

УДК: 622.276.6

КРАТКИЙ ОБЗОР БИОПОЛИМЕРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ НА ОСВОЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

© 2022 г. Muslim Darbi Abdurrahman¹, Ai Ling Pang², Agus Arsad^{2,*}, Radzuan Junin²,
Muhammad Irtin Syarifudin¹, Shania Regina¹, Uly Zakyatul Husna¹, Mohsen Ahmadipour³

¹ *Department of Petroleum Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Islam Riau, Pekanbaru, Riau, 28284 Indonesia*

² *UTM-MPRC Institute for Oil and Gas, School of Chemical and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, UTM Johor, Bahru, 81310 Malaysia*

³ *Institute of Microengineering and Nanoelectronics, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, 43600 Malaysia*
**E-mail: agus@utm.my*

Поступила в редакцию 28 ноября 2020 г.

После доработки 16 августа 2021 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Методы повышения нефтеотдачи пласта (EOR) используются для извлечения большего количества нефти из выработанных пластов после завершения первичной и вторичной стадий добычи нефти. Полимерное заводнение представляет собой химический EOR-метод повышения нефтеотдачи, который использует добавление полимера в обрабатываемую зону для повышения вязкости закачиваемой воды и эффективности вытеснения, что способствует ускорению процесса добычи нефти. Увеличение вязкости воды приводит к снижению отношения подвижности нагнетаемой жидкости к подвижности пластовой жидкости. Полимерное заводнение наиболее эффективно при применении на ранних стадиях заводнения, когда нефтенасыщение еще велико. При полимерном заводнении используются синтетические полимеры и биополимеры. К сожалению, синтетические полимеры восприимчивы к солености растворов и воздействию высоких температур. С другой стороны, биополимеры имеют более жесткую структуру химической цепи, что делает их более стойкими к высоким температурам (около 135°C) и солености (около 220 г/л). В этом обзоре всесторонне обсуждается использование полимеров для повышения нефтеотдачи пластов. В начале обсуждения дается краткое изложение и объяснение структуры и характеристик полимеров. Затем выделяются общие критерии применимости полимерного заводнения. Далее приводятся свойства синтетических и природных полимеров и возможности их применения для повышения нефтеотдачи пластов. Наконец, объясняются ограничения данного метода и обсуждаются предложения для будущей работы с полимерами в области повышения нефтеотдачи пластов.

Ключевые слова: биополимеры, полимерное заводнение, метод EOR (повышение нефтеотдачи пласта)

DOI: 10.31857/S0028242122030030, **EDN:** IDYHFF

Таблица сокращений

EOR	Повышение нефтеотдачи пласта	RIPED	Научно-исследовательский институт разведки и разработки нефтяных месторождений
HPAM	Гидролизированный полиакриламид	HAP	Гидрофобно-ассоциативный полимер
HAPAM	Гидрофобно-ассоциативный полиакриламид	C*	Критическая концентрация
HTHS	Высокая температура и высокая соленость	СМС	Карбоксиметилцеллюлоза
Na-СМС	Na-Карбоксиметилцеллюлоза	МСС	Микрокристаллическая целлюлоза
HEC	Гидроксилэтилцеллюлоза	МС	Метилцеллюлоза
КУРАМ	Солеустойчивый полиакриламид	HPMC	Гидроксипропилметилцеллюлоза
PHPA	Частично гидролизированный полиакриламид	CMSEC	Карбоксиметилсульфоэтилцеллюлоза
HAWP	Гидрофобно-ассоциативный водорастворимый полимер	НРС	Гидроксипропилцеллюлоза
PV	Объем пор	HEMC	Гидроксиэтилметилцеллюлоза
MWD	Молекулярно-весовое распределение	HEMCMC	Гидроксиэтилметилкарбокси целлюлоза
		DP	Степень полимеризации

Полимеры широко применяются во многих отраслях мировой промышленности, включая химическую, текстильную, строительную, сельскохозяйственную, транспортную, а также нефтегазовую промышленность [1]. В нефтяной промышленности полимеры используются для увеличения нефтеотдачи (EOR), где они действуют как загустители в технологии, известной как полимерное заводнение. Полимерное заводнение — метод закачки растворов химических соединений в нефтеносные пласты, который используется для повышения нефтеотдачи, и по имеющимся данным, успешно применяется на некоторых месторождениях с 1950-х годов [1]. На рис. 1 показаны возможные направления применения EOR на разведанных запасах нефти в Индонезии. Однако, в настоящее время, использование доступных технологий пока не позволяет достичь этих целей. На месторождениях Индонезии после первичного и вторичного процессов добычи нефти остается большое количество остаточной нефти, что создает потенциал применения EOR-методов для эффективного повышения нефтеотдачи пласта [2]. Полимерное заводнение широко используется в качестве EOR-метода, поскольку является относительно простым и эффективным средством контроля подвижности вытесняющего агента [3, 4]. Крупнейшее в мире полимерное заводнение было осуществлено на нефтяном месторождении Дацин в 1996 году [5], а к 2007 году около 22.3% общей добычи с этого месторождения приходилось на по-

лимерное заводнение [6]. Как правило, для увеличения вязкости раствора и улучшения нефтеотдачи в закачиваемую воду добавляют полимер. Благодаря этому уменьшается соотношение подвижности закачиваемой воды/нефти и относительная проницаемость воды в пласте [7, 8], что повышает эффективность вытеснения [9].

Полимеры представляют собой макромолекулы, состоящие из большого количества повторяющихся структурных звеньев (известных как мономер) и связанные четко определенными химическими связями. Когда количество мономерных звеньев очень велико, соединение называют высокомолекулярным полимером. При этом низкомолекулярные полимеры могут быть димерами, тримерами, тетрамерами, пентамерами и т. д. Свойства полимеров сильно зависят от их молекулярной массы [10]. Кроме того, полимеры подразделяются на два следующих типа: синтетические полимеры (искусственные) и природные полимеры (биополимеры). В EOR-проектах используются как синтетические, так и природные полимеры, наиболее часто используемыми являются HPAM (на синтетической основе) и ксантановая камедь (на биологической основе) [11, 12]. Это связано с тем, что HPAM недорог и известен своими подходящими вязкостными и другими физико-химическими свойствами, в то время как ксантановая камедь популярна благодаря своим выдающимся характеристикам в рассоле

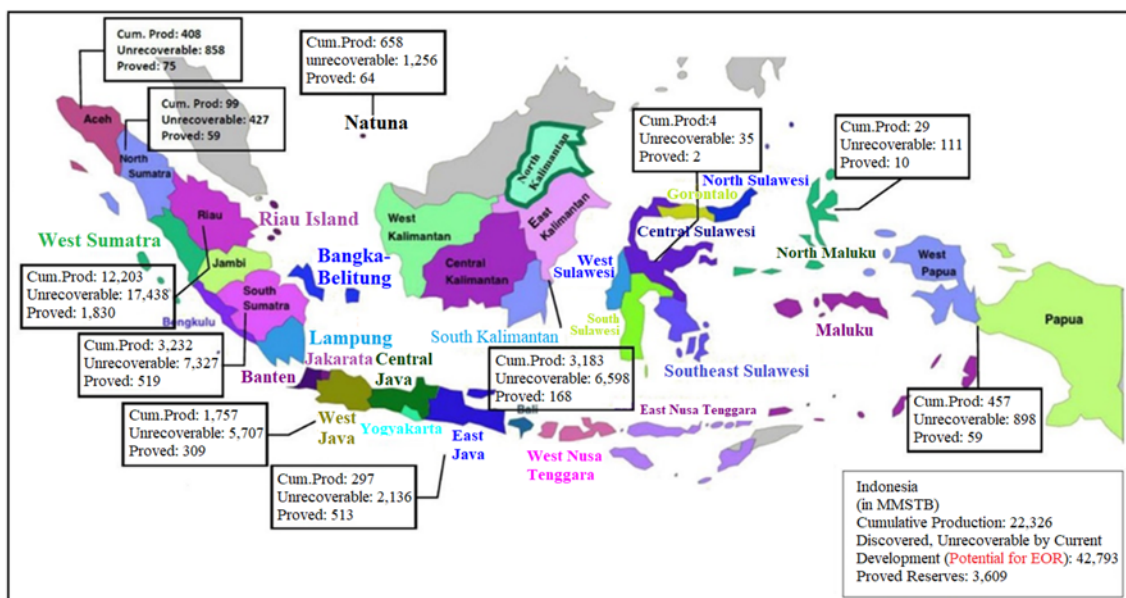


Рис. 1. Состояние возможных объектов применения EOR-методов в Индонезии на 1 января 2010 г. [2].

с высокой соленостью и относительной совместимости с большинством поверхностно-активных веществ и других добавок к флюидам, используемым при добыче нефти [3]. Характеристики и критерии применимости полимеров, обычно используемых для увеличения нефтеотдачи пластов, представлены в табл. 1 и 2.

С другой стороны, полимерное заводнение может отрицательно влиять на окружающую среду, с ним могут быть связаны (1) эрозия, отложение осадков и потеря биоты, (2) ухудшение качества воды, (3) загрязнение подземных водоносных горизонтов и загрязнение воздуха [14]. Понимание свойств и реологических характеристик полиме-

Таблица 1. Структура и характеристики полимеров [11], используемых для увеличения нефтеотдачи пластов

Структура	Характеристики	Пример полимеров
Углеродная цепь в каркасе полимера	Обладает превосходной термической стабильностью, без выраженного разложения при температуре $<110^{\circ}\text{C}$	НРАМ, полиакриламид, полиакрилат натрия, поливинил
-O- в каркасе полимера	Низкая термическая стабильность, термическое разложение при высоких температурах, подходит для температур $< 80^{\circ}\text{C}$	Полиоксиэтилен, альгинат натрия, Na-СМС, НЕС, ксантановая камедь
-COO- в гидрофильной группе	Хороший загуститель, меньшая адсорбция на песчанниках из-за отталкивания звеньев цепи, осаждение при взаимодействии с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , меньшая химическая стабильность	Альгинат натрия, Na-СМС НРАМ, ксантановая камедь
-OH- или -CONH ₂ в гидрофильной группе	Отсутствие осаждения при взаимодействии с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , превосходная химическая стабильность, отсутствует отталкивание между звеньями цепи, что снижает вязкость, высокая адсорбция благодаря водородным связям, образующимся на песчанниках	НЕС, полиакриламид, НРАМ

Таблица 2. Общие критерии применимости для полимерного заводнения [13] нефтяных пластов

Параметр сырой нефти	Рекомендуемое значение	Параметр продуктивного пласта	Рекомендуемое значение
Вязкость, мПа·с	<150 (>1200 на маломощных месторождениях)	Тип породы	Предпочтительны песчаники (также возможны карбонаты)
Плотность, °API	>15	Глубина, м	<2.800 (из-за тепловых ограничений)
Состав флюида	–	Температура, °C	<95
		Начальное пластовое давление, МПа	Не критично
		Эффективная мощность пласта, м	Не критично
		Пористость, %	Не критично
		Проницаемость, 10^{-9} м^2	>20 (предпочтительно >50)
		Начальная нефтенасыщенность, % PV	>50
		Общая концентрация динамического растворенного вещества, мг/л	<20.000
		Общая концентрация двухвалентных катионов, мг/л	<500
		Особые замечания	Глина с низким содержанием Са

ров, используемых в процессах повышения нефтеотдачи пластов, имеет жизненно важное значение для минимизации загрязнения окружающей среды.

ВЫБОР ПОЛИМЕРА

Синтетические полимеры – искусственные полимеры, основная цепь которых состоит из относительно стабильных углерод-углеродных связей. Примерами синтетических полимеров, которые обычно используются в EOR, являются полиакриламиды и их производные, включая гидролизированный полиакриламид (НРАМ), гидрофобно-ассоциативный полиакриламид (НАРАМ) и сополимеры акриламида [15]. Синтетические полимеры недороги, обладают хорошей вязкостью в пресной воде и приемлемой адсорбцией на поверхности горных пород [16]. Однако синтетические полимеры проявляют плохую термическую стабильность и могут гидролизироваться при высоких температурах, тем самым создавая более высокую плотность заряда анионных функциональных групп вдоль основной цепи полимера [17]. Это явление приводит к сниже-

нию вязкости раствора полимера, тем самым делая весь процесс закачки полимера неэффективным [18]. Кроме того, эта группа полимеров очень чувствительна к солености, скорости потока, силе трения, pH и жесткости [15, 16, 18]. Недостатки синтетических полимеров ограничивают их применение в продуктивных пластах с высокой температурой и соленостью (HTHS). Применение синтетических полимеров в EOR представлено в табл. 3.

Гидролизированный полиакриламид (НРАМ). Синтетический водорастворимый полимер, НРАМ, широко используется для операций по увеличению нефтеотдачи пластов в нефтяной промышленности во всем мире. НРАМ можно получить частичным гидролизом полиакриламида или сополимеризацией акриламида и акриловой кислоты [11, 28, 29]. На рис. 2 показана химическая структура НРАМ [11]. При полимерном заводнении раствор НРАМ с диапазоном концентраций от нескольких сотен до тысяч частей на миллион (ppm) нагнетается вместе с пластовой водой, тем самым заставляя нефть перемещаться в добывающую скважину. Порция вытесняющего агента, используемая при полимерном

Таблица 3. Применение синтетических полимеров в EOR

№ п/п	Месторождение	Полимерный продукт	Характеристики	Температура продуктивного пласта, °С	Ссылка
1	Нефтяное месторождение Дацин, Китай (на суше)	НРАМ	Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 35–40 Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1000 Продуктивный пласт Песчаник	45	[5]
2	Нефтяное месторождение Шэнли, Китай (на суше)	НРАМ	Минерализация пластовой воды, мг/л: 10000 Концентрация полимерного раствора, мг/л: 5000 Кажущаяся вязкость полимера, мПа·с: ≥ 11.5 Продуктивный пласт Песчаник	70	[19]
3	Нефтяное месторождение Янсанму, Китай (на суше)	3730S Hengju (КУРАМ-2) TS-65 (Zhangjiakou)	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1000 Вязкость полимерного раствора 3730S : 32 мПа·с (63°C) Вязкость полимерного раствора Hengju (КУРАМ-2): 55 мПа·с (63°C) Вязкость полимерного раствора TS-65 (Zhangjiakou): 850 мПа·с (63°C) Продуктивный пласт Песчаник	62	[20]
4	Месторождение Яригуи-Кантагалло (пилотный проект)	НРАМ	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 600 Вязкость полимера при нагнетании, мПа·с: 22 Объем пор полимера, % PV: 0.1–0.5 Продуктивный пласт Песчаник	59	[21]
5	Месторождение Сананд, Индия (на суше)	РНРА	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 800 Минерализация пластовой воды, мг/л: 9880 Продуктивный пласт Песчаник	81	[22]
6	Морское нефтяное месторождение Даля в Анголе (в открытом море)	НРАМ	Минерализация пластовой воды, г/л: 110–120 Концентрация полимерного раствора, мг/л: 900 Минерализация пластовой воды, мг/л: 20000 Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 7.5 Продуктивный пласт Песчаник	50	[23]

Таблица 3. (Продолжение)

№ п/п	Месторождение	Полимерный продукт	Характеристики	Температура продуктивного пласта, °С	Ссылка
7	Месторождение Эль Коркобо Норте, Аргентина (на суше)	НРАМ	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1400 Минерализация пластовой воды, мг/л: 46000 Продуктивный пласт Песчаник	38	[24]
8	SZ36-1 Нефтяное месторождение Бохайского залива, Китай (в открытом море)	НАWP	Минерализация пластовой воды, мг/л: 9048 Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1500 Продуктивный пласт Песчаник	65	[25]
9	Месторождение Гримбек II, юг Аргентины (Пилотный проект)	НРАМ	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 2500/3000 Карбонатный продуктивный пласт	60	[26]
10	Нефтяное месторождение Восточное Бодо, Альберта, Канада (на суше)	НРАМ	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 500–1500 Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 25 Продуктивный пласт Песчаник	23	[27]

заводнении, находится в диапазоне от 50 до 100% объема пор (% PV) [2]. Sheng [11] и Seright и др. [9] объяснили, что акриламидная группа в НРАМ подвергается гидролизу с образованием акрилатных групп при степени гидролиза более 40% и температуре выше 60°C. При степенях гидролиза выше 40% гибкие цепи НРАМ сильно сжимаются и деформируются, что приводит к снижению вязкости [30]. Более того, НРАМ может образовывать хлопья при взаимодействии с катионами Ca²⁺ и Mg²⁺ в жесткой воде [30]. Однако следует учитывать стабильность этого полимера из-за относительно длительного процесса EOR. Необходимо, чтобы через три месяца степень гидролиза НРАМ была не менее 40% [30].

НРАМ очень быстро гидролизуеться как в кислых, так и в щелочных условиях, а также при температурах выше 60°C [9, 11, 30]. Для оценки пределов температурной стабильности НРАМ в EOR-методах Seright и др. [9] провели подробные исследования при различных температурах. Со-

гласно полученным результатам, в отсутствие растворенного кислорода и двухвалентных катионов основная цепь НРАМ может оставаться стабильной более 8 лет при 100°C и в течение 2 лет при 120°C, сохраняя при этом не менее половины своей первоначальной вязкости. Вязкость НРАМ может значительно снижаться, поскольку он чувствителен к высокой солености и жесткости пластовой воды на морских нефтяных месторождениях [11]. По данным Seright и др. [9], вязкость раствора НРАМ увеличивалась примерно на 12.4 мПа·с (т. е. с 31.6 до 44 мПа·с) после выдержки в рассоле с низкой соленостью (0.3% NaCl) при температуре 120°C в течение 3 дней. Между тем, в рассоле с высокой соленостью (3% NaCl) увеличение вяз-

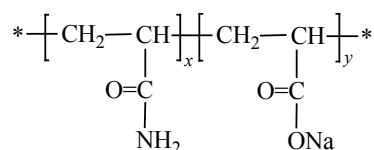


Рис. 2. Химическое строение полимера НРАМ [11].

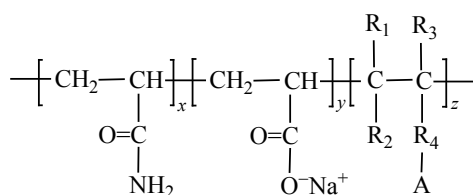


Рис. 3. Химическое строение полимера КУРАМ [11].

кости раствора НРАМ было незначительным (всего 0.1 мПа·с, т. е. с 39.3 до 39.4 мПа·с) при аналогичных условиях. На углеродных цепях полимера НРАМ возникает отрицательный заряд, что оказывает значительное влияние на реологию раствора полимера. При низких и умеренных уровнях солености отрицательные заряды углеродных полимерных цепей будут отталкиваться друг от друга, тем самым способствуя удлинению цепей и, как следствие, увеличению вязкости [30]. Одним из ограничений использования низкой солености является снижение приемистости скважины из-за несовместимости флюидов, чрезмерного удерживания полимера и накопления нерастворенных молекул полимера, примесей или добавок в поровых каналах [31]. Известно, что резкое снижение приемистости скважины может привести к значительному простоя при выполнении работ по очистке, а, следовательно, и к экономической неэффективности проекта. Другим ограничением применения низкой солености является потеря вязкости из-за катионного обмена и/или смешивания с пластовой водой [31].

Используемый в EOR полиакриламид имеет среднюю молекулярную массу $2-10 \times 10^6$ г/моль, молекулярная масса НРАМ, применяемого при полимерном заводнении, составляет 9×10^6 г/моль [32]. НРАМ обычно используется в проектах EOR из-за его доступности и низкой стоимости [33]. Он обладает превосходной вязкоупругостью по сравнению с ксантановой камедью, поскольку сильно абсорбирует минеральные вещества [11]. Полиакриламид имеет перспективы использования в качестве загустителя для улучшения операций заводнения [32] и, по имеющимся данным, успешно применяется в пластах с низкой соленостью [34]. К сожалению, этот полимер не устойчив к пластовой

воде с высоким содержанием двухвалентных ионов и при высоких температурах пласта [34, 35].

Солеустойчивый полиакриламид (КУРАМ). КУРАМ – новинка из Китая. Этот полимер является коммерческим продуктом, который используется в проектах полимерного заводнения, в частности, на нефтяных месторождениях Дацин и Шэнли (Daqing и Shengli) [33]. В мае 2001 г. раствор КУРАМ был закачан для повышения нефтеотдачи пласта на месторождении Ламадиян, нефтяное месторождение Дацин [33]. При использовании КУРАМ для EOR средний расход воды был успешно снижен на 15% по сравнению с использованием традиционного НРАМ [36]. Химическое строение этого полимера представлено на рис. 3. Существует несколько типов продукта КУРАМ, в том числе RSP1 (используется для улучшения свойств буровых растворов); PSR2 (применяется в EOR); RSP3 (используется для перекрытия водонесных горизонтов или контроля профиля). RSP2 является наиболее часто используемым продуктом КУРАМ на рынке [11]. Радикалами R_1 , R_2 , R_3 , и R_4 в структуре полимера могут быть алкил-Н или C_1-C_{12} , тогда как А обозначает ионные функциональные группы, устойчивые к ионам Ca^{2+} или Mg^{2+} (рис. 3) [11]. На эластичность КУРАМ влияет в основном радикал R_3 . По мере увеличения числа атомов углерода эластичность полимера увеличивается. Радикал R влияет на устойчивость полимера к засолению; при этом было обнаружено, что с увеличением числа атомов углерода устойчивость к засолению повышается [11]. Полимер КУРАМ был разработан Научно-исследовательским институтом разведки и разработки нефтяных месторождений (RIPED). Физико-химические свойства КУРАМ показаны в табл. 4 [37]. Кроме того, в табл. 5 приводится сравнение физико-химических свойств полимеров НРАМ и КУРАМ по данным работы [11].

Гидрофобно-ассоциативные полимеры (НАР) представляют собой водорастворимые полимеры, которые состоят из небольшой доли гидрофобных функциональных групп (<1%) в основной цепи полимера [25, 33]. Химическое строение полимера НАР представлено на рис. 4 [11]. В последние годы исследования таких полимеров развиваются очень быстро, одним из примеров является НАР А-ДН, разработанный Юго-Западным нефтяным университетом. Характеристики полимера даны в табл. 6 [37].

НАР имеет небольшое количество гидрофобных групп, которые прикреплены непосредственно к основной цепи полимера [25] и довольно низкую молекулярную массу [37]. Для определения вязкости полимера НАР используется критическая концентрация (C^*). При концентрации полимера меньше значения C^* в молекуле преобладают внутримолекулярные взаимодействия, в результате чего полимерная цепь оказывается кольцевой. Если концентрация близка или выше C^* , то межмолекулярное взаимодействие будет сильнее, что приводит к резкому увеличению вязкости полимера [25]. Также преимуществом полимера НАР является способность выдерживать высокую соленость воды [37], а недостатком – его слабая растворимость и пригодность к закачке, что может привести к высокому давлению закачки и резкому подъему градиента давления [37].

Полимер НАР был успешно применен в пилотном испытании одиночного нагнетателя в Ляодуне, залив Бохай (Liaodong, Bohai Bay), нефтяное

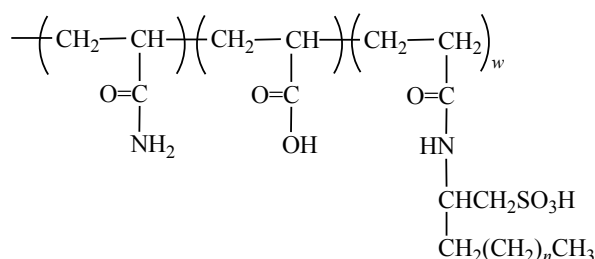


Рис. 4. Химическое строение полимера НАР [11].

месторождение SZ36-1, Китай [25]. В табл. 7 представлены пластовые характеристики нефтяного месторождения SZ36-1. На соответствующей скважине был получен дополнительный объем нефти около 25 000 м³, а обводненность продукта снизилась с 95 до 54 % [25].

Природные полимеры также известны как биополимеры. Как синтетические, так и природные полимеры состоят из повторяющихся мономерных звеньев, связанных в более крупные образования

Таблица 4. Физико-химические свойства полимера КУРАМ [37]

Параметры	КУРАМ
Внешний вид	Белый порошок
Молекулярная масса, $\times 10^6$ г/моль	15–25
Характеристическая вязкость, мл/г	2530
Степень гидролиза, %	24.6
Содержание твердого вещества, мас. %	88.6
Коэффициент фильтрации	1.39
Нерастворимость, мас. %	0.17
Время растворения, ч	< 2

Таблица 5. Физико-химические свойства полимеров КУРАМ и НРАМ [11]

Параметры	КУРАМ	НРАМ
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок
Содержание твердого вещества, мас. %	90.0	90.2
Молекулярная масса, $\times 10^6$ г/моль %	25.14	17
Степень гидролиза, %	26.4	26.8
Время растворения, ч	≤ 2	≤ 2
Нерастворимость, мас. %	0.115	0.19
Остаточные мономеры, %	0.0096	0.021
Индекс фильтрации	1.12	1.22
Коэффициент экранирования	102.6	41.3

Таблица 6. Физико-химические свойства полимера НАР А-DH [37]

Параметры	А-DH
Внешний вид	Белый порошок
Молекулярная масса, $\times 10^6$ г/моль	8–12
Характеристическая вязкость, мл/г	1386
Степень гидролиза, %	23
Содержание твердого вещества, мас. %	90
Коэффициент фильтрации	1.29
Нерастворимость, мас. %	0.08
Время растворения, ч	< 2

[38]. Преимущество природных полимеров заключается в том, что их вязкость подходит для высоких уровней солености, но не подходит для применения в пресной или слабосоленой воде [39]. Природные полимеры легко доступны, так как они присутствуют в тканях растений и животных [39, 40]. Использование природных полимеров в нефтегазовой промышленности очень привлекательно, поскольку они экономически эффективны, стоимость их производства невысока по сравнению с производством синтетических материалов [41]. Кроме того, известно, что природные полимеры нетоксичны, безопасны в использовании и биоразлагаемы [38]. Применение биополимеров в EOR представлено в табл. 8.

Недостатком природных полимеров является то, что они подвержены загрязнению во время производства, в частности, микробному загрязнению, а также загрязнению тяжелыми металлами из-за воздействия внешней среды [42]. Кроме того, процентное содержание химических компонентов, присутствующих в различных природных материалах, может варьироваться в зависимости от биологического вида, времени года, региона и климатических условий. Синтетические полимеры производятся с использованием контролируемых процедур и фиксированного количества ингредиентов, в то время как производство натуральных полимеров зависит от окружающей среды и различных физических факторов, что означает гораздо более медленные темпы производства [41].

Природные полимеры классифицируют по их происхождению – различают полимеры растительного или животного происхождения.

Таблица 7. Пластовые характеристики нефтяного месторождения SZ36-1 [25]

Глубина, м	1300–1600
Средняя мощность пласта, м	61.5
Пористость, %	28–35
Средняя проницаемость, 10^{-9} м ²	2600
Начальное пластовое давление, МПа	14.28
Температура пласта, °С	65

Примерами растительных природных полимеров являются целлюлоза, гемицеллюлоза, глюкоманнан, пектин, инулин, крахмал, агар, гуаровая камедь, камедь рожкового дерева, камедь акации, камедь карайи, трагакантовая камедь и гель алоэ вера. Хитин, ксантановая камедь, альгинаты, каррагинаны и псиллиум являются примерами природных полимеров животного происхождения [38, 46]. В центре внимания текущих исследований по теме биополимеров находится изучение преимуществ целлюлозы, ксантановой камеди и склероглюкана, поскольку они были протестированы для использования в нефтегазовой промышленности. В табл. 9 приведены природные полимеры, используемые для увеличения нефтеотдачи пласта [49].

Целлюлоза – органический полисахарид, открытый в 1883 г. французским химиком Ансельмом Пайеном (Anselme Payen). Она имеет формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$ и состоит из линейной цепочки от нескольких сотен до более десяти тысяч β -(1→4) связанных D-глюкозных единиц. На рис. 5 показана молекулярная структура целлюлозы. Полисахариды клеточной стенки растений состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина [38]. Индонезия, тропическая страна с 220-миллионным населением, испытывает значительную потребность в целлюлозе. В 1978 г. Индонезия смогла произвести только 455 т целлюлозы при общей потребности в 91 300 т. В 1988 г. производство составляло 5 000 т, а потребность – 200 000 т. В 1995 г. Индонезия стала вторым по величине импортером целлюлозы в мире [50]. Этот

Таблица 8. Применение биополимеров для увеличения нефтеотдачи пласта

№ п/п	Месторождение	Состояние	Тип биополимера	Характеристики	Ссылка
1	Нефтяное месторождение Бокштедт в Северной Германии (на суше)	Пилотный проект	SPG	Концентрация солености (NaCl и CaCl ₂), г/л: 130 и 50 Температура SPG до 135°C Концентрация биополимера, ppm: 300 Вязкость биополимера, мПа·с: 25 Продуктивный пласт Песчаник	[12], [27], [43], [44]
2	Продуктивный пласт Сабрия-Маудуд (Сама) в Кувейте (на суше)	Методика приготовления и характеристики	SPG	Оптимальная вязкость 35 мПа·с при 22°C Приемлемая соленость для использования, г/л: 180 Карбонатный продуктивный пласт	[45]
3	Нефтяное месторождение SZ36-1 на территории месторождения Бохай, Китай (в открытом море)	Пилотное и дальнейшее применение	Ксантан	Компоненты кальция и магния, мг/л: 568; 228 Продуктивный пласт Песчаник	[46]
4	Нефтяное месторождение Сафания, Саудовская Аравия (на суше)	Лабораторные модели	Ксантан	Молекулярный вес, г/моль: 9.6×10^6 Концентрация полимера, %: 0.15; 0.20 Соленость пластовой воды, %: 3.5 Продуктивный пласт Песчаник	[47]
5	Продуктивный пласт Песчаник Эдлесс-Норд, Германия (на суше)	Пилотный проект	Ксантан	Вязкость раствора ксантана, мПа·с: 800 Соленость пластового рассола, г/л: 120 Соленость закачиваемой воды, г/л: 50 Вязкость биополимера, мПа·с: 12 Продуктивный пласт Песчаник	[48]

* SPG = шизофиллан.

Таблица 9. Характеристики природных полимеров, применяемых для увеличения нефтеотдачи пласта [49]

Природный полимер	Источник	Молекулярная масса, г/моль	Свойства
Ксантановая камедь	Продукт ферментации бактерий <i>Xanthomonas campestris</i>	от 2×10^6 до 2×10^7	Загущение Перекрестное сшивание
Склероглюкан Гуаровая камедь	Продукт ферментации грибов <i>Sclerotium rolfsii</i> Компонент эндосперма горохового дерева (<i>Cyamopsis tetragonolobus</i>)	от 1.3×10^5 до 6×10^6 от 10^6 до 2×10^6	Загущение Перекрестное сшивание
Целлюлоза	Лигноцеллюлоза растений Продукт ферментации бактерий <i>Acetobacter xylinam</i>	2×10^6	Загущение Фильтрация
Хитин/Хитозан	Раковины ракообразных, экзоскелеты насекомых и клеточные стенки грибов	от 2×10^3 до 10^6	Адсорбция

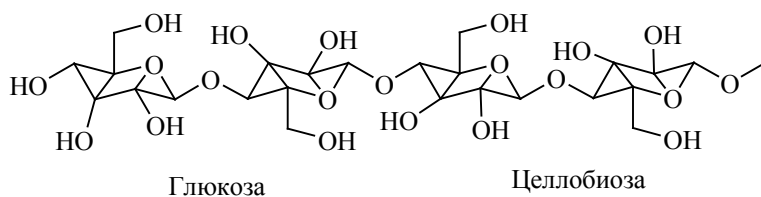


Рис. 5. Структура молекулярной цепи целлюлозы [58].



Рис. 6. Основные производные целлюлозы [38].

природный полимер становится все более важным. Помимо того, что целлюлоза отличается экологической чистотой, другими ее преимуществами являются низкая стоимость, нетоксичность, неплавкость и габаритные размеры [51]. Целлюлоза, имеющая значительную молекулярную массу, находится в форме микроволокон с диаметром от 2 до 20 нм и длиной от 100 до 40000 нм [52].

Целлюлоза не имеет цвета, вкуса и запаха, не растворяется в воде, относительно устойчива при высоких температурах, устойчива к гидролизу и окислению, не плавится при нагревании и разлагается при 260–270°C. Однако целлюлоза растворяется в минеральных кислотах высокой концентрации в результате гидролиза. Например, Chen [53] обнаружил, что целлюлоза может быть полностью растворена в 72%-ной серной кислоте, 42%-ной соляной кислоте или 77–83%-ной фосфорной кислоте при температуре 100°C. Если целлюлоза не полностью гидролизовалась, то ее можно повторно

осадить с образованием фрагментов твердых частиц путем разбавления раствора полимера в сильной кислоте [53]. Целлюлоза присутствует на Земле в изобилии, поскольку ее можно найти в каждой части растения, в его корнях, стеблях и ветках, и это делает ее практически неисчерпаемым источником сырья. Целлюлоза успешно используется в больших масштабах в качестве смачивающих, связывающих, загущающих, уплотняющих, пленкообразующих, гелеобразующих и эмульгирующих добавок в таких отраслях промышленности, как производство строительных материалов, промышленных красок, бумаги, текстильных материалов, сырья для моющих средств, косметики, продуктов питания, а также в нефтегазовой промышленности [54].

Для улучшения технологических характеристик целлюлозу химически модифицируют; производные целлюлозы, как показано на рис. 6 [38], можно адаптировать для применения в различных

областях промышленности. Карбоксиметилцеллюлоза (СМС) – производное целлюлозы, обладающее высокой растворимостью в воде и хорошей термической стабильностью (до 149°C) [55, 56]. СМС представляет собой биоразлагаемый, нетоксичный порошок без запаха, кремово-белого цвета. Он широко используется в промышленности благодаря своим превосходным реологическим свойствам в водных растворах [55].

В одном из исследований полимерная система на основе целлюлозы, а именно привитой полимер СМС, была предложена для использования при полимерном заводнении шельфового пласта в Норвегии. Однако этот полимер не является оптимальным для использования в жестких условиях при высоких солености и температуре [57]. В работе Jouenne [42] сообщается, что разработка полимера, способного выдерживать жесткие условия (соленость до 280 г/л и температура выше 100°C), открыла бы многие резервы использования методов EOR. Поэтому необходимы дальнейшие исследования для оптимизации состава целлюлозного полимера таким образом, чтобы его можно было использовать в качестве эффективного материала для полимерного заводнения на нефтяных месторождениях.

Целлюлоза составляет структуру стенок растительных клеток, и, так как она не усваивается организмом человека, является потенциальным источником клетчатки, смягчающим дефекацию. Из целлюлозы могут быть получены некоторые продукты для более широкого применения, такие как микрокристаллическая целлюлоза (МСС), СМС, метилцеллюлоза (МС) и гидроксипропилметилцеллюлоза (НРМС). Эти продукты используются, среди прочего, в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, загустителей, а также диспергирующих и желеобразующих агентов. Области применения целлюлозы и ее производных продуктов представлены в табл. 10 [54].

Ксантановая камедь производится бактериями и является одним из первых коммерчески успешных бактериальных полисахаридов, полученных путем ферментации. Она представляет собой порошок кремового цвета, который быстро растворяется в горячей или холодной воде с образованием вязкого нетоксического раствора. Ксантановая камедь образует вязкий раствор в низких концен-

трациях и проявляет небольшие изменения вязкости при изменении температуры [38]. Традиционно камеди получают из самых разных растений. С химической точки зрения камеди представляют собой углеводные полимеры или полисахариды (кроме желатина, который является белком). Микробные полисахариды состоят из регулярно повторяющихся звеньев простых сахаров, таких как глюкоза, манноза, фруктоза и т. д. Первичная структура ксантановой камеди состоит из основной цепи мономеров глюкозы (целлюлозоподобная цепь) и трисахаридных боковых цепей. Основная цепь состоит из остатков глюкозы, соединенных β -(1→4)-гликозидными связями. Боковая цепь, которая содержит последовательность манноза-глюкуроновая кислота-манноза, присоединена к каждой другой глюкозной единице. В каждой боковой цепи О-ацетильная группа обычно присоединяется к маннозе, ближайшей к основной цепи полимера [29]. Структурное звено ксантановой камеди представлено на рис. 7 [59].

Alquraishi и др. [60] исследовали влияние концентрации солей на реологию растворов ксантана и гуара, а также их комбинированных смесей. Они заметили, что ксантан был более вязким, чем гуар, что обусловлено природой его химической структуры, высокой молекулярной массой. Несмотря на этот факт, смеси гуара и ксантана проявляли синергизм, при котором вязкость смесей оказалась выше вязкости чистых камедей. Исследователи предложили применять комбинацию раствора ксантана и гуара как эффективную стратегию контроля реологии и морфологии растворов, используемых в области увеличения нефтеотдачи пластов.

Ксантановая камедь подходит для применения в нефтяной промышленности благодаря своим уникальным реологическим свойствам, а именно превосходной совместимостью с соляными пластами и устойчивостью к термическому разложению. Благодаря этим свойствам ксантановая камедь применяется в качестве добавки в буровые растворы нефтяных скважин [61]. Кроме того, ксантановая камедь применяется в качестве загустителя в операциях по добыче третичной нефти [62]. Загущенный ксантановой камедью рассол используется для прогонки порции поверхностно-активного вещества через пористые горные породы и придания подвижности остаточной нефти, тем самым пре-

Таблица 10. Применение целлюлозы и ее производных [54]

Применение	Функции и области применения продукта	Производная целлюлозы
Бурение, нефтегазовая промышленность, горнодобывающая промышленность	Влагоудерживающие агенты, агенты, изменяющие реологические свойства, поверхностно-активные вещества	СМС, СМSEC, НЕС, НРС, НРМС
Полимеризация	Защитные коллоиды, поверхностно-активные вещества	НЕС, НРС, НРМС
Моющие средства	Агенты, противодействующие повторному осаждению, смачивающие, суспендирующие и эмульгирующие добавки	СМС, НЕМС, НРМС
Фармацевтика	Желирующие, суспендирующие агенты, стабилизаторы, покрывающие, водопоглощающие агенты, разрыхлители в таблетках и капсулах для лекарств. Примеры продуктов – мази, желе и сиропы.	СМС, МС, НЕС, НЕМС, НРМС
Продовольственные товары	Пищевые добавки - усилители вкуса, эмульгаторы, связывающие воду, регулирующие рост кристаллов льда, загущающие, регулирующие содержание. Примеры продуктов – соусы, замороженные пищевые продукты, корма для домашних животных, высокобелковые пищевые продукты, хлебобулочные изделия.	СМС, НРМС, МС
Косметические средства	Агенты, уменьшающие трение, загустители, стабилизаторы, влагоудерживающие агенты, средства защиты кожи. Примеры продуктов – зубная паста, мыло и шампунь, крем-лосьон для тела	СМС, МС, НЕС, НЕМС, НРМС
Текстильная промышленность (загустители, красители для печати на текстиле)	Адгезионные, пленкообразующие, удаляющее загрязнение агенты, усилители цвета, загустители и водные связующие. Примеры товаров – ткани, одежда и белье.	СМС, МС, НРМС, СМSEC
Производство бумаги	Внутренние добавки, пигментные покрытия, ускоряющие сушку бумаги, связующие и суспендирующие средства, клеящие добавки и стабилизаторы. Примеры продукции – целлюлозно-бумажная продукция.	СМС, НЕС, НЕМС, НРМС
Краски, фотография	Стабилизаторы суспензий, загустители, пленкообразующие, смачивающие агенты, красители, водные чернила, усилители цвета и водные связующие. Примеры продукции – альбомы, фотографии.	СМС, НЕС, НЕМС, НРМС, НЕМСМС

дотвращая прохождение вытесняющей воды через слой поверхностно-активного вещества и обеспечивая хорошую зачистку пласта [63]. Jang и др. [64] исследовали характеристики ксантановой камеди и полимера НРАМ для полимерного заводнения и возможности их использования для повышения добычи тяжелой нефти. Подробная принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 8 [65]. Для проведения испытаний полимер-

ного заводнения кернодержатель устанавливали вертикально, заполняли стеклянными шариками и плотно утрамбовывали в течение 1 часа, после чего вводили в него рассол через входное отверстие. Тяжелую нефть закачивали в том же направлении, пока она не достигала выходного отверстия. Было исследовано влияние солености 3 мас. % на растворы полимеров при вязкости 1500 мПа·с в локальном резервуаре. Конечное извлечение исходной нефти

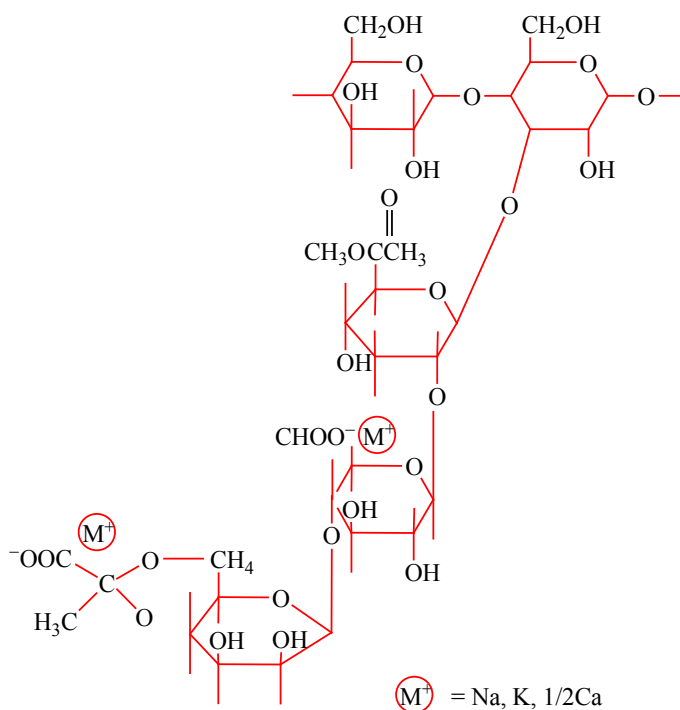


Рис. 7. Структурное звено ксантановой камеди [59].

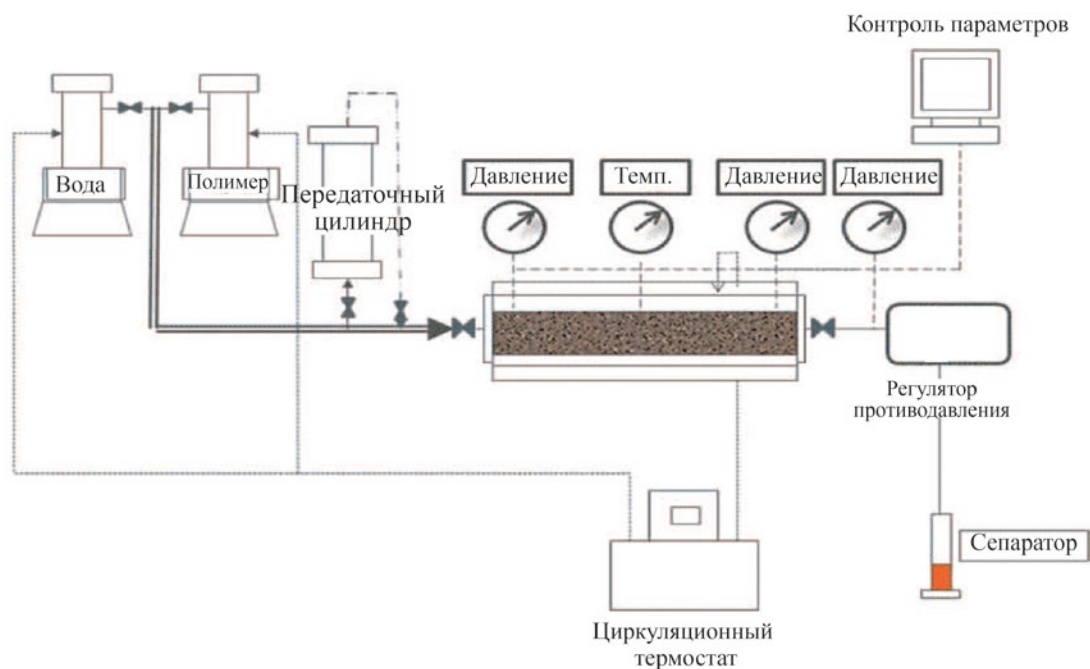


Рис. 8. Принципиальная схема экспериментальной установки для полимерного заводнения [66].

при использовании раствора ксантановой камеди с соленостью 3 мас. % было выше (69.1%), чем при использовании раствора полимера НРАМ (61.9%). Основная цель использования полимеров в про-

цессе увеличения нефтеотдачи пластов – увеличение вязкости раствора и снижение проницаемости породы, что поможет повысить эффективность за счет снижения подвижности вытесняющей жид-

Таблица 11. Использование ксантановой камеди в различных областях [67]

Применение	Концентрация, мас. %	Функциональность
Нефтедобыча EOR	0.1–0.4 0.05–0.2	Уменьшение трения в скважине Снижение коэффициента подвижности воды за счет увеличения вязкости и уменьшения проницаемости жидкости
Водосодержащие взрывчатые вещества	0.3–1.0	Загущение для повышения термостойкости (в сочетании с гуаровой камедью)
Керамические глазури	0.3–0.5	Предотвращение агломерации при измельчении
Текстильная печать и окраска тканей	0.2–0.5	Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя
Фармацевтические препараты (кремы и суспензии)	0.1–1.0	Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм
Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны)	0.2–1.0	Загущение и стабилизация
Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды)	0.03–0.3	Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности
Приправы для салатов	0.1–0.5	Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка
Сухие смеси	0.05–0.2	Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде
Сиропы, начинки, приправы, соусы	0.05–0.2	Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости
Напитки (фруктовые и обезжиренное сухое молоко)	0.05–0.2	Стабилизация
Замороженные продукты	0.05–0.2	Повышение стабильности при замораживании-оттаивании
Молочные продукты	0.5–0.2	Стабилизация, регуляция вязкости смеси

кости [66]. В табл. 11 представлено использование ксантановой камеди в различных областях [67].

Крахмал – полисахаридное соединение, состоящее из моносахаридов, связанных кислородными связями (рис. 9) [38]. Крахмал может быть получен из зерен таких культур как кукуруза, пшеница, рис, сорго и орехи, а также из клубней, например, маниоки или картофеля [38]. Помимо этих двух источников крахмал получают из стеблей растений, таких как саговая пальма, или мякоти завязей плодов банана. Крахмал из клубней имеет температуру желатинизации от 70 до 80°C, эластичен, легко разрушается и имеет полупрозрачный вид в холодном состоянии. Зерновой крахмал имеет более высокую температуру желатинизации – 95°C, представляет собой гель и непрозрачен в холодном состоянии. Обычно зерно содержит 75% углеводов

в виде крахмала, целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина, 10–14% белка, 1–2% жира, а также около 10–12 % воды и золы (минералов).

Крахмал является важным биополимером, который состоит в основном из двух полимеров, а именно: амилозы (20–30%) и амилопектина (70–80%) [68]. Амилоза имеет прямую структуру с α -(1→4)-D-гликозидными связями и растворима в воде [69]. При взаимодействии крахмала с иодом, жирными кислотами и органическими спиртами образуются комплексы, которые называют спиральными комплексами включения или амилозолипидными комплексами [70]. Степень полимеризации (DP) амилозы колеблется в пределах 500–6000 глюкозных единиц. Амилопектин, имеющий связи α -(1→4) и α -(1→6) с разветвленной структурой, легко разбухает в воде с образованием коллоид-

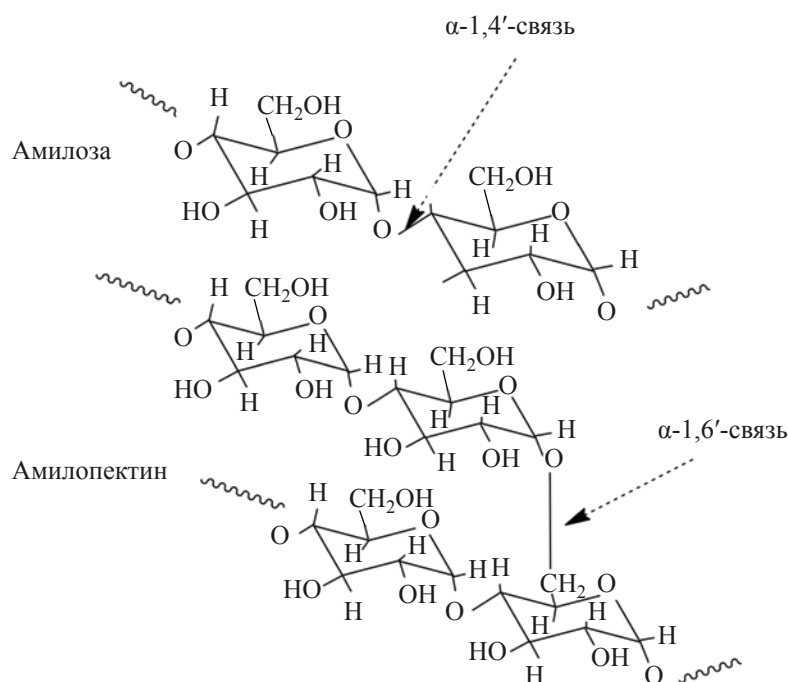


Рис. 9. Молекулярная структура крахмала [38].

ных растворов. DP амилопектина колеблется от 10^5 до 3×10^6 глюкозных единиц. DP амилозы и амилопектина зависит от типа крахмала. Амилоза и амилопектин являются основными компонентами крахмала, остальные – липиды (около 1%), белок, фосфор и минералы. Некоторые липиды связываются с амилозой, а некоторые остаются свободными. Форма и размер гранул крахмала различаются в зависимости от исходного растения. Гранулы рисового крахмала имеют небольшие размеры (от 3 до 8 мкм), многоугольную форму и склонны к образованию агрегатов.

Гранулы кукурузного крахмала несколько крупнее (около 15 мкм) и имеют округло-многоугольную форму. Гранулы крахмала маниоки (тапиока) больше (около 20 мкм) и обычно имеют округлую, но коническую на одном конце форму. Гранулы пшеничного крахмала в среднем имеют размер 18 мкм, однако бывают более крупные, в среднем 24 мкм, и более мелкие – от 7 до 8 мкм. Они имеют округлую или овальную форму. Картофельный крахмал представляет собой гранулы овальной формы и очень большого размера, в среднем от 30 до 50 мкм [38, 71].

В EOR-методах повышения нефтеотдачи пластов использовались различные виды крахмалов. Например, Аyoola и др. [72] применяли в качестве химического агента для полимерного заводнения биополимер крахмала, полученный из картофельных отходов. Было обнаружено, что этот биополимер обладает хорошей способностью закупоривать поры, имеет относительно высокую термостойкость, менее чувствителен к присутствию NaCl и обладает хорошими реологическими свойствами при скоростях сдвига до 300 об/мин. Они предположили, что крахмал может быть успешно использован в технологиях EOR. В работе Agi и др. [73] исследовали реологические характеристики наночастиц кристаллического крахмала (CSNPs), экстрагированных из растений и фруктов и сравнивали их с нативным крахмалом маниоки (CS) и ксантановым полимером при извлечении нефти. Отмечено, что с увеличением площади поверхности и температуры вязкость растворов CSNPs и CS увеличивается. Напротив, вязкость раствора ксантанового полимера уменьшается с повышением температуры. Авторы предположили, что CSNPs может являться потенциальным материалом для

практического промышленного применения, включая использование в буровых растворах и применение в технологиях повышения нефтеотдачи пласта.

Ограничения и дальнейшая работа. Полимерное заводнение применяется в основном на песчаниках, поскольку анионные полимеры, такие как НРАМ, в значительной степени адсорбируются на поверхности карбонатных пород. Некоторые факторы, такие как температура, соленость и биологическая активность, способствуют разложению используемого полимера, что приводит к потере вязкости и его адсорбции [18]. С экологической точки зрения использование синтетических полимеров в EOR нежелательно. Например, после закачки полимер НРАМ либо остается в пласте, либо следует за потоком диспергированной нефти/воды из пласта через добывающую скважину. Это приводит к увеличению стоимости добычи, поскольку для извлечения требуется дополнительный процесс разделения. В оптимальных случаях большая часть закачиваемого полимера НРАМ остается в пласте. Из-за жестких экологических норм разработчики промышленных процессов должны сокращать использование и утечку небiorазлагаемых полимеров, которые выбрасываются в окружающую среду. Следовательно, составы EOR на основе биополимеров станут более привлекательными в будущем. Такие биополимеры, как наноцеллюлоза, полисахариды, ксантановая камедь и шизофиллан, являются экологически чистыми материалами, и, возможно, в будущем смогут полностью или частично заменить полимер НРАМ в проектах по увеличению нефтеотдачи [74].

Таким образом, в последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям промышленного применения биополимеров, поскольку природные полимеры, такие как целлюлозный крахмал, хитозан, лигнин и т. д., легко доступны и могут быть получены из различных источников. Достижения науки и техники сделали возможным разработку и создание биополимеров различных форм, размеров, структур, свойств и функций. Биополимеры можно легко модифицировать в полимеры с требуемыми характеристиками для использования в нефтегазовой промышленности благодаря их гибкой молекулярной структуре и наличию активных групп. Биополимеры, например, ксантановую камедь и шизофиллан (полисахарид, выраба-

тываемый грибом *Schizophyllum commune*), можно использовать в пластах с высокой соленостью и высокой температурой. Кроме того, биополимеры хорошо известны как экологически чистые материалы, которые могут значительно снизить вредное воздействие на окружающую среду. Ожидается, что в будущем природные биополимеры, особенно целлюлозу, можно будет использовать в качестве химикатов для повышения нефтеотдачи пластов. Есть надежда, что применение таких полимеров позволит сократить использование синтетических полимеров, наносящих существенный вред окружающей среде и здоровью человека.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Формальный анализ: Muslim Darbi Abdurrahman, Shania Regina, и Muhammad Irtin Syariefudin; исследования: Muslim Darbi Abdurrahman, Ully Zakyatul Husna, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour; методология: Muslim Darbi Abdurrahman, Ully Zakyatul Husna, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour; ресурсы: Muslim Darbi Abdurrahman и Agus Arsad; проверка: Radzuan Junin и Agus Arsad; написание оригинального текста: Ully Zakyatul Husna; рецензирование и редактирование: Agus Arsad, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была проведена при поддержке Universitas Islam Riau (UIR) и Universiti Teknologi Malaysia (UTM) по исследовательским грантам WCP Program 2021 SK No.2817/E4.1/KK.04.05/2021, Q.J130000.21A2.05E25 и R.J130000.7351.4B549.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной работе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Agus Arsad, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0111-1939>

Muslim Bin Darbi Abdurrahman, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0584-861X>

Radzuan Junin, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9710-185X>

Ai Ling Pang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4138-8537>

Muhammad Irtin Syarifudin, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4204-3282>

Shania Regin, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5736-2462>

Ully Zakyatul Husna, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9072-1543>

Mohsen Ahmadipour, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8740-5953>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xin X., Yu G., Chen Z., Wu K., Dong X., Zhu Z.* Effect of polymer degradation on polymer flooding in heterogeneous reservoirs // *Polymers*. 2018. V. 10. № 8. P. 857/1–857/25. <https://doi.org/10.3390/polym10080857>
2. *Usman L.* Potensi pengembangan eor untuk peningkatan produksi minyak Indonesia // *Publikasi. Minyak. Gas. Bumi*. 2011. V. 45. P. 91–102.
3. *Abidin A.Z., Puspasari T., Nugroho W.A.* Polymers for enhanced oil recovery technology // *Procedia Chem*. 2012. V. 4. P. 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.002>
4. *Romero-Zeron L.* Advances in enhanced oil recovery. In: Introduction to enhanced oil recovery (EOR) process and bioremediation of oil contaminants sites, Romero-Zeron L., Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012. P. 1–44. ISBN 978-953-51-0629-6. <https://doi.org/10.5772/45947>
5. *Wang D., Han P., Shao Z., Hou W., Seright R.S.* Sweep-improvement options for the Daqing oil field // *SPE Res. Eval. Eng*. 2008. V. 11. № 1. P. 18–26. <https://doi.org/10.2118/99441-PA>
6. *Pope G.A.* Recent developments and remaining challenges of enhanced oil recovery // *J. Pet. Technol*. 2011. V. 63. P. 65–68. <https://doi.org/10.2118/0711-0065-JPT>
7. *Bahadori A.* Fundamentals of enhanced oil and gas recovery from conventional and unconventional reservoirs. Elsevier Inc. 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04615-6>
8. *Fink J.K.* Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. Elsevier Inc. 2012. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-61871-7>
9. *Seright R.S., Campbell A.R., Mozley P.S., Han P.* Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations // *SPE J*. 2010. V. 15. P. 341–348. <https://doi.org/10.2118/121460-PA>
10. *Bhat G., Kandagor V.* Synthetic polymer fibers and their processing requirements. In: Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers, 1st ed., Zhang D., Ed.; Woodhead Publishing Limited. 2014. P. 3–30. ISBN 978-0-85709-499-5. <https://doi.org/10.1533/9780857099174.1.3>
11. *Sheng J.J.* Polymer Flooding. In: Modern chemical enhanced oil recovery, 1st ed., Sheng J.J., Ed.; Elsevier Inc. 2011. P. 101–206. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20241-8>
12. *Gao C.* Application of a novel biopolymer to enhance oil recovery // *J. Pet. Explor. Prod. Technol*. 2016. V. 6. P. 749–753. <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0213-7>
13. *Druetta P., Raffa P., Piccioni F.* Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design // *Appl. Energy*. 2019. V. 252. P. 113480. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113480>
14. *Millemann R.E., Haynes R.J., Boggs T.A., Hildebrand S.G.* Enhanced oil recovery: environmental issues and state regulatory programs // *Environ. Int*. 1982. V. 7. P. 165–177. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(82\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0160-4120(82)90103-9)
15. *Gbadamosi A.O., Junin R., Manan M.A., Agi A., Yusuff A.S.* An overview of chemical enhanced oil recovery: Recent advances and prospects // *Int. Nano Lett*. 2019. V. 9. P. 171–202. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>
16. *Hosseini S.J., Foroozesh J.* Experimental study of polymer injection enhanced oil recovery in homogeneous and heterogeneous porous media using glass-type micromodels // *J. Pet. Explor. Prod. Technol*. 2019. V. 9. P. 627–637. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0492-x>
17. *Thomas A.* Polymer flooding. In: Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR). A practical overview, L. Romero-Zeron, Ed., IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/64623>
18. *Firozjahi A.M., Saghafi H.R.* Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation // *Petroleum*. 2020. V. 6. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.003>
19. *Gao C.H.* Experiences of polymer flooding projects at Shengli oilfield. SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia. Muscat. Oman. SPE. 2014. P. 13. <https://doi.org/10.2118/169652-MS>
20. *Yang D., Wang J., Jing L., Feng Q., Ma X.* Case study of alkali-polymer flooding with treated produced water. SPE EOR Conf. at Oil & Gas West Asia. Muscat. Oman. SPE. 2010. P. 6. <https://doi.org/10.2118/129554-MS>
21. *Maya G., Jimenez R., Castro R., Mantilla J., Vargas J., Cardenas F., Fernandez F., Quintero H., Zaitoun A., Manrique E., Romero J.* Design and implementation of the first polymer flooding project in Colombia: Yarigui-Cantagallo field, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conf. Quito. Ecuador. SPE. 2015. P. 13. <https://doi.org/10.2118/177245-MS>
22. *Dass C., Jain M.A., Dhawan A.K., Misra T.R.* Monitoring of polymer flooding project at Sanand field of India. SPE Indian Oil and Gas Technical Conf. and Ex-

- hibition. Mumbai. India. SPE. 2008. P. 9. <https://doi.org/10.2118/113552-MS>
23. *Morel D.C., Zaugg E., Jouenne S., Danquigny J.A., Cordelier P.R.* Dalia/Camelia polymer injection in deep offshore field angola learnings and in situ polymer sampling results. SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conf. Kuala Lumpur. Malaysia. SPE. 2015. P. 18. <https://doi.org/10.2118/174699-MS>
 24. *Hryc A., Hochenfellner F., Paponi H., Puliti R., Gerlero T.* Design and execution of a polymer injection pilot in Argentina. SPE Annual Technical Conf. and Exhibition, New Orleans. Louisiana. USA. SPE. 2013. P. 15. <https://doi.org/10.2118/166078-MS>
 25. *Zhou W., Zhang J., Han M., Xiang W.T., Feng G.Z., Jiang W.* Application of hydrophobically associating water-soluble polymer for polymer flooding in china offshore heavy oilfield. Int. Petrol. Technol. Conf. Dubai. U.A.E. IPTC. 2007. P. 5. <https://doi.org/10.2523/IPTC-11635-MS>
 26. *Juri J.E., Ruiz A.M., Pedersen G., Pagliero P., Blanco H., Eguia V., Vazquez P., Bernhardt C., Schein F., Villarreal G., Tosi A., Serrano V.* Grimbeek2: First successful application polymer flooding in multilayer reservoir at YPF. interpretation of polymer flooding response, SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conf., Buenos Aires, Argentina, SPE, 2017, P. 1–18. <https://doi.org/10.2118/185487-MS>
 27. *Wassmuth F.R., Arnold W., Green K., Cameron N.* Polymer flood application to improve heavy oil recovery at East Bodo // J. Can. Pet. Technol. 2007. V. 48. № 2. P. 55–61. <https://doi.org/10.2118/09-02-55>
 28. *Rostami A., Kalantari-Meybodi M., Karimi M., Tatar A., Mohammadi A.H.* Efficient estimation of hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) solution viscosity for enhanced oil recovery process by polymer flooding // Oil Gas. Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. P. 1–17. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018006>
 29. *Ghoumrassi-Barr S., Aliouche D.* Characterisation and rheological study of xanthan polymer for enhanced oil recovery (EOR) application. Offshore Mediterranean Conf. and Exhibition. Ravenna. Italy. OMC. 2015. P. 1–16.
 30. *Choi B.I., Jeong M.S., Lee K.S.* Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.006>
 31. *Unsal E., ten Berge A.B.G.M., Wever D.A.Z.* Low salinity polymer flooding: Lower polymer retention and improved injectivity // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 163. P. 671–682. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.069>
 32. *Sorbie K.S.* Polymer-improved oil recovery. Springer: Dordrecht. 1991. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3044-8>
 33. *Wei B.* Advances in Polymer Flooding. In: Viscoelastic and Viscoplastic Materials. El-Amin. M.F. Ed. IntechOpen. 2016. <https://doi.org/10.5772/64069>
 34. *Rashidi M., Blokhuis A.M., Skauge A.* Viscosity study of salt tolerant polymers // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 1551–1557. <https://doi.org/10.1002/app.32011>
 35. *Quadri S.M., Jiran L., Shoaib M., Hashmet M.R., Al Sumaiti A.M., Alhassan S.M.* Application of biopolymer to improve oil recovery in high temperature high salinity carbonate reservoirs. Abu Dhabi Int. Petrol. Exhibition and Conf. Abu Dhabi. UAE. SPE. 2015. P. 1–14. <https://doi.org/10.2118/177915-MS>
 36. *Wang Y.P., Luo J.H., Bu R.Y., Wang P.M., Liu Y.Z.* Field test of KYPAM, a comb-shaped and salinity-resistant polymer // Chem. Ind. Eng. Prog. 2003. № 5. P. 509–511. ISSN: 1000-6613
 37. *Zhu, Y., Luo, W., Jian, G., Wang, C., Hou, Q., Niu, J.,* Development and performance of water soluble salt-resistant polymers for chemical flooding // Adv. Mater. Res. 2012. V. 476–478. P. 227–235. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.227>
 38. *Kulkarni, V., Butte, K., and Rathod, S.,* Natural polymers – A comprehensive review // Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci. 2012. V. 3. P. 1597–1613.
 39. *Rendon-Villalobos R., Ortiz-Sanchez A., Tovar-Sanchez E., Flores-Huicochea E.* The role of biopolymers in obtaining environmentally friendly materials. In: Composites from Renewable and Sustainable Materials. Poletto M. Ed. IntechOpen. 2016. <https://doi.org/10.5772/65265>
 40. *Pang A.L., Arsad A., Ahmadipour M., Ismail H., Abu Bakar A.* Effect of soil burial on silane treated and untreated kenaf fiber filled linear low-density polyethylene/polyvinyl alcohol composites // BioRes. 2020. V. 15. № 4. P. 8648–8661. <https://doi.org/10.15376/biores.15.4.8648-8661>
 41. *Temizel C., Putra D., Peksaglam Z., Susuz O., Balaji K., Suhag A., Ranjith R., Zhang M.* SPE Eastern Regional Meeting. Canton. Ohio. USA. Production optimization under injection of biopolymer, synthetic polymer and gels in a heterogeneous reservoir. SPE. 2016. P. 58.
 42. *Jouenne S.* Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 195. P. 107545–107559. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545>
 43. *Leonhardt B., Ernst B., Reimann S., Steigerwald A., Lehr F.* Field testing the polysaccharide schizophyllan: Results of the first year, SPE Improved Oil Recovery Symp. Proc. Tulsa. Oklahoma. USA. SPE. 2014. P. 1–16. <https://doi.org/10.2118/169032-MS>

44. Mukherjee S., Garrido G.I., Prasad D., Behr A., Reimann S., Ernst B. Injectivity, propagation and retention of biopolymer schizophyllan in porous media, SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia. Muscat. Oman. *SPE*. 2018. P. 1–18. <https://doi.org/10.2118/190454-MS>
45. Al-Saleh M.A., Yussuf A.A., Jumaa M.A., Hammoud A., Al-Shammari T. Biopolymer solution evaluation methodology: Thermal and mechanical assessment for enhanced oil recovery with high salinity brines // *Processes*. 2019. V. 7. P. 339–351. <https://doi.org/10.3390/pr7060339>
46. Han M., Xiang W., Zhang J., Jiang W., Sun F. Application of EOR technology by means of polymer flooding in Bohai oil fields. Int. Oil and Gas Conf. and Exhibition. Beijing. China. *SPE*. 2006. P. 1–6. <https://doi.org/10.2118/104432-MS>
47. El-Sayed A.H. The effect of horizontal well orientation on secondary biopolymer flooding of Safaniya crude oil // *J. Can. Pet. Technol.* 1996. V. 35. № 9. P. 53–59. <https://doi.org/10.2118/96-09-03>
48. Littmann W., Kleinitz W., Christensen B.E., Stokke B.T. Late results of a polymer pilot test. Performance, simulation adsorption, and xanthan stability in the reservoir, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symp. Tulsa. Oklahoma. USA. *SPE*. 1992, P. 177–188. <https://doi.org/10.2118/24120-MS>
49. Xia S.X., Zhang L.B., Davletshin A., Li Z.R., You J.H., Tan S.Y. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1860–1895. <https://doi.org/10.3390/polym12091860>
50. Surdia N.M. Potensi bahan alam sebagai bahan baku polimer. Prosiding Simposium Nasional Polimer V. Bandung. Indonesia. 2005. P. 1–9. ISSN: 1410-8720
51. Diez-Pascual A.M. Synthesis and applications of biopolymer composites // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 9. P. 2321. <https://doi.org/10.3390/ijms20092321>
52. Pu W., Shen C., Wei B., Yang Y., Li Y. A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 61. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.034>
53. Chen H.Z. Chapter 3 – Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. In: *Lignocellulose Biorefinery Engineering*. Chen. H.Z. Eds., Woodhead Publishing. 2015, P. 37–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X>
54. Kamal N. Pengaruh bahan aditif CMC (Carboxyl Methyl Cellulose) terhadap beberapa parameter pada larutan sukrosa // *J. Teknol. Fakultas Teknik – Universitas Pankuan*. 2010. V. 1. № 17. P. 78–84. ISSN 1411–5972
55. Esmaeilirad N., Terry C., Kennedy H., Prior A., Carlson K. Recycling fracturing flowback water for use in hydraulic fracturing: Influence of organic matter on stability of carboxyl-methyl-cellulose-based fracturing fluids // *SPE J.* 2016. V. 21. P. 1358–1369. <https://doi.org/10.1016/10.2118/179723-PA>
56. Thomas D.C. Thermal stability of starch-and carboxymethyl cellulose-based polymers used in drilling fluids // *SPE J.* 1982. V. 22. P. 171–180. <https://doi.org/10.2118/8463-PA>
57. Kjoniksen A.L., Beheshti N., Kotlar H.K., Zhu K., Nystrom B. Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery applications // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 959–967. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.028>
58. Benabid F.Z., Zouai F. Natural polymers: cellulose, chitin, chitosan, gelatin, starch, carrageenan, xylan and dextran // *Algerian J. Nat. Prod.* 2016. V. 4. P. 348–357. <https://doi.org/10.5281/zenodo.199036>
59. Rosalam S., England R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp. // *Enzyme Microb. Technol.* 2006. V. 39. P. 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.019>
60. Alquraishi A.A., Alsewailem F.D. Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 88. P. 859–863. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.022>
61. Reinoso D., Martin-Alfonso M.J., Luckham P.F., Martinez-Boza F.J. Rheological characterisation of xanthan gum in brine solutions at high temperature // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 203. P. 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.034>
62. Palaniraj A., Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* // *J. Food Eng.* 2011. V. 106. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.035>
63. Byong H.L. *Fundamentals of food biotechnology*. VCH-Wiley. 1996. ISBN-10: 1560816945
64. Jang H.Y., Zhang K., Chon B.H., Choi H.J. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 741–745. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.005>
65. Jung J.C., Zhang K., Chon B.H., Choi H.J. Rheology and polymer flooding characteristics of partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced heavy oil recovery // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. P. 4833–4839. <https://doi.org/10.1002/app.38070>
66. Quy N.M., Ranjith P.G., Choi S.K., Giao P.H., Jasinge D. Analytical assessment of horizontal well efficiency with reference to improved oil recovery of the South-East Dragon oil field southern offshore of Vietnam // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2009. V. 66. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2008.12.020>
67. Garcia-Ochoa F., Santos V.E., Casas J.A., Gomez E. Xanthan gum: production, recovery, and properties //

- Biotechnol. Adv. 2000. V. 18. P. 549–579. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(00\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(00)00050-1)
68. *Jacob J., Gopi S.* Chapter 3 – Isolation and physico-chemical characterization of biopolymers. In: *Biopolymers and their industrial applications biopolymers and their industrial applications. From plant, animal, and marine sources, to functional products*, 1st ed., Thomas S., Gopi S., Amalraj A. Eds. Elsevier. 2021. P. 45–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00003-1>
69. *Aly A.A., El-bisi K.* Chapter 11 – Grafting of polysaccharides: Recent advances. In: *Biopolymer Grafting. Synthesis and Properties*. 1st ed. Thakur V.K. Ed. Elsevier. 2018. P. 469–519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48104-5.00011-1>
70. *Joye I.J.* Starch. In: *Encyclopedia of Food Chemistry (Reference module in food science)*, 1st ed. Varelis P., Melton, L., Shahidi F. Eds. Elsevier. 2019. P. 256–264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21586-2>
71. *Shrestha A.K., Halley P.J.* Chapter 5 – Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: state of art and perspectives. In: *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*. 1st ed. Halley. P.J., Averous. L.R. Eds. Elsevier. 2014. P. 105–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1>
72. *Ayoola A.A., Sanni S.E., Ojo T., Omonigbeyin O., Ajayi A.A., Olawole O.C., Ajayi O.M.* Production of a novel bio-polymer for enhanced oil recovery and modelling the polymer viscosity using artificial neural network (ANN) // *Int. J. Mech. Eng.* 2018. V. 9. P. 563–574. https://iaeme.com/Home/article_id/IJMET_09_12_059
73. *Agi A., Junin R., Gbadamosi A., Abbas A., Azli N.B., Oseh J.* Influence of nanoprecipitation on crystalline starch nanoparticle formed by ultrasonic assisted weak acid hydrolysis of cassava starch and the rheology of their solutions // *Chem. Eng. Process.* 2019. V. 142. P. 107556–107572. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107556>
74. *Sveistrup M., Mastrigt F.V., Norrman J., Picchioni F., Paso K.* Viability of biopolymers for enhanced oil recovery // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2016. V. 37. P. 1160–1169. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1088450>