

УДК 541.132/.132.4:541.49:542.9:54.01:541.6; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-4.12>
<https://orcid.org/0000-0001-5998-8453>
<https://orcid.org/0000-0001-6396-9079>
<https://orcid.org/0000-0002-5058-5305>

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Р.Г. КОНДАУРОВ¹,
доктор философии (PhD),
ассоциированный
профессор,
r-kondaurov@mail.ru



Е.А. МЕЛЬНИКОВ¹,
доктор философии (PhD),
ассоциированный
профессор,
sebas273@mail.ru



Л.Э. АГИБАЕВА²,
доктор философии (PhD),
старший преподаватель
laura.agibayeva@mail.ru

¹МЕЖДУНАРОДНЫЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
Республика Казахстан, Алматы, просп. Аль-Фараби, 93Г/5

²КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ,
Республика Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

В работе рассмотрены особенности применения полимерных материалов в нефтяной промышленности. Исследования по синтезу полимеров и их соответствующей характеристике направлены на разработку принципиально новых молекул с контролируемой структурой для различных применений, преследующих следующие цели: повысить эффективность работы; снизить затраты; изучить механизмы действия молекул, которые смогут помочь в разработке новых технологий в ближайшем будущем. Оценка физико-химических свойств макромолекул в растворе во многих случаях позволяет установить необходимые корреляции между его свойствами и характеристиками в конкретном применении. Это также дает представление о механизмах, присущих производственной системе, например, как в случае стабилизации асфальтенов. Целью работы является применение знаний в области науки о полимерах в нефтяной промышленности, сосредоточив внимание на следующих моментах: загустение, ингибирование набухания глины, образование фильтрационной корки, снижение сопротивления, дивергенция, модификация кристаллов воска, стабилизация асфальтенов, эмульгирование, деэмульгирование и очистка твердых систем, загрязненных нефтью, среди прочего.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нефтяная промышленность, макромолекулярные соединения, новые области применения полимеров.

МАКРОМОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ МҰНАЙ ӨНЕРКӘСІПІНДЕ ҚОЛДАНУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Р.Г. КОНДАУРОВ¹, философия ғылымдарының докторы (PhD), қауымдастарылған профессор, r-kondaurov@mail.ru

Е.А. МЕЛЬНИКОВ¹, философия ғылымдарының докторы (PhD), қауымдастарылған профессор, sebas273@mail.ru

Л.Э. АГИБАЕВА², философия ғылымдарының докторы (PhD), аға оқытушы, laura.agibayeva@mail.ru

¹ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ИНЖЕНЕРЛІК-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ,
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 93Г/5

²ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ,
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71

Жұмыста мұнай өнеркәсібінде полимерлі материалдарды қолдану ерекшеліктері қарастырылған. Полимерлердің синтезі және олардың сәйкес сипаттамасы бойынша зерттеулер келесі мақсаттары бар әртүрлі қолданбалар үшін басқарылатын құрылымы бар принципті жаңа молекулаларды жасауға бағытталған: пайдалану тиімділігін арттыру; шығындарды азайту; жақын болашақта жаңа технологияларды дамытуға көмектесетін молекулалардың әсер ету механизмдерін зерттеу. Ерітіндідегі макромолекулалардың физика-химиялық қасиеттерін бағалау көптеген жағдайларда оның қасиеттері мен сипаттамалары арасында белгілі бір қолданудағы қажетті корреляцияны орнатуға мүмкіндік береді. Ол сондай-ақ өндіріс жүйесіне тән механизмдер туралы түсінік береді, мысалы, асфальтенді тұрақтандыру жағдайында. Жұмыстың мақсаты: қоюландыру, саздың ісінуін тежеу, сүзгі тортының түзілуі, кедергіні азайту, дивергенция, балауыз кристалының модификациясы, асфальтенді тұрақтандыру, эмульгирлеу, демульгациялау сияқты мәселелерге назар аударатын отырып, мұнай өнеркәсібінде полимертану білімін қолдану. мұнаймен ластанған қатты жүйелерді тазалау және т.б.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: мұнай өнеркәсібі, макромолекулалық қосылыстар, полимерлердің жаңа қолданылуы.

FEATURES OF THE APPLICATION OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS IN THE OIL INDUSTRY

R.G. KONDAUROV¹, doctor of philosophy (PhD), associate professor, r-kondaurov@mail.ru

E.A. MELNIKOV¹, doctor of philosophy (PhD), associate professor, sebas273@mail.ru

L.E. AGIBAYEVA², doctor of philosophy (PhD), senior teacher, laura.agibayeva@mail.ru

¹INTERNATIONAL ENGINEERING-TECHNOLOGICAL UNIVERSITY,
Republic of Kazakhstan, 050040, Almaty, 93G/5, Al-Farabi Ave

²AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY,
Republic of Kazakhstan, 050040, Almaty, 71, Al-Farabi Ave

The paper discusses the features of the use of polymer materials in the oil industry. Research on polymer synthesis and their corresponding characterization is aimed at developing fundamentally new molecules with controlled structure for various applications with the following goals: increasing operational efficiency; reduce costs; study the mechanisms of action of molecules that can help in the development of new technologies in the near future. Assessing the physicochemical properties of macromolecules in a solution in many cases allows us to establish the necessary correlations

between its properties and characteristics in a specific application. It also provides insight into the mechanisms inherent in the production system, such as in the case of asphaltene stabilization. The purpose of the work is to apply the knowledge of polymer science to the petroleum industry, focusing on the following points: thickening, clay swelling inhibition, filter cake formation, drag reduction, divergence, wax crystal modification, asphaltene stabilization, emulsification, demulsification, and cleaning of oil-contaminated solid systems, among others.

KEY WORDS: oil industry, macromolecular compounds, new applications of polymers.

Введение. Нефтяная промышленность состоит из различных сегментов добычи и переработки, от разведки нефти до производства нефтехимической продукции. Одна из областей нефтехимического сектора включает производство мономеров и полимеров, которые находят применение в самых разных секторах, включая саму нефтяную промышленность, которая потребляет широкий спектр олигомерных/полимерных продуктов. Полимерные материалы, используемые в нефтяной промышленности, можно разделить на две большие группы:

- 1) полимеры в твердом состоянии, такие как конструкционные материалы;
- 2) полимеры в растворе, используемые в качестве компонентов жидкостей или составов присадок.

К инженерным материалам относятся полимерные материалы, классифицируемые как пластмассы, волокна и эластомеры в целом, предназначенные, среди прочего, для использования на морских платформах, при строительстве трубопроводов и плавучих сооружений. В растворе полимеры добавляются в жидкости или составы для изменения их свойств и используются во многих операциях по добыче нефти, таких как бурение, цементирование, заканчивание скважин, сама добыча и обработка нефти и воды. Различные полимеры, олигомеры и макромолекулы обычно подвергаются оценке на предмет их эффективности при выполнении определенных функций. Разработка полимерной добавки с определенными характеристиками, помимо испытаний на применение, обычно требует синтеза, определения эксплуатационных характеристик и оценки ее физико-химических свойств.

Наука о полимерах (а точнее говоря, синтез, определение характеристик и физико-химические свойства растворов) имеет широкое применение в нефтяной промышленности, где, как известно, полимеры широко применяются в качестве компонентов жидкостей или добавок для решения различных проблем, влияющих на добычу нефти и/или увеличения производственных затрат. Полимеры используются на всех этапах: от бурения до обработки нефти и воды.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является обобщение имеющихся знаний в области полимерной науки касательно эффективного применения полимеров в нефтяной промышленности.

Методы исследования. В статье применяются методы исследования, указанные в источниках [1-81], которые индексируются в базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты и их обсуждение. Важно отметить, что несмотря на то, что производство большинства полимеров является нефтехимическим процессом, широко используемым во всем мире [1-11], настоящая работа посвящена применению науки о полимерах к добыче нефти.

Подробно процесс добычи нефти может быть описан последовательным выполнением следующих операций:

- 1) Бурение;
- 2) Цементирование;
- 3) Завершение;
- 4) Производство;
 - 4.1 Дивергенция;
 - 4.2 Стимуляция скважин;
 - 4.3 Контроль образования отложений;
 - 4.4 Контроль образования гидратов;
 - 4.5 Добыча нефти;
- 5) Обработка нефти;
- 6) Обработка систем, загрязненных нефтью;
 - 6.1 Вода;
 - 6.2. Песок и прочее;
- 7) Дополнительные области применения;
- 8) Совместимость полимерных добавок.

1) Бурение. Бурение нефтяных скважин начинается только после анализа массивов информации, полученной в результате поисковых исследований на поисковом этапе, на основе геологии и геофизики. Бурение предполагает использование средств эрозии/разрушения горных пород и последующего удаления раздробленного материала по ходу бурения, а также стабилизации стенок скважины и герметизации скважины от проникновения нежелательных флюидов. Фрагменты породы непрерывно удаляются с помощью бурового раствора путем его закачивания в бурильную колонну и возвращения на поверхность через пространство между бурильной колонной и стенкой скважины [12-13]. Буровой раствор состоит в основном из смеси воды или другой основы, глины, химикатов и полимерных добавок. Его основные функции – выносить на поверхность обломки земли и горных пород, которые пробурены, поддерживать идеальное давление, чтобы стенки скважины не обрушились, поддерживать гидростатическую колонну, способную сдерживать подъем газа и нефти, смазывать и охладить буровое долото, а также уменьшить трение между бурильной колонной и стенкой скважины [14-15].

Различные полимеры, такие как частично гидролизированный полиакриламид (чгПАА), винилацетат-комалеиновый ангидрид (ВАМА), ксантановая камедь (КК) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), применяются при приготовлении буровых растворов в качестве загустителей, понизителей потерь на фильтрах, ингибиторов набухания глины, агентов, снижающие сопротивление, смазочных материалов и диспергаторов [16-17].

Явление снижения сопротивления в турбулентных потоках за счет присутствия определенных модификаторов потока является предметом многих исследований за последние несколько лет. Знание принципа действия модификаторов очень важно для их потенциального применения в промышленности. Например, снижение сопротивления до 50% можно получить за счет добавления всего лишь нескольких частей полимерных добавок на миллион (по весу), в частности, линейных полиме-

ров. с высокой молярной массой или низкой концентрацией клетчатки. При этом уменьшение сопротивления может проявляться в более низком коэффициенте трения, уменьшении перепада давления на единицу длины трубы или уменьшении энергии, необходимой для перекачивания жидкости или перемещения объекта через жидкость. При изучении водорастворимых полимеров, в которых содержатся боковые цепи, в качестве эффективных понизителей сопротивления было установлено, что введение трансплантатов улучшает эффективность снижения сопротивления, но ограничения по содержанию и длине цепи различаются по-разному в зависимости от гидрофобности боковой цепи [18-20].

Потери на фильтре – это количество жидкости, попадающей в скважину и поглощаемой ее стенками. Необходимость снижения потерь бурового раствора на фильтрах решается добавлением полимеров с высокой молярной массой, таких как прежелатинизированный крахмал либо использованием буровых растворов, содержащих афроны. Афроны представляют собой дисперсию газовых микропузырьков. После окончательного формирования они отличаются от пузырьков, образующихся в воздухе, поскольку они прочные и стабильные (отсутствует эффект слияния в более крупные пузырьки). Дисперсии афрона используются в буровых растворах для минимизации глубокого проникновения в истощенные высокопористые пески и одновременной стабилизации сланцев под давлением. Они состоят из двух основных элементов: газообразного ядра и тонкой жидкой многослойной защитной оболочки, поддерживаемой поверхностно-активными веществами и загустевшим слоем полимеров. При исследовании влияния состава на основные характеристики афронов в буровых растворах на водной и синтетической основе было отмечено снижение потерь на фильтре водных буровых растворов на основе афрона в присутствии системы полимер/ПАВ. При этом, жидкости, содержащие КК в своей основе, образуют относительно большее количество афронов, чем жидкости, содержащие чГПАА в качестве загущающего полимера. Использование сополимера полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) в качестве ПАВ способствует более эффективному снижению потерь на фильтрах как в буровых растворах на водной, так и на синтетической основе. Такое поведение коррелирует с получением афронов с более широким распределением пузырьков по размерам и тем, что сополимер имеет чередующуюся структуру гидрофильных и -фобных групп в полимерной цепи [21-22].

2) Цементирование. Когда бурение достигает определенной глубины, в скважину вводится стальная обсадная труба, начиная этап цементирования. Одним из наиболее важных факторов в этой операции является успешное вытеснение бурового раствора из затрубного пространства и надлежащая подготовка кольцевых поверхностей для принятия и сцепления с цементом. Первичное цементирование представляет собой процесс размещения цемента в затрубном пространстве между обсадной колонной и пластами, открытыми для ствола скважины, исключая буровой раствор. Для достижения этой цели необходимо обеспечить гидравлическое уплотнение между обсадной колонной и цементом, а также между цементом и пластами, одновременно предотвращая образование каналов для жидкости в цементной оболочке. Цемент обеспечивает механическую поддержку обсадной колонны и предотвращает обрушение трубопроводов из-за давления. Добавки изменяют поведение цементной

системы, в идеале обеспечивая успешное размещение цементного раствора между обсадной колонной и пластом и адекватную зональную изоляцию в течение всего срока службы скважины. Тип используемого раствора зависит от желаемой плотности, глубины пласта и его температуры. Потери на фильтре раствора являются критическим параметром, влияющим на время затвердевания цемента. Полимеры используются в качестве добавок для различных функций. Карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза (КМГЭЦ) используется для замедления затвердевания цемента; в качестве диспергаторов используют гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ) с низкой молярной массой и сульфированные полимеры; чгПАА, поливинилпирролидон (ПВП) и КМГЭЦ действуют как эффективные средства контроля потерь на фильтре в цементных растворах даже при высоких температурах [23-25].

3) **Завершение.** После цементирования скважины необходимо установить сообщение между скважиной и углеводородосодержащим пластом путем перфорации обсадной колонны и цемента (этап перфорации). Другие операции включают контроль добычи песка или воды, а также очистку скважин и закупорок перфорационных отверстий. Во время этих операций скважина заполняется жидкостью, совместимой с породой, называемой жидкостью заканчивания. Плотность этой жидкости должна быть отрегулирована так, чтобы обеспечить достаточное гидростатическое давление для предотвращения взрывов [26-28].

В различных операциях заканчивания скважин водорастворимые полимеры используются в качестве загустителей и/или для контроля потерь водных жидкостей на фильтрах. Наиболее распространенными являются ГЭЦ, КМЦ, гуаровая камедь и КК. Состав жидкости и условия, которым она подвергается, будут определять тип используемого полимера. Высокая соленость и/или присутствие солей кальция ухудшают производительность КМЦ, а в условиях высоких потерь на фильтре ГЭЦ не работает должным образом.

Добыча песка из нестабильных пластов может стать серьезной проблемой. Песок закупоривает скважину, снижает производительность, вызывает эрозию стенок скважины и внутренних поверхностей оборудования, создает пустоты за обсадной колонной, что может привести к обрушению пласта и потере скважины. Этот выход песка можно ограничить органическими полимерами, используя метод гравийной набивки. Способность гравийных набивок переносить частицы можно определить с помощью КК [29-31].

4) **Производство.** Поскольку нефть добывается скважинами очень малого диаметра (по сравнению с расширением пласта), необходимы благоприятные условия добычи, чтобы нефть перетекала из горных пород в скважину. К ним относятся физико-химические свойства нефти, пермопористые характеристики породы и термодинамические условия пласта, такие как температура и давление. Когда энергия, необходимая для производства, поступает из самого резервуара, ее называют первичной либо природной энергией. Добыча нефти с использованием естественного давления называется первичной добычей, даже если нефть после достижения добывающей скважины приходится поднимать на поверхность искусственным путем. Даже в тех случаях, когда пластовые условия изначально благоприятны для добычи, в течение срока службы скважины при падении давления и других необходимых вмешатель-

ствах проводятся некоторые операции по облегчению притока нефти к скважине. Технологии кислотной обработки и гидроразрыва пласта облегчают движение нефти внутри пористой среды породы и, следовательно, ее доступ к скважине. В этих двух методах используются жидкости, содержащие полимеры, чтобы обеспечить подходящие свойства и хорошую производительность. Также используется закачка воды или газа в пласт для восстановления давления. В частности, закачка воды, подвижность которой контролируется добавлением полимеров, через нагнетательные скважины является высокоэффективной, заставляя нефть двигаться к добывающей скважине. В течение срока службы добывающей скважины или нефтяного пласта выполняются различные операции с разными целями: от обеспечения добычи до консервации оборудования и повышения безопасности деятельности. В эту категорию операций входят, среди прочего, операции по ингибированию/контролю образования отложений (органических и неорганических), контролю образования гидратов и ингибированию коррозии [32-36].

Существование воды в породе и применение операций, включающих использование водной системы, связанной со сдвигом, вызванным потоком этих флюидов через пласт-пласт/скважину/технологические линии, и наличием амфифильных молекул, независимо от того, являются ли они составляющими нефти или добавляются в систему во время какого-либо вмешательства. Это означает, что извлеченная жидкость будет представлять собой эмульсию вода в нефти. Это означает, что нефть необходимо отделять от воды, поскольку последняя способствует коррозии нефтепроводов и оборудования, а также мешает переработке. Процессу разрушения этих эмульсий способствуют амфифильные химические вещества, в том числе олигомеры семейства полигликолей [37-38].

Добыча нефти методом закачки воды, которая в основном происходит на зрелых месторождениях, приводит к тому, что требуется большое количество воды. Пластовая вода имеет форму эмульсии нефть в воде. Данную воду необходимо обработать с целью удаления нефти, прежде чем ее можно будет использовать повторно либо сбрасывать в водоносные горизонты. Эта обработка может происходить посредством процессов флокуляции/флотации, адсорбции или комплексообразования. Во всех этих случаях использование полимерных материалов с совершенно разными характеристиками (из-за разных механизмов обработки) высокоэффективно [39].

Малоизученная тема, но имеющая большое экономическое значение, — это химическая совместимость различных присадок, совместно используемых в нефтяной промышленности. Они могут взаимодействовать, вызывая образование нежелательных отложений, а также снижать или повышать эффективность одной добавки в присутствии другой [40].

4.1 Дивергенция. Углеводородные резервуары часто содержат слои с различной проницаемостью из-за природных явлений или из-за проникновения флюидов. Таким образом, во время процедур, использующих закачку жидкостей в пористую среду, где задерживается нефть, например, процедур, включающих кислотную обработку, гидроразрыв пласта и ингибирование отложений, жидкости могут мигрировать преимущественно в наиболее проницаемые зоны, оставляя нетронутыми те, которые больше всего нуждаются в обработке. Перекрытие зон высокой проницае-

мости достигается путем применения жидкостей, содержащих добавки (отклоняющие агенты), что в конечном итоге заставляет обрабатываемую жидкость отходить в низкопроницаемые зоны [41-42].

В большинстве случаев применение метода дивергенции жидкости предполагает закачивание раствора полимера с псевдопластическим поведением в пласт. Немногие материалы можно использовать в типичных пластовых условиях (т.е. при широких колебаниях температуры, солености, pH и других условий). Используемые полимеры включают полиакриламиды с низкой молярной массой, природные полимеры, такие как КК и лигносульфонаты, а также специальные полимеры, разработанные для устойчивости к этим условиям. Также возможно использование вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе водных жидких систем, в основном смешанных ионных или амфотерных, таких как дигидроксиалкилглицинат, алкилбетаин, алкиламид-пропилбетаин и моно- или дипропионаты алкиламинов, производные из некоторых восков, жиров и масел для этой цели. ПАВ используют вместе с неорганическими солями, органическими кислотами и солями органических кислот или с комбинациями этих добавок. ПАВ, такие как аминопропионаты, обладают ожидаемым поведением, обеспечивая хорошую эффективность в качестве отклоняющих агентов, поддерживая желаемые реологические характеристики в условиях текущей температуры и pH пласта [43].

4.2 Стимуляция скважин. Стимуляция скважины – это комплекс мероприятий, направленных на повышение продуктивности или приемистости скважины. Наиболее распространенными методами являются кислотная обработка (химическая стимуляция) и методы разрыва пласта (кислотный разрыв и гидроразрыв пласта) [44-45].

Кислотная обработка пласта заключается в закачке кислоты под давлением, меньшим, чем градиент давления разрыва пласта, с целью его повреждения и повышения продуктивности скважины. В основном используется HCl, но для растворения глины или песка также применяются другие кислоты и смеси кислот (например смесь HCl и HF). Для минимизации побочных эффектов и повышения эффективности обработки используются различные химические добавки. В качестве загустителей можно использовать водорастворимые полимеры, такие как КК, сульфированный полиакриламид и КМЦ. Другие известные полимеры неизменно обладают низкой устойчивостью к сильнокислой среде, подвергаясь кислотному гидролизу во время перекачивания жидкости. При приготовлении загущающих жидкостей часто образуется пена. Этого можно избежать путем предварительного добавления пеногасителей на основе полигликоля. Одними из основных проблем, возникающих при стимуляции скважин, являются образование кислотно-нефтяных эмульсий и осаждение частиц асфальтенов в кислой среде. Это может закупорить поры резервуара. Чтобы свести к минимуму такие проблемы, в кислую жидкость обычно добавляют совместные поверхностно-активные вещества и растворители (например, этиленгликоль) [46].

Применение метода кислотного разрыва пласта (химико-механическое воздействие) предполагает закачивание раствора кислоты под давлением, превышающим градиент трещины горной породы, что приводит к разрыву под давлением. Обычно жидкость для предварительной промывки закачивается перед кислотой, чтобы

инициировать разрыв. Затем в пласт закачивают второй гелеобразный, аэрированный или эмульгированный кислотный раствор для распространения трещины. Этот кислотный раствор вступает в реакцию с породой, создавая каналы неправильной формы в берегах трещины, через которые углеводороды могут поступать в скважину, поскольку они остаются открытыми даже после закрытия трещины. В этот тип жидкости обычно добавляют макромолекулы (например, КМЦ и ГЭЦ) для увеличения ее вязкости [47].

Применение метода гидравлического разрыва пласта (механическая стимуляция) предполагает закачивание жидкости в породу под давлением, достаточным для того, чтобы вызвать ее разрыв за счет тяги, вызывая трещину, которая распространяется по мере закачивания жидкости. В жидкость гидроразрыва добавляется гранулированный материал (расклинивающий агент), чтобы сохранить трещину открытой при прекращении закачки жидкости, создавая постоянный канал для потока нефти в скважину. Подсчитано, что 40% нефтяных скважин в мире стимулируются гидравлической обработкой. На рынке доступны различные жидкости для гидроразрыва: жидкости на нефтяной основе, жидкости на спиртовой основе, эмульсии, пены и жидкости на водной основе. В настоящее время наиболее часто используются жидкости на водной основе вследствие более низкой стоимости и негорючести, что снижает риск несчастных случаев. Кроме того, их вязкость легче контролировать. Характеристики растворов на водной основе в отношении транспортировки расклинивающего агента, потери жидкости в пласт и увеличения размеров трещин значительно улучшаются за счет добавления полимера с высокой молярной массой, такого как гуаровая камедь, гидроксипропилгуар (ГПП), ГЭЦ, карбоксиметилгидроксипропилгуар (КМГПП) и КК [48].

4.3 Контроль образования отложений. Образование твердых отложений, ухудшающих или даже препятствующих добыче нефти, может происходить за счет органических соединений, таких как линейные парафины с относительно высокой молярной массой и асфальтены, или неорганических, таких как неорганические соли, нерастворимые в среде. Совместное использование несовместимых химических добавок также может привести к образованию нежелательных отложений шлама.

Органические отложения. Проблемы, связанные с кристаллизацией и отложением тяжелых органических фракций при добыче, транспортировке и хранении сырой нефти, могут нанести огромный ущерб нефтяной промышленности. Тяжелые органические фракции могут содержать воски, смолы, асфальтены и металлоорганические соединения, существующие в нефти в разных количествах, состояниях и формах. Проблемы, связанные с отложениями органических веществ, могут возникнуть на любом этапе процесса добычи нефти: от скважины до нефтеперерабатывающего завода [49].

Добыча нефти на глубоководных морских месторождениях представляет множество серьезных проблем, в том числе закупорку линий, по которым сырая нефть должна течь на поверхность, из-за отложений парафина (или воска). Это происходит при контакте нефти с холодными поверхностями (около 6°C). Двумя параметрами, обычно используемыми для оценки этого явления, являются температура появления парафина и температура застывания. С этого момента образовавшиеся

кристаллы воска растут и агломерируются, вызывая увеличение вязкости, затрудняя течение и вызывая отложение твердых частиц. По мере дальнейшего снижения температуры температура нефти может упасть ниже точки застывания и вообще перестать течь [50].

Один из наиболее часто используемых методов решения проблемы восковых отложений включает использование органических ингибиторов отложений (ОИО), которые обычно состоят из амфифильных полимерных материалов. Механизм действия этих полимеров возникает на этапе зарождения первых кристаллов парафина, провоцируя изменение кристаллов на следующем этапе. Симметричная и аполярная фракция молекулы ингибитора притягивает благодаря структурному сходству молекулы парафина, присутствующие в масле, в то время как асимметричная и полярная фракция ингибитора препятствует росту кристаллов парафина и, следовательно, образованию крупных агрегатов, подвержен осаждению. Следовательно, химические ингибиторы изменяют морфологию кристаллов парафина на этапе осаждения, а не предотвращают их непосредственное осаждение. К числу присадок, наиболее часто используемых для улучшения текучести парафинистых масел при низких температурах, относятся сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА), которые состоят из углеводородной цепи (аполярной) и полярных группировок. Асфальтены снижают температуру застывания, и этот эффект увеличивается с увеличением концентрации асфальтенов, указывая на то, что асфальтены взаимодействуют с парафинами, образуя частицы с другим профилем взаимодействия [51].

В нефтяной промышленности наблюдаются осаждения сульфата бария ($BaSO_4$), сульфата стронция ($SrSO_4$) и сульфата кальция ($CaSO_4$), а чаще карбоната кальция ($CaCO_3$) и фосфата кальция ($CaPO_4$). Проблемы минерального отложения на поверхностях оборудования можно решить с помощью непрерывного введения химических добавок, называемых ингибиторами отложений. Предотвращение образования отложений внутри скважины требует более сложных методов лечения, таких как использование ингибитора сжатия, то есть принудительное введение ингибитора в пласт. Коммерчески доступно большое количество составов ингибиторов отложений. Эти составы содержат синтетические полимеры, такие как полиакрилат натрия и поливинилсульфонат натрия, а также полифосфаты, фосфаты, органические фосфонаты и т.д. Эффективность добавки определяется тем, насколько она может задерживать выпадение осадков в заданный интервал времени [52].

4.4 Контроль образования гидратов. В нефтяной промышленности газообразные гидраты углеводородов могут блокировать трубопроводы, ухудшая добычу. Контроль за их образованием может оказаться дорогостоящим. Гидраты природного газа – белые кристаллические вещества с ячеистой структурой, образующиеся при взаимодействии водяного пара и газообразных углеводородов в присутствии свободной воды, в условиях высокого давления и низких температур.

Существует три категории методов контроля гидратов: сдвиг фазового баланса, термодинамическое ингибирование и кинетическое ингибирование. Глубоководные резервуары требуют использования кинетических ингибиторов или антиагломерантов, которые подавляют рост кристаллов, как предотвращая агломерацию зародышей, так и создавая множество центров кристаллизации, что приводит к

взвешенному состоянию гидратов, которые могут транспортироваться по трубам. Этими ингибиторами являются, среди прочего, полимеры поверхностно-активных веществ, такие как ПВП и акриловые полимеры [53].

4.5 Добыча нефти. Некоторые резервуары представляют собой малоэффективные природные механизмы, удерживающие большие количества углеводородов после того, как их природная энергия исчерпана. Такие резервуары являются хорошими кандидатами для использования дополнительных процессов добычи. Метод вторичной добычи, который включает традиционный процесс закачки жидкости, широко используется, хотя его потенциал ограничен. Третичная или повышенная нефтеотдача (ПНО) также использует закачку жидкостей, как и вторичная добыча, но вызывает изменения в физико-химической и/или термодинамической природе этих жидкостей и во взаимодействии между ними и пластом. В группу химических методов повышения нефтеотдачи входит закачка растворов полимеров, действие которых заключается в увеличении вязкости закачиваемой воды (фаза вытеснения) до приближения ее к вязкости нефти (фаза вытеснения) [54-55].

Хотя закачка полимерных растворов для увеличения нефтеотдачи существует уже давно (начиная с 1960-х годов), сегодня этот метод сталкивается с двумя проблемами на пути его более широкого использования: (1) необходимость разработки полимеров, более устойчивых к солености, чем те, которые доступны сегодня, т.е., с высоким эффектом загущения в соленой среде из-за использования морской воды в качестве закачиваемой жидкости на морских месторождениях и экологических норм, запрещающих использование пресной воды для этой цели, и (2) размеров впрыскиваемой пробки, которая представляет собой определенное количество раствора полимера с определенной концентрацией и объемом.

Основной характеристикой полимера, который будет использоваться в ПНО, является его растворимость в воде. Среди водорастворимых полимеров, которые в настоящее время используются в операциях повышения нефтеотдачи пластов на месторождениях, есть полисахариды и чгПАА. Последний используется в 90% полевых применений, поскольку биополимеры до сих пор недоступны по конкурентоспособным ценам. Использование полиакриламида расширилось до частично гидролизованной формы, поскольку можно поддерживать вязкость относительно высоких водных растворов, используя молекулы с более низкой молярной массой, чем у немодифицированного полиакриламида, что делает систему менее восприимчивой к разложению при сдвиге. Эта характеристика связана с расширением полимерного клубка (т.е. увеличением гидродинамического объема) вследствие отталкивания отрицательных зарядов, привносимых в молекулы в результате реакции гидролиза. Хотя чгПАА широко используется, его заряженная структура делает его чувствительным к присутствию солей, поэтому он непригоден для использования в водоемах с высокой соленостью. В этом отношении различные исследования сосредоточены на получении полимеров, устойчивых к сдвигу и способных сохранять вязкость на желаемом уровне даже в присутствии солей. К числу таких систем относятся неионогенные гидрофобно-связанные полимеры, которые придают жидкости высокую вязкость за счет агрегации молекул: при относительно высоких уровнях сдвига эти агрегаты распадаются, снижая вязкость жидкости, а при низ-

ких уровнях сдвига агрегаты возобновляются. образующие, восстанавливающие вязкость жидкости в пористой среде. Поскольку эти молекулы не имеют зарядов, они не теряют вязкость в присутствии солей. Напротив, из-за эффекта высаливания вязкость жидкости имеет тенденцию быть несколько выше. Эти полимеры могут быть введены как сополимеры полиакриламида в основную цепь с гидрофобными прививками [56-60].

Целью определения размеров полимерной пробки является определение достаточного количества для распространения по резервуару, тем самым выполняя свою техническую задачу по вытеснению нефти.

5) Обработка нефти. В процессе обезвоживания нефти использование деэмульгаторов имеет важное значение для объединения эмульсий, образующихся на месторождении. Все агенты, которые предотвращают или разрушают эмульсии, имеют некоторую тенденцию к адсорбции на границах раздела фаз, что позволяет вытеснять эмульгаторы, стабилизирующие эмульсию. Для этой цели доступно множество химических деэмульгаторов. Деэмульгаторы, используемые при первичной переработке нефти, в большинстве случаев представляют собой ПАВ на основе блок-сополимеров ПЭО/ППО с различным молярным соотношением ЭО/ПО [61-62].

Оценка растворимости водных растворов поверхностно-активных веществ ПЭО/ПФО очень важна, поскольку при повышении температуры в этих соединениях наблюдается разделение фаз. Температура, при которой происходит это фазовое разделение, известна как температура помутнения. Ниже температуры помутнения такие сополимеры могут оставаться в растворе не в виде унимеров, а в виде агрегатов, называемых мицеллами [63].

Физико-химические свойства блок-сополимеров зависят от соотношения ЭО/ПО, полярности, длины радикала и положения гидрофильных и гидрофобных сегментов вдоль молекулы. Соплимеры, в которых гидрофильные/гидрофобные сегменты расположены рядом, имеют более низкие значения ККМ, независимо от соотношения ЭО/ПО. Такое поведение можно объяснить легкостью молекулярной ассоциации, вызванной структурой сополимера, в которой гидрофильные/гидрофобные сегменты соседствуют. Чем выше соотношение ЭО/ПО в сополимерах, тем выше окислительная термостабильность монофункциональных блок-сополимеров ПЭО/ППО [64-65].

6) Обработка систем, загрязненных нефтью.

6.1 Вода. Пластовая вода содержит ряд органических и неорганических компонентов, которые необходимо удалить, прежде чем эту воду можно будет повторно закачивать в скважину или сбрасывать в океан без негативного воздействия на окружающую среду. Органические соединения можно разделить на четыре группы: алифатические, ароматические, полярные соединения и органические кислоты. Алифатические соединения состоят из свободного масла с низкой растворимостью в воде. Ароматические соединения, такие как бензол, толуол, этилбензол, ксилол (БТЭК) и нафталин, относительно растворимы в воде. Эта среда также содержит полиароматические углеводороды (ПУ) с высокой молярной массой. Тяжелые металлы, такие как свинец, никель, хром, цинк, медь и серебро, также могут быть обнаружены в пластовой воде [66-67].

Существуют различные способы очистки извлекаемой нефтесодержащей воды. Их можно разделить на три типа: первичная сепарация, при которой используются гидроциклоны, промывочные баки и устройства для дегазации; вторичная сепарация с использованием индуцированной газовой флотации (ИГФ) и химических добавок; и третичная сепарация, которое включает использование центрифуг, фильтров с активированным углем, мембранных фильтров и добавок для биоремедиации [68].

Процессы с использованием сополимеров для очистки воды можно разделить на три механизма: флокуляцию, адсорбцию и комплексобразование.

Флокуляция. Процесс отделения нефти от воды путем разрушения эмульсий масло/вода может осуществляться методом флокуляции, при котором широко применяются полимеры. Обычно рекомендуемыми продуктами являются катионные полиэлектролиты, но их использование в нефтяной промышленности ограничено. В настоящее время возрос интерес к изучению неионогенных полимеров, особенно водорастворимых амфифильных полимеров. Исследования в этой области были сосредоточены на синтезе и оценке свойств в растворе модифицированных полимеров, которые характеризуются преимущественно межфазной активностью [69].

Исследования коммерческих неионогенных полимеров на основе ПВС, ПЭО и сополимеров оксида этилена и пропиленоксида (ПЭО/ПФО), имеющих различную структуру и значения ГЛБ, показали, что растворы на основе ПВС в концентрации 5 мг/л способны обеспечить эффективность порядка 92%, в то время как линейные сополимеры на основе ПЭО/ППО достигли аналогичных показателей (87,7%) только при более высоких концентрациях (10 мг/л) [70].

Для добавок на основе ПЭО/ПФО молекула, имеющая наиболее сильный гидрофильный характер, имеет лучшие характеристики ввиду ее более высокой подвижности в дисперсионной среде. Для этих сополимеров химическая структура и ГЛБ были двумя факторами, наиболее сильно влиявшими на эффективность флокулянтов. Однако для добавок на основе гомополимеров (ПВС и ПЭО) эффективность добавки возрастает с увеличением молярной массы. Выбор добавки по структуре, составу, молекулярной массе и ГЛБ зависел от состава и концентрации обрабатываемой нефтесодержащей воды, при этом более низкое содержание нефти в воде требует более гидрофильных добавок. Агрегатный статус систем обычно оценивается на фотометрическом дисперсионном анализаторе (ФДА), который позволяет быстро и легко определять оптимальную дозировку каждого флокулянта в среде [70-71].

Адсорбция. Адсорбция – процесс, при котором молекулы растворенного вещества проходят через микрокристаллический или смолистый сорбент, оставаясь зафиксированными на этих участках за счет действия физических сил (физическая адсорбция) или химических связей (химическая адсорбция). Традиционно активированный уголь использовался для очистки питьевой воды и сточных вод. Хотя было ранее установлено, что активированный уголь является эффективным адсорбентом некоторых органических соединений, адсорбционная связь между функциональными группами на поверхности и некоторыми органическими соединениями настолько сильна, что процесс десорбции затруднен и неполен, что ограничивает его использование в некоторых случаях.

Макросетчатые полимерные смолы используются в качестве альтернативного адсорбента для удаления определенных органических соединений. Эти смолы могут (обратно) адсорбировать органические соединения из растворов или суспензий, сводя к минимуму сложность десорбции из-за типа связи, образующейся между органическими соединениями и поверхностью смолы.

В нефтяной промышленности полимерные материалы были испытаны в качестве наполнителей колонн, где эмульсии с общим содержанием масла и жиров (ОСМЖ) от 20 до 50 мг/л снижались до уровня от 5 до 20 мг/л после обработки примерно 100 объемами слоя. По химическому строению наилучшие результаты (эффективность очистки 84,8%) получены со смолами дивинилбензола, предварительно набухшими в этаноле. Приготовление колонок, наполненных двумя или более типами смол с разным гидрофильным характером, увеличило эффективность системы (89%), подтвердив, что разные составы смол в колонке удерживают разные вещества в добываемой воде. Использование органофильных материалов на основе глины в методах первичной и вторичной нефтеочистки показало высокую эффективность процесса очистки воды: в очищенных сточных водах обнаружено всего 0,1 мг/л. Также в настоящее время изучаются полимеры, включенные в органофильные глины, с целью получения материалов для очистки нефтесодержащих вод [72].

Комплексообразование. Основная проблема, связанная с присутствием тяжелых металлов в воде, добываемой нефтяной промышленностью, связана с их способностью к биоаккумуляции в пищевой цепи. Сложные полимер-ионные системы имеют важное применение в химии окружающей среды, например, при комплексообразовании ПВС с ионами Cu(II) из гидроксильных групп при уровнях pH выше 6. Удаление ионов Zn(II) из растворов возможно путем их комплексообразования с рядом сополимеров полиакриламида и акриловой кислоты, а также их гомополимеров на основе акриламида и акриловой кислоты. Обнаружено, что увеличение содержания акриловой кислоты в сополимере приводит к более сильному комплексообразующему взаимодействию с Zn(II), достигая степени эффективности 88,2% в случае гомополимера на основе акриловой кислоты. Эти результаты показывают, что кислотная группа сополимера взаимодействует с металлом сильнее, чем амидная группа. Исследования также показали, что увеличение концентрации комплексообразующего материала в загрязненном растворе помогает повысить эффективность обеззараживания раствора [73].

6.2. Песок и прочее. Поверхностный слой почвы может быть загрязнен органическими соединениями, особенно хлорированными растворителями, нефтью и ее производными, вследствие аварийных разливов и утечек из трубопроводов и резервуаров. В последние годы поверхностно-активные вещества используются для очистки почв и водоносных горизонтов, загрязненных углеводородами или другими производными нефти. Однако эти системы имеют тенденцию образовывать макроэмульсии и гели или жидкие кристаллы. Макроэмульсии термодинамически нестабильны и из-за относительно большого размера капель (от 0,1 до 10 мкм) склонны закупоривать поры при транспортировке в почве, ухудшая процесс очистки. В связи с этим, была оценена эффективность микроэмульсий как альтернативного процесса реабилитации территорий, загрязненных органическими соединениями, особенно

тяжелыми фракциями нефти. Микроэмульсии представляют собой прозрачные и термодинамически стабильные системы, содержащие порции масла и воды, стабилизированные амфифильными соединениями (ПАВ и ко-ПАВ). Основные факторы, ограничивающие применение этого метода в больших масштабах, связаны с токсичностью используемых продуктов, затратами и рекуперацией загрязняющих веществ. Микроэмульсии масла в воде можно приготовить с использованием неионного ПАВ и различных вспомогательных ПАВ, используя в качестве масляной фазы углеводородную смесь линейных, циклических и ароматических углеводородов. Эта органическая смесь обеспечивает солюбилизацию тяжелых фракций сырой нефти, таких как асфальтены и смолы, которые нерастворимы в обычных алифатических растворителях. Добавление гидротропов вызывает снижение минимального количества ПАВ и ко-ПАВ, необходимого для солюбилизации масляной фазы. Когда образцы песка, загрязненные остатками асфальтена, обрабатывались этими микроэмульсиями, наблюдалось, что масляная фракция включалась в органическую фазу дисперсии и что примеси были почти полностью удалены. Эти исследования расширяются с целью разработки альтернативных методов удаления нефти из почв, загрязненных органическими соединениями [74].

7) Дополнительные области применения. Другие добавки на основе полимеров, такие как ингибиторы коррозии и пеногасители, используются более чем на одной операции в нефтяной промышленности. Проблемы, связанные с коррозией, возникают на металлической поверхности резервуаров, труб и другого оборудования из-за агрессии жидкостей (нефть, содержащая воду и сероводород, углекислый газ, пластовая или морская вода). Применяются различные альтернативы борьбы с коррозией на нефтяных месторождениях, в том числе катодная защита, покрытия, ингибиторы коррозии и т.д. Многие исследования показали, что амины от первичных аминов до солей четвертичного аммония являются эффективными ингибиторами коррозии металлов. Однако было установлено, что полимерные соединения более эффективны в качестве ингибиторов коррозии. Среди них поверхностно-активные вещества семейства алифатических аминополиэфиров. Ингибирование объясняется адсорбцией молекул ПАВ на реакционноспособных центрах поверхности металла, предотвращая поступление агрессивных ионов на поверхность и/или транспорт продуктов реакции от поверхности [75-76].

На нефтяных месторождениях гравитационные сепараторы используются для удаления эмульгаторов, присутствующих на границе раздела фаз, и обеспечения коалесценции капель воды, связанных с перекачиваемой сырой нефтью. Хотя на производительность этих сепараторов влияет множество факторов, важнейшей проблемой является пенообразование, которое затрудняет механический контроль уровня жидкости, занимает слишком много места в сепараторах и снижает их емкость и эффективность. По этой причине добавляются пеногасители. Наиболее широко используемым полимером для контроля вспенивания сырой нефти в гравитационных сепараторах является силикон, обычно вместе с гидрофобными частицами. Однако другие исследования были проведены с полиэфирными силиконами, то есть силиконами с привитыми цепями ПЭО и ПФО для повышения эффективности и/или снижения затрат [77].

8) Совместимость полимерных добавок. Химические добавки используются для борьбы с различными эксплуатационными проблемами, такими как коррозия, накипь, пенообразование, образование эмульсий и т.д. Однако эффективность химических добавок, проверенных индивидуально в конкретных эксплуатационных испытаниях, может не быть воспроизведена, если они являются частью смеси присадок в добываемых жидкостях.

Синергетический эффект может возникнуть при использовании химических добавок в примесях в нефтяной промышленности. Такие эффекты могут увеличивать или уменьшать эффективность каждой добавки и/или вызывать образование нежелательных остатков. Знание такого рода эффектов позволяет:

1. Оптимизировать количество каждой добавляемой добавки;
2. Предотвратить ущерб;
3. Сократить утилизацию остатков.

На зрелых месторождениях обычной практикой является закачка морской воды и/или обратная закачка пластовой воды для вторичной добычи, что приводит к увеличению количества добавок, используемых в операциях по добыче нефти. Причина в том, что как закачиваемая вода, так и жидкости, получаемые с более высоким соотношением вода/нефть, требуют значительного количества присадок на производственной линии. В этом случае одновременно используются ингибиторы солеотложений, деэмульгаторы и флокулянты. Мало что известно о взаимодействии этих присадок, то есть о синергическом эффекте смесей химических присадок, используемых в нефтедобыче, главным образом в процессе разделения нефти и воды. Чтобы повысить эффективность сепарации, в жидкость перед подачей в сепараторы впрыскиваются химические добавки, такие как деэмульгаторы и пеногасители. Кроме того, ингибиторы коррозии применяют также для защиты металлических поверхностей труб и сосудов.

При изучении влияния взаимодействия деэмульгаторов, пеногасителей, ингибиторов коррозии и солеотложений на устойчивость эмульсий были проведены измерения межфазного натяжения, давления поверхностной пленки и стабильности эмульсии посредством обычных бутылочных испытаний с использованием синтетических эмульсий с керосином в качестве маслянистой фазы. Отрицательные синергетические эффекты наблюдались у смесей деэмульгаторов и ингибиторов коррозии, которые существенно повышают стабильность эмульсий. Напротив, комбинации пеногасителей и ингибиторов отложений мало влияли на стабильность этих эмульсий [78-79].

Оценено влияние полимерных основ на синергетические эффекты, возникающие при использовании некоторых добавок (деэмульгаторов, флокулянтов, ингибиторов солеотложений) в присадках в нефтяной промышленности. Используемые полимерные основы представляли собой блок-сополимер поли (этиленоксид-β-пропиленоксид) в качестве основы деэмульгатора, катионный полиакриламид в качестве основы флокулянта и поли(акрилат натрия) в качестве основы ингибитора отложений. После определения физических характеристик полимерных основ проведены специальные испытания эффективности с каждой добавкой в отдельности, а также с их бинарными и тройными смесями. В дополнение к этому были проведены гра-

виметрические тесты для оценки растворимости добавок, используя добываемую нефтесодержащую воду, чтобы проверить образование осадка.

Что касается образования остатков, а также конкретных характеристик каждой добавки, полимерные основы, по крайней мере частично, ответственны за синергетический эффект, демонстрируемый коммерческими добавками. Полимерная основа ответственна за положительный синергетический эффект, возникающий в присутствии флокулянта и/или ингибитора отложений, на эффективность деэмульгатора, а также за отрицательный синергетический эффект, возникающий из-за присутствия деэмульгатора и смесь деэмульгатора и флокулянта на эффективность ингибитора солеотложений. Кроме того, он также ответственен за более низкое образование остатков, наблюдаемое в смеси флокулянта и ингибитора отложений, что является положительным синергетическим эффектом [80-81].

Выводы. В настоящий момент полимеры являются неотъемлемой частью в нефтедобывающей промышленности. Макромолекулярные соединений широко применяются на всех этапах добычи нефти: бурение; цементирование; завершение; производство (дивергенция; стимуляция скважин; контроль образования отложений; контроль образования гидратов; добыча нефти); обработка нефти; обработка систем, загрязненных нефтью (вода; песок и прочее); дополнительные области применения; совместимость полимерных добавок. Во всех перечисленных областях производства нефти полимерные соединения показали высокую эффективность применения (не ниже 85%).

Применение полимеров в нефтедобывающей промышленности в настоящее время обусловлено принципами «зеленой химии» и необходимостью интенсификации промышленных предприятий для увеличения их экономической эффективности. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bratychak M., Brostow W., Grynshyn O., Shyshchak O. Synthesis and characterization of petroleum resins with epoxy groups // *Materials Research Innovations*. – 2003. – Vol. 7. – P. 167-171. <http://doi.org/10.1007/s10019-003-0243-5>
- 2 Galli P., Vecellio G. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – Vol. 42. – P. 396-415.
- 3 Dolinsky M.C.B., Lin W.O., Dias M.L. Ethylene polymerization with nickel complexes containing aminophosphine ligands // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 258. P. 267-274. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.040>
- 4 Marques M.F.V., Conte A. Propylene polymerization using combined syndio- and isospecific metallocene catalysts supported on silica/MAO // *Journal of applied polymer science*. – 2006. – Vol. 99. – P. 628-637. <https://doi.org/10.1002/app.22267>
- 5 Bratychak M., Brostow W., Pietkiewicz D., Topilnytskij P. Polyesters on the basis of petroleum resin and polyethylene glycols // *Chemistry & Chemical Technology*. 2007. – Vol. 1. – P. 155-160. <http://doi.org/10.23939/chcht01.03>
- 6 Bomfim J.A.S., Dias M.L., Filgueiras C.A.L., Peruch F., Deffieux A. The effect of polymerization temperature on the structure and properties of poly (1-hexene) and poly (1-decene) prepared with a Ni (II)-diimine catalyst // *Catalysis today*. – 2008. – Vol. 133. – P. 879-885. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.042>

- 7 Cao P.F., Mangadlao J.D., Advincula R.C. Stimuli-Responsive Polymers and their Potential Applications in Oil-Gas Industry // Polymer reviews. – 2015. – Vol. 55. – P. 706-733. <http://doi.org/10.1080/15583724.2015.1040553>
- 8 Cheraghian G. Thermal Resistance and Application of Nanoclay on Polymer Flooding in Heavy Oil Recovery // Petroleum science and technology. – 2015. – Vol. 33. – P. 1580-1586. <http://doi.org/10.1080/10916466.2015.1075036>
- 9 Oluyemi G.F. Petroleum Production: Polymers in. In encyclopedia of polymer applications. – 2019. – Vol. I-III. – P. 2041-2060. <http://doi.org/10.1201/9781351019422-140000495>
- 10 Storozhuk I.P., Orlov M.A., Bogachev V.V., Kalinnikov A.N. Pavlukovich N.G. Polymer protective coatings for pipes and pipe fittings in the oil and gas industry: historical aspects // Voprosy istorii. – 2021. – Vol. 12. – P. 143-150. <http://doi.org/10.31166/VoprosyIstorii202201Statyi06>
- 11 Malkin A.Y. Polymer Rheology in the Petroleum Industry // Polymer science series C. – 2021. – Vol. 63. – P. 144-160. <http://doi.org/10.1134/S1811238221020041>
- 12 Xu P., Tao Z.W., Liu X., Yan Z.H., Xu M.B. Damage-control technology of oil-based drilling fluid for Kuqa piedmont structure // Geosystem engineering. – 2018. – Vol. 21. – P. 1-11. <http://doi.org/10.1080/12269328.2017.1340194>
- 13 Behnam N., Hosseini M., Shahbazi S. A Criterion for Estimating the Minimum Drilling Mud Pressure to Prevent Shear Failure in Oil Wells // Geotechnical and geological engineering. – 2020. – Vol. 38. – P. 227-236. <http://doi.org/10.1007/s10706-019-01012-x>
- 14 Tripathi A.M., DuttaBaruah R., Subbiah S. Oil well drilling activities recognition using a hierarchical classifier // Journal of petroleum science and engineering. – 2021. – Vol. 196. – P. 107883. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107883>
- 15 Shen Z.Z., Zhang H., Yu X.Y., Wang M.W., Gao C.L., Li S., Zhang H.T. Experimental Optimization of high-temperature-resistant and low oil-water ratio high-density oil-based drilling fluid // Processes. – 2023. – Vol. 11. – P. 1129. <http://doi.org/10.3390/pr11041129>
- 16 Vargas-Vasquez S.M., Romero-Zeron L.B. A review of the partly hydrolyzed polyacrylamide Cr(III) acetate polymer gels // Petroleum science and technology. – 2008. – Vol. 26. – P. 481-498. <http://doi.org/10.1080/10916460701204594>
- 17 Firozjahi A.M., Zargar G., Kazemzadeh E. An investigation into polymer flooding in high temperature and high salinity oil reservoir using acrylamide based cationic co-polymer: experimental and numerical simulation // Journal of petroleum exploration and production technology. – 2019. – Vol. 9. – P. 1485-1494. <http://doi.org/10.1007/s13202-018-0557-x>
- 18 Pal R. Mechanism of turbulent drag reduction in emulsions and bubbly suspensions // Industrial & engineering chemistry research. – 2007. – Vol. 46. – P. 618-622. <http://doi.org/10.1021/ie061020y>
- 19 Omer A., Pal R. Pipeline Flow Behavior of Water-in-Oil Emulsions with and without a Polymeric Additive // Chemical engineering & technology. – 2010. – Vol. 33. – P. 983-992. <http://doi.org/10.1002/ceat.200900297>
- 20 Chen Y., Li C.J., Nechval A.M., Valeev A.R., Zhang Z. Mechanical degradation of polyalphaolefin in turbulent drag reduction flow in rheometer and pipeline // Chemical engineering research & design. – 2023. – Vol. 189. – P. 333-346. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.020>
- 21 Couto H.J.B., Massarani G., Biscaia E.C., Sant'Anna G.L. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams // Journal of hazardous materials. – 2009. – Vol. 164. – P. 1325-1334. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.129>
- 22 Cardoso J.J.F., Spinelli L.S., Monteiro V., Lomba R., Lucas E.F. Influence of polymer and surfactant on the aphanos characteristics: Evaluation of fluid invasion controlling

- // Express polymer letters. – 2010. – Vol. 4. – P. 474-479. <http://doi.org/10.31444/expresspolymlett.2010.60>
- 23 Bensted J., Smith J.R. Oilwell cements. Part 6. An historic perspective // Cement wapno beton. – 2008. – Vol. 13. – P. 124.
 - 24 Bensted J., Smith J.R. Oilwell cements. Part 7. Cements for slimhole wells // Cement wapno beton. – 2008. – Vol. 13. – P. 123.
 - 25 Hao Y. A Composite Cementing Material with High-Temperature and High-Pressure Resistance and Low Elasticity for in-Situ Heating of Oil Shale // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2016. – Vol. 52. – P. 103-110. <http://doi.org/10.1007/s10553-016-0679-0>
 - 26 Liu Q.W., Sun M., Fan Z.Z., Zhao W.Y. The evaluation and application effect of a completion fluid system in Daqing Oilfield // Environmental protection and resources exploitation. – 2013. – Vol. 807-809. – P. 2573-2577. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.807-809.2573>
 - 27 Alvarez J.O., Schechter D.S. Improving oil recovery in the Wolfcamp unconventional liquid reservoir using surfactants in completion fluids // Journal of petroleum science and engineering. – 2017. – Vol. 157. – P. 806-815. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.004>
 - 28 Huo J.H., Zhang X., Che Y.J., Yu B.S., Zhang J., Wang X.M., Liu W., Wu Z.S., Zhang R.Z. Preparation, characterization and application of environment-friendly high density and low damage solid free completion fluids for completing HTHP oil and gas wells // Geoenery science and engineering. – 2023. – Vol. 221. – P. 211351. <http://doi.org/10.1016/j.geoen.2022.211351>
 - 29 Yi X. Simulation of sand production in unconsolidated heavy oil reservoirs // Journal of Canadian petroleum technology. – 2002. – Vol. 41. – P. 11-13.
 - 30 Istchenko C.M., Gates I.D. Well/Wormhole Model of Cold Heavy-Oil Production With Sand // SPE journal. – 2014. – Vol. 19. – P. 260-269. <http://doi.org/10.2118/150633-PA>
 - 31 Deng F.C., Feng Y.C., Yan C.L., Lin H., Gong N., Wang J. Experimental investigation of factors affecting gravel pack efficiency for thermal recovery wells in Bohai Bay, China // Journal of petroleum science and engineering. – 2017. – Vol. 156. – P. 835-844. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.054>
 - 32 Mohr S.H., Evans G.M. Long term prediction of unconventional oil production // Energy policy. – 2010. – Vol. 38. – P. 265-276. <http://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.09.015>
 - 33 Abrams D.M., Wiener R.J. A model of peak production in oil fields // American journal of physics. – 2010. – Vol. 78. – P. 24-27. <http://doi.org/10.1119/1.3247984>
 - 34 Reynolds D.B. World oil production trend: Comparing Hubbert multi-cycle curves // Ecological economics. – 2014. – Vol. 98. – P. 62-71. <http://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2013.12.016>
 - 35 Wang Z.J., Xu Y.M., Suman B. Research status and development trend of ultrasonic oil production technique in China // Ultrasonics sonochemistry. – 2015. – Vol. 26. – P. 1-8. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.01.014>
 - 36 Liu H., Zheng L.C., Yang Q.H., Yu J.Q., Yue Q.F., Jia D.L., Wang Q.B. Development and prospect of separated zone oil production technology // Petroleum exploration and development. – 2020. – Vol. 47. – P. 1103-1116. [http://doi.org/10.1016/S1876-3804\(20\)60121-5](http://doi.org/10.1016/S1876-3804(20)60121-5)
 - 37 Mandal A., Samanta A., Bera A., Ojha K. Characterization of oil-water emulsion and its use in enhanced oil recovery // Industrial & engineering chemistry research. – 2010. – Vol. 49. – P. 12756-12761. <http://doi.org/10.1021/ie101589x>

- 38 Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A., Bakhtizin R.N. Khasanova G.I., Voloshin A.I., Sinyashin O.G., Dokichev V.A. Effect of oxyethylated isononylphenol (neonol) on viscosity characteristics of water-oil emulsions // *Petroleum science and technology*. – 2018. – Vol. 36. – P. 1389-1395. <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1482318>
- 39 Feng Z.X., Xu Y.N., Yue W.X., Adolffson K., Wu M.B. Recent progress in the use of graphene/polymer composites to remove oil contaminants from water // *Carbon*. – 2021. – Vol. 179. – P. 701.
40. Roy D., Hoque M., Ghosh P. Greener additives for lube oil: synthesis and evaluation of rice bran oil based copolymers as potential lube oil additives // *Journal of the Indian chemical society*. – 2020. – Vol. 97. – P. 2282-2286.
41. Liu Y.F., Fang X.D. Improvement of evaluation methods for deep fluid diverting agents // *Advances in metallurgical and mining engineering*. – 2012. – Vol. 402. – P. 666-670. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.402.666>
42. Zhao L.Q., Chen X., Zou H.L., Liu P.L., Liang C., Zhang N.L., Li N.Y., Luo Z.F., Du J. A review of diverting agents for reservoir stimulation // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2020. – Vol. 187. – 106734. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106734>
43. Lucas E.F., Mansur C.R.E., Spinelli L., Queiros Y.G.C. Polymer science applied to petroleum production // *Pure and applied chemistry*. – 2009. – Vol. 81. – P. 473-494. <http://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-07-21>
44. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2015. – Vol. 125. – P. 201-208. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.10.024>
- 45 Lei Q., Weng D.W., Xiong S.C., Liu H.B., Guan B.S., Deng Q., Yan X.M., Liang H.B., Ma Z.Y. Progress and development directions of shale oil reservoir stimulation technology of China National Petroleum Corporation // *Petroleum exploration and development*. – 2021. – Vol. 48. – P. 1198-1207. [http://doi.org/10.1016/S1876-3804\(21\)60102-7](http://doi.org/10.1016/S1876-3804(21)60102-7)
- 46 Kharisov R.Y., Folomeev A.E., Sharifullin A.R., Bulgakova G.T., Telin A.G. Integrated approach to acid treatment optimization in carbonate reservoirs // *Energy & fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 2621-2630. <http://doi.org/10.1021/ef201388p>
- 47 Zhao S., Sun Y.H., Wang H.R., Li Q., Guo W. Modeling and field-testing of fracturing fluid back-flow after acid fracturing in unconventional reservoirs // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2019. – Vol. 176. – P. 494-501. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.083>
- 48 Qu G.Z., Su J., Zhao M., Bai X.J., Yao C.J., Peng J. Optimizing Composition of fracturing fluids for energy storage hydraulic fracturing operations in tight oil reservoirs // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – 4292. <http://doi.org/10.3390/en15124292>
- 49 Alcazar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenrostro-Gonzalez E. Multifunctional evaluation of a new supramolecular complex in enhanced oil recovery, removal/control of organic damage, and heavy crude oil viscosity reduction // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2015. – Vol. 54. – P. 7766-7776. <http://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01308>
- 50 Adebisi F.M. Paraffin wax precipitation/deposition and mitigating measures in oil and gas industry: a review // *Petroleum science and technology*. – 2020. – Vol. 38. – P. 962-971. <http://doi.org/10.1080/10916466.2020.1804400>
- 51 Mandal A., Deka B., Mahto V., Nihalani M.C., Purohit S. Synthesis, characterization and evaluation of a novel asphaltene inhibitor to control organic solid deposition in petroleum formation // *Petroleum science and technology*. – 2019. – Vol. 37. – P. 780-786. <http://doi.org/10.1080/10916466.2019.1566250>

- 52 Bulchaev N.D., Khaladov A.S., Bulyukova F.Z., Dumler E.B. Forecasting salt deposit in the bottom zone of oil production wells // Proceedings of the Tula states university-sciences of earth. – 2020. – Vol. 3. – P. 220-230.
- 53 McKenzie A.J., Rasheed M.D., Morrissy S.A., Norris B.W.E. Johns M.L., May E.F., Aman Z.M. Exploiting natural oil surfactants to control hydrate aggregation // Energy & fuels. – 2020. – Vol. 36. – P. 9982-9989. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01417>
- 54 Hatzignatiou D.G., Giske N.H., Stavland A. Polymers and polymer-based gelants for improved oil recovery and water control in naturally fractured chalk formations // Chemical engineering science. – 2018. – Vol. 187. – P. 302-317. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.064>
- 55 Gbadamosi A.O., Junin R., Manan M.A., Yekeen N., Augustine A. Hybrid suspension of polymer and nanoparticles for enhanced oil recovery // Polymer bulletin. – 2019. – Vol. 76. – P. 6193-6230. <http://doi.org/10.1007/s00289-019-02713-2>
- 56 Samanta A., Ojha K., Mandal A. The characterization of natural surfactant and polymer and their use in enhanced recovery of oil // Petroleum science and technology. – 2011. – Vol. 29. – P. 765-777. <http://doi.org/10.1080/10916460903485819>
- 57 Lai N.J., Wu T., Ye Z.B., Zhang Y., Zhou N., Zeng F.H. Hybrid hyperbranched polymer based on modified nano-SiO₂ for enhanced oil recovery // Chemistry letters. – 2016. – Vol. 45. – P. 1189-1191. <http://doi.org/10.1246/cl.160554>
- 58 Scott A.J., Romero-Zeron L., Penlidis A. Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery // Processes. – 2020. – Vol. 8. – 361. <http://doi.org/10.3390/pr8030361>
- 59 Fadaïro A., Adeyemi G., Temitope O., Kegang L., Vamegh R., Enuice D., Temitope I., Ayoo J. Banana peel and mango kernel-based polymers and their suitability in enhanced oil recovery // Journal of petroleum exploration and production technology. – 2021. – Vol. 11. – P. 2027-2037. <http://doi.org/10.1007/s13202-021-01139-9>
- 60 Yu Q.N., Liu Y.K., Liang S., Tan S., Chen C.H., Sun Z., Yu Y. Performance of enlarging swept volume by Surface-active Polymer flooding for enhancing oil recovery // Energy sources part a-recovery utilization and environmental effects. – 2022. – Vol. 44. – P. 4939-4948. <http://doi.org/10.1080/15567036.2019.1656306>
- 61 Chen B., Chen H.T., Liang H.B., Ma Z.H. Research progress of aging oil dehydration treatment process // Desalination and water treatment. – 2021. – Vol. 219. – P. 1-10. <http://doi.org/10.5004/dwt.2021.26784>
- 62 Erenkov O.Y., Yavorskiy D.O., Yagubov E.Z. Prospective designs of crude oil desalination and dehydration apparatuses // Chemical and petroleum engineering. – 2022. – Vol. 58. – P. 470-472. <http://doi.org/10.1007/s10556-022-01116-x>
- 63 Kang W.L., Yin X., Yang H.B., Zhao Y.L., Huang Z.T., Hou X.Y., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P.X., Zhang X.F. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects. – 2018. – Vol. 545. – P. 197-204. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055>
- 64 Potapov A.V., Kolyakov S.F., Krashennnikov V.N., Syunyaev R.Z. Circular dichroism of crude oils: influence of micelle formation // Energy & fuels. – 2008. – Vol. 22. – P. 561-563. <http://doi.org/10.1021/ef070166m>
- 65 Rokosik E., Siger A., Rudzinska M., Siejak P., Dwiecki K. Formation of phospholipid association colloids in rapeseed oil and their effect on lipid autoxidation in the presence of sinapic and ferulic acid // European journal of lipid science and technology. – 2020. – Vol. 122. – 1900243. <http://doi.org/10.1002/ejlt.201900243>

- 66 Robinson D. Oil and gas: treatment and discharge of produced waters onshore // *Filtration & separation*. – 2013. – Vol. 50. – P. 40-46. [http://doi.org/10.1016/S0015-1882\(13\)70129-0](http://doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70129-0)
- 67 Peng B.L., Yao Z.L., Wang X.C., Crombeen M., Sweeney D.G., Tam K.C. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry // *Green energy & environment*. – 2020. – Vol. 5. – P. 37-49. <http://doi.org/10.1016/j.gee.2019.09.003>
- 68 Ebrahiem E.E., Noaman A.A., Mansour M.S., Almutairi M.M.S. Produced water treatment design methods in the gas plant: optimization and controlling // *Egyptian journal of chemistry*. – 2021. – Vol. 64. – P. 3597-3603. <http://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.56149.3205>
- 69 Kang W.L., Xu B., Wang Y.J., Shan X.H., Li Y., Liu Q.C. Study on stability and treatment of surfactant/polymer flooding waste water // *Petroleum science and technology*. – 2013. – Vol. 31. – P. 880-886. <http://doi.org/10.1080/10916466.2011.585358>
- 70 Fernandes R.S., Gonzalez G., Lucas E.F. Assessment of polymeric flocculants in oily water systems // *Colloid and Polymer Science*. – 2005. – Vol. 283. – P. 375-382. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1153-9>
- 71 Fernandes R.S., Gonzalez G., Lucas E.F. Evaluation of polymeric flocculants for oily water systems using a photometric dispersion analyzer // *Colloid and Polymer Science*. – 2004. – Vol. 283. – P. 219-224. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1134-z>
- 72 Yousef R., Qiblawey H., El-Naas M.H. Adsorption as a process for produced water treatment: a review // *Processes*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1657. <https://doi.org/10.3390/pr8121657>
- 73 Hashemi F., Hashemi H., Shahbazi M., Dehghani M., Hoseini M., Shafeie A. Reclamation of real oil refinery effluent as makeup water in cooling towers using ultrafiltration, ion exchange and multioxidant disinfectant // *Water resources and industry*. – 2023. – Vol. 23. – P. 100123. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100123>
- 74 Pramanik S. Review of biological processes in oil sands: a feasible solution for tailings water treatment // *Environmental reviews*. – 2016. – Vol. 24. – P. 274-284. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0088>
- 75 Oharriz O. Polymeric solutions for microbiologically influenced corrosion in the oil and gas industry // *Materials performance*. – 2016. – Vol. 55. – P. 42-45.
- 76 Eskandarzade M., Kalaki A., Shahrivar R. The application and limitations of corrosion management process // *Structural integrity and life-integritet i vek konstrukcija*. – 2018. – Vol. 18. – P. 159-162.
- 77 Ifejika V.E., Joel O.F., Aimikhe V.J. Characterization of selected plant seed oils as anti-foam agents in natural gas treatment units // *Biomass conversion and biorefinery*. – 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02278-z>
- 78 Spinelli L.S., Lucas E.F., Louvisse A.M.T. Residue development caused by the simultaneous use of chemical additives in the oil industry // *Petroleum science and technology*. – 2006. – Vol. 24. – P. 61-68. <https://doi.org/10.1081/LFT-200044411>
- 79 Ansari F., Shinde S.B., Paso K.G., Sjoblom J., Kumar L. Chemical additives as flow improvers for waxy crude oil and model oil: a critical review analyzing structure-efficacy relationships // *Energy & fuels*. – 2022. – Vol. 36. – P. 3372-3393. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03747>
- 80 Spinelli L.S., Louvisse A.M.T., Lucas E.F. Residue development caused by the simultaneous use of chemical additives in the oil industry // *Petroleum science and technology*. – 2006. – Vol. 24. – P. 61-68. <https://doi.org/10.1081/LFT-200044411>
- 81 Spinelli L.S., Aquino A.S., Pires R.V., Barboza E.M., Louvisse A.M.T., Lucas E.F. Influence of polymer bases on the synergistic effects obtained from mixtures of additives in the petroleum industry: Performance and residue formation // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2007. – Vol. 58. – P. 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.11.009>