Ufa, 450064, Russia.

² Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art),
33, bld. 1, Sadovnicheskaya street, Moscow, 117997, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to use both non-renewable and renewable natural resources to meet the energy needs. **The purpose:** the use of renewable raw materials with similar technological characteristics (starch, guar gum and neutral lignosulfonate) to create new reagent systems LKR-1 and LGKR-1 for application in oilfield chemistry, in particular as part of drilling fluids for use in the construction of oil and gas wells.

Methods: set of existing basic methods for studying the properties of raw materials and synthesis products of natural polymers; evaluation and analysis of consistency index and nonlinearity coefficient (Brookfield viscometer), rheological (Fann rotary viscometer) and filtration properties (Fann filter press) of the developed reagent systems and known brands of gums.

Results. It is shown that for Russia the issue of the competent use of renewable raw materials products is relevant, since it is a world leader in the possession of forest reserves and timber. The structure of wood as a polymer composition and the main components of both deciduous and coniferous species – cellulose, camels, starch, lignosulfonates – are presented. The paper introduces the list of domestic and foreign scientists whose works are devoted to the research and application of natural polymers in oilfield chemistry, products of renewable natural raw materials. The authors considered the influence of the main natural polymers used in oilfield chemistry and their modified forms on the technological parameters of process fluids. The properties of the developed reagent systems and their components are considered, and the presence of pseudoplastic properties of the LCR-1 reagent system is established, despite the fact that its components – starch and lignosulfonate – do not possess these properties. It was found that the component of the LGCR-1 reagent system, guar gum of plant origin, gives the developed reagent pseudoplastic properties comparable to the properties of reagents based on more expensive xanthan gum of the enzymatic production method.

Key words:

renewable raw materials, natural polymers, gums, starch, biopolymer reagent systems, pseudoplastics.

REFERENCES

- Makarov A.A., Mitrova T.A., Kulagin V.A. *Prognoz razvitiya energetiki mira i Rossii 2019* [Forecast for the development of energy in the world and Russia 2019]. Moscow, INEI RAS – Moscow School of Management SKOLKOVO, 2019. 210 p.
- Yokohara T., Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 677–685.
- Yu L., Petinakis S., Dean K., Bilyk A., Wu D. Green polymeric blends and composites from renewable resources. *Macromolecular Symposia*, 2007, vol. 249/250, pp. 535–539.
- Kelland M.A. *Production of chemicals for the oil and gas industry*. Fl, USA, CRC Press, 2009. 400 p.
- Kumar S., Naiya T.K., Kumar T. Developments in oilfield scale handling towards green technology – a review. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 2018, vol. 169, pp. 428–444.
- Oksman K., Skrifars M., Selin J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA). *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, pp. 1317–1324.
- Filipchuk A.N., Moiseev B.N., Medvedeva M.A. Comparative characteristics of forests according to the global assessment of forest resources. *Forestry information*, 2017, no. 3, pp. 75–91. In Rus.
- Danilets A.V. Forest and forest management: sustainable development and conservation of natural potential. *Geopolitical Journal*, 2017, no. 31, pp. 34–78. In Rus.
- Kolesnikova A.V. Forest use in Siberia and the Far East: state and dynamics. *Bulletin of Trans-Baikal State University*, 2015, no. 6 (121), pp. 127–142. In Rus.
- Obolenskaya A.V., Leonovich A.A. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood]. Leningrad, LTA Publ., 1989. 89 p.
- Chetvertneva I.A. *Primenenie produktov khimicheskoy pererabotki prirodnogo syrya v kachestve osnovy reagentov burovukh rastvorov v reshenii voprosov neftepromuslovoy khimii* [Use of products of chemical processing of natural raw materials as the basis of drilling mud reagents in solving issues of oil field chemistry]. Ufa, UGNTU Publ. House, 2021. 128 p.
- Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. *Macromolecular Symposia*, 2005, vol. 223, no. 1, pp. 13–40.
- Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F. *Carboxymethylcellulose (CMC). The handbook of environmental chemistry*. Ed. by O. Hutzinger. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1992. Vol. 3, P. F, pp. 329–336.
- Mondal I.H. *Carboxymethylcellulose: Vol. II: Pharmaceutical and industrial applications*. NY, Nova Science Publ Inc., 2019. 495 p.

15. Evstigneev E.I., Shevchenko S.M. Lignin, valorization and cleavage of aryl ester bonds in chemical processing of wood: mini-review. *Wood Science and Technology*, 2020, vol. 54, pp. 787–820. In Rus.
16. Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Ishmiyarov E.R., Grabovsky S.A. Sodium carboxymethyl cellulose salt as a basic reagent for creating a line of «green» oil field reagents. *Equipment and technologies for the oil and gas complex*, 2018, no. 5, pp. 43–48. In Rus.
17. Gray J.R., Darley G.S.G. *Sostav i svoystva burovyykh agentov (promyvochnykh zhidkostey)* [Composition and properties of drilling agents (flushing fluids)]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 509 p.
18. Sharipov A.U. *Nauchnye i tekhnologicheskie osnovy primeneniya polimernykh rastvorov pri burenii i zakanchivanii glubokikh skvazhin* [Scientific and technological basis for the use of polymer solutions in drilling and completion of deep wells]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1991. 51 p.
19. Koshelev V.N., Vakhrushev L.P., Belenko E.V., Lushpeeva O.A. Polymer-dispersed synergistic phenomena and new drilling mud systems. *Petroleum facilities*, 2001, no. 4, pp. 22–23. In Rus.
20. Rogovin S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. Composites based on synthetic polymers reinforced with fibers of natural origin. *High molecular weight compounds. Ser. A*, 2019, vol. 61, no. 4, pp. 291–315. In Rus.
21. Betty A.B., Thatheyus A.J., Ramya D. Biodegradation of carboxymethyl cellulose using aspergillus flavus. *SCI Secure Internal*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 85–91.
22. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Kozyrev A.A., Ivanushkina N.E., Prut E.V., Berlin A.A. Biorazlagaemye polimernye kompozitsii na osnove polilaktida i tsellyulozy [Biodegradable polymeric compositions based on polylactide and cellulose]. *High molecular weight compounds. Ser. B*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 43–52.
23. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 255–266.
24. Mazumder M.A.J. A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 928, pp. 1–29.
25. Backfolk K., Lagerge S., Rosenholm J.B., Eklund D. Aspects on the interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption. *Journal Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 248, pp. 5–12.
26. Movsumzade E.M., Chetvertnev I.A. *Sposob polucheniya reagent dlya obrabotki burovogo rastvora* [Method of producing a reagent for treating drilling solution]. Patent RF, no. 2738153, 2020.
27. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Tivas N.S. Pseudoplasticheskiye svoystva reagentnoy sistemy na osnove prirodnnykh polimerov [Pseudoplastic properties of a reagent system based on natural polymers]. *Mezhdunarodnaya (XVII Vserossiyskaya) nauchno-prakticheskaya konferentsiya po neftepromyslovoy khimii* [IX International (XVII All-Russian) scientific and practical conference on oil field chemistry]. Moscow, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), 2022. pp. 67–69.
28. Movsumzade E.M., Chetvertnev I.A. *Sposob polucheniya reagent dlya obrabotki burovyykh rastvorov* [Method of producing a reagent for treating drilling solution]. Patent RF, no. 2768208, 2021.
29. Loginova M.E., Chetvertnev I.A. Issledovaniya senergeticheskogo efekta kompozitsiy krakhmala i kamedii dlya dispersionnykh sred [Studies of the synergistic effect of starch and gum compositions for dispersion media]. *Bulatovskie chteniya. VI Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Bulatov readings. VI International Scientific and Practical Conference]. Krasnodar, 2022. Vol. 1, pp. 399–401.
30. Loginova M.E., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A., Shammazov A.M. On the velocity profiles of biopolymer drilling fluids. *Russian Chemical Journal*, 2022, vol. LXVI, no. 3, pp. 50–55. In Rus.

Received: 2 September 2022.

Reviewed: 5 December 2022.

Information about the authors

Marianna E. Loginova, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Irina A. Chetvertneva, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Eldar M. Movsumzade, corresponding member RAE, Dr. Sc., professor, adviser to the Rector, Ufa State Petroleum Technological University; professor, Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art).

Eric K. Akhtyamov, President's assistant, Ufa State Petroleum Technical University.

Egor V. Chuyko, postgraduate student, Ufa State Petroleum Technical University.