

Water Soluble Polymers as Mobility Control Agents in Enhanced Oil Recovery (EOR): A Literature Review

Masoom Shaban¹, Ahmad Ramazani Saadatabadi^{1,2*},
Mohammad Mehdi Ahadian¹

1. Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST);

2. Chemical and Petroleum Engineering Department; \

Sharif University of Technology, Postal Code: 1458889694, Tehran, Iran

Received: 13 April 2016, Accepted: 19 October 2016

Abstract

Water soluble polymers as mobility control agents in the oil recovery process have attracted great attention in recent years. The use of polymers leads to an improved mobility in the oil reservoir by increasing the viscosity of the injected fluid (water) and by reducing the permeability through adsorption of the polymer chains on the surface of the rock which can improve sweep efficiency during enhanced oil recovery processes. Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is the most widely used polymer to date for polymer flooding in EOR. The limitations of HPAM include, among others, the low resistance toward the presence of salts. Salts will lead to a significant reduction of solution viscosity and even the precipitation upon interaction with divalent ions. In addition to HPMA, biopolymers such as xanthan gum have been used for EOR. The drawbacks of biopolymers originate from high cost, high susceptibility to biodegradation and potential for injectivity problems due to cellular debris remaining from the manufacturing process. To address these problems, hydrophobically modified polymers (HMPs) have been widely studied as flooding agents in EOR over the past two decades. In this review, some examples of synthetic polymers, biopolymers and especially HMPs for enhanced oil recovery applications are discussed along with their limitations.

Key Words

enhanced oil recovery,
polymer flooding,
water-soluble polymers,
hydrophobically modified polymers,
hydrolyzed polyacrylamide

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ramazani@sharif.edu

مروری بر پلیمرهای محلول در آب به عنوان عوامل کنترل تحرك در ازدیاد برداشت نفت

معصوم شعبان^۱، احمد رمضانی سعادت آبادی^{۲*}، محمد مهدی احدیان^۱

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، کدپستی: ۱۴۵۸۸۸۹۶۹۴

۱- پژوهشکده علوم و فناوری نانو؛ ۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت

دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۲۸

در سال‌های اخیر، پلیمرهای محلول در آب به عنوان عامل کنترل‌کننده تحرك در فرایند ازدیاد برداشت نفت مورد توجه بسیار ویژه قرار گرفته‌اند. در فرایند ازدیاد برداشت نفت، پلیمرها با افزایش گرانشی فاز آبی یا کاهش نفوذپذیری از راه جذب زنجیرهای پلیمری روی سطوح مخزن موجب بهبود بازده جاروب نفت می‌شوند. پلی‌آکریل‌آمید آبکافتی رایج‌ترین پلیمر به کار رفته در فرایند ازدیاد برداشت نفت است. این پلیمر دارای مشکلاتی از قبیل عدم پایداری در برابر شوری است. یون‌های نمک سبب کاهش چشمگیر گرانشی محلول آبی این پلیمر می‌شوند و حتی در اثر واکنش با یون‌های دوظرفیتی رسوب می‌دهند. افزون بر پلی‌آکریل‌آمید آبکافتی، زیست‌پلیمرها از قبیل صمغ زانتان نیز در فرایند ازدیاد برداشت نفت کاربرد دارند. معایب زیست‌پلیمرها ناشی از عامل‌هایی چون هزینه زیاد آنها، حساسیت زیاد به تجزیه در برابر عامل‌های خارجی از قبیل زیست‌ارگانیسم‌ها و مشکلات ناشی از تزریق این نوع پلیمرها به دلیل باقی‌مانده‌های سلولی است. در دو دهه اخیر، دسته جدیدی از پلیمرها با عنوان پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز برای غلبه بر مشکلات یادشده مطالعه و پژوهش شدند. در این مقاله، مثال‌هایی از پلیمرهای سنتزی، زیست‌پلیمرها، به‌ویژه پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز استفاده شده در ازدیاد برداشت نفت به همراه مشکلات کاربرد آنها بحث و بررسی می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۳

صفحه ۴۹-۳۸، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



معصوم شعبان



احمد رمضانی سعادت آبادی



محمد مهدی احدیان

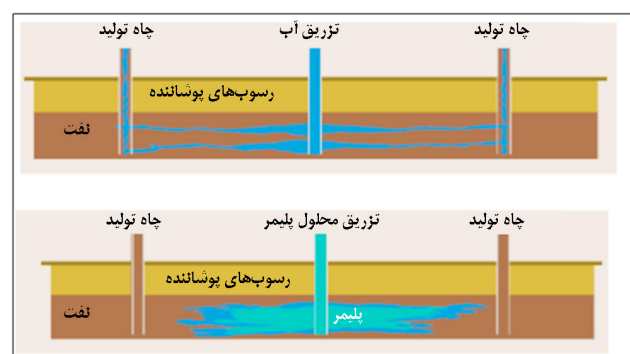
واژگان کلیدی

ازدیاد برداشت نفت،
سیلاب‌زنی پلیمری،
پلیمرهای محلول در آب،
پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های
آب‌گریز،
پلی‌آکریل‌آمید آبکافتی

مقدمه

در سال ۱۹۸۰ به دلایلی از قبیل دسترس پذیری، آسانی تزریق و قابلیت پخش آب در طول ناحیه نفتی و نیز بازده خوب جابه جایی نفت به کمک آب در ناحیه نفتی، سیلاب زنی با آب کاربردی ترین روش برای برداشت نفت بود. اما از معایب مهم سیلاب زنی آبی، تحرک ذاتی زیاد آب نسبت به نفت است که سبب می شود تا سیال آب از جریان نفت پیش بیافتد. این مسئله موجب مخلوط شدن آب با نفت و دشواری پالایش آن می شود که این پدیده را انگشتی شدن (fingering) می گویند (شکل ۱). برای جلوگیری از این پدیده، استفاده از پلیمرهای با جرم مولکولی زیاد برای افزایش گرانشی آب بسیار مفید است [۱].

بسیاری از پارامترها نظیر نسبت تحرک (mobility ratio) نامطلوب، ساختار پیچیده فضاها خالی، نفت دوست بودن سطوح سنگی و ناهماهنگی سنگ مخزن بر بازده جاروب زنی اثر نامطلوب دارند. تقریباً اکثر مخازن به دلیل تنوع تخلخل، تراوایی، محیط های رسوبی و وجود شکاف های طبیعی ناهمگن هستند. همچنین، وجود شکاف های طبیعی در مخازن نفتی باعث افزایش احتمال نسبت تحرک شده و در نتیجه موجب پدیده نامطلوب انگشتی شدن و کاهش بازده جاروب زنی می شود [۱]. اولین تلاش ها برای بهبود بازده جاروب زنی در فرایند سیلاب زنی آبی توسط Detling در سال ۱۹۴۴ انجام شد [۲]. او تعدادی از مواد افزودنی شامل پلیمرهای محلول در آب را برای افزایش گرانشی آب آزمایش کرد و به ثبت رساند که خوش بختانه نتایج موفقیت آمیز بود. طی دو دهه، ۲۵ ثبت اختراع برای مواد افزودنی قابل استفاده در شرایط مختلف مخازن به ثبت رسیدند. اولین نتایج آزمایشگاهی استفاده شده از آن ها توسط Sandiford در سال ۱۹۶۴ به چاپ رسید [۳]. به دلیل ارزانی پلیمرهای انحلال پذیر در آب، این پلیمرها بر سایر مواد افزودنی نظیر ملاس، گلیسرین، گلیکول و غیره ترجیح داده شدند.



شکل ۱- نمایی از پدیده انگشتی شدن هنگام تزریق آب و حذف آن پس از تزریق پلیمر [۱].

هم اکنون نیز تلاش های انجام شده در راستای استفاده و بهبود پلیمرها در ازدیاد برداشت نفت ادامه دارد [۴،۵].

از آنجا که متوسط برداشت نفت در مخازن ایران در مرحله اولیه، چیزی در حدود ۲۰ درصد است و برخی از مخازن نیز در آستانه آغاز مرحله ثانویه برداشت قرار دارند، توجه و پژوهش بیشتر در باره روش های ثانویه و ازدیاد برداشت بسیار حائز اهمیت است. از طرفی اکثر مخازن ایران، کربناتی و شکاف دار هستند. از ویژگی های بارز مخازن شکاف دار، سرعت تولید بسیار زیاد آن ها در برداشت اولیه است که عمده این نفت از راه شبکه گسترده شکاف ها تأمین می شود. بدیهی است، در پایان مرحله برداشت اولیه، شبکه شکاف ها خالی از نفت می شود و عمده نفت باقی مانده در ماتریس به تله می افتد. بنابراین به نظر می رسد، تزریق آب به تنهایی قابلیت تولید نفت درخور توجهی را ندارد، چرا که شبکه شکاف ها خالی از نفت بوده و آب پس از مدت کوتاهی از راه این شبکه به چاه های تولیدی راه پیدا می کند. با توجه به مطالب پیش گفته اگر مخزن شکاف داری برای تزریق آب در نظر گرفته شود، برای بهبود بازده جاروب زنی و افزایش درصد برداشت ناگزیر باید از پلیمرها استفاده کرد.

پلیمرهای محلول در آب با جذب سطحی شدن روی سطح سنگ و به تله افتادن در حفره های دارای خروجی کوچک تر نسبت به ورودی، باعث کاهش تراوایی مفید سنگ نسبت به آب می شوند. همچنین افزایش گرانشی آب، باعث می شود تا آب با سرعت کمتری در محیط متخلخل، نسبت به نفت حرکت کند. بنابراین، پلیمرهای محلول در فاز آبی چه با افزایش گرانشی آب و چه با کاهش تراوایی نسبی آن، کاهش تحرک آب و در نتیجه بهبود بازده جاروب زنی، ازدیاد برداشت را موجب می شوند. پلیمرهای متداولی که در صنعت نفت به کار گرفته می شوند، به شوری آب و دمای مخزن بسیار حساس اند. بنابراین به نظر می رسد، امروزه بهبود پلیمرهای مرسوم و استفاده از پلیمرهای جدید دارای کارایی و بازده مناسب در مواجهه با شوری و دمای زیاد مخزن مورد نیاز است.

پلیمرهای رایج و مناسب برای ازدیاد برداشت نفت

در سیلاب زنی پلیمری از پلیمرهای محلول در آب با جرم مولکولی زیاد به منظور افزایش گرانشی آب استفاده می شود. جرم مولکولی این پلیمرها به چند میلیون می رسد. این مولکول های بزرگ بر اثر پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب و گروه های جانبی قطبی

روی سطح سنگ مخزن) و

- دارا بودن گروه‌های آب‌گریز غیریونی به دلیل افزایش پایداری شیمیایی.

با توجه به نکات بالا، تنها تعداد معدودی از پلیمرها یا سامانه‌های پلیمری برای ازدیاد برداشت نفت مناسب هستند. به‌طور کلی، پلیمرهای محلول در آب و دارای کاربرد در حوزه نفتی را می‌توان به دو دسته پلیمرهای سنتزی و پلیمرهای طبیعی یا زیست‌پلیمرها تقسیم کرد. در ادامه به بررسی این دو دسته از پلیمرها با ذکر مثال پرداخته می‌شود.

پلیمرهای سنتزی

پلی‌آکریل‌آمید

پلی‌آکریل‌آمید اولین پلیمر استفاده شده به عنوان عامل تغلیظ کننده در محلول‌های آبی است [۸]. این پلیمر به شکست مکانیکی و نیروهای برشی حساس بوده، ولی در برابر حمله میکروبی نسبتاً مقاوم است. استفاده از پلی‌آکریل‌آمیدها، افزون بر افزایش گرانشی آب و بهبود نسبت پویایی، به ته‌نشین شدن روی سطح محیط متخلخل و کاهش تراوایی مناطق تحت تأثیر محلول پلیمری، منجر می‌شود [۹]. قابلیت تغلیظ‌کنندگی (افزایش گرانشی محلول) پلی‌آکریل‌آمید در اثر جرم مولکولی بسیار زیاد آن است که به بیش از یک میلیون دالتون می‌رسد. این پلیمر اغلب به عنوان مرجع یا سامانه مدل برای اصلاح شیمیایی استفاده می‌شود. تاکنون گزارش‌های به‌نسبت زیادی در باره تغییر ساختار شیمیایی پلی‌آکریل‌آمید یا تولید کوپلیمرهای جدید برپایه پلی‌آکریل‌آمید به منظور بهبود خواص آن از جمله پایداری در برابر عامل‌های برش، شوری و دما ارائه شده است [۹-۱۲].

پلی‌آکریل‌آمید آب‌کافتی

رایج‌ترین پلیمرهای استفاده شده در ازدیاد برداشت نفت، پلی‌آکریل‌آمیدهای آب‌کافتی (HPAM) یا جزئی آب‌کافتی (PH-PAM) است [۱۳]. واکنش پلی‌آکریل‌آمید با بازی مانند سدیم یا پتاسیم هیدروکسید یا سدیم کربنات به آب‌کافت منجر می‌شود. در پلی‌آکریل‌آمید آب‌کافتی، تعدادی از گروه‌های آمیدی (CONH_2) به گروه‌های کربوکسیلی (COO^-) تبدیل می‌شوند.

پلی‌آکریل‌آمید به شدت روی سطوح معدنی جذب می‌شود، بنابراین عمل آب‌کافت به کاهش جذب روی این سطوح منجر می‌شود. افزون بر این، افزایش درجه آب‌کافت پلی‌آکریل‌آمید تا حدودی موجب افزایش گرانشی می‌شود [۱۳].

پلیمر در آب حل می‌شوند. از لحاظ نظری، هر پلیمر محلول در آب می‌تواند برای افزایش گرانشی آب و بهبود بازده سیلاب‌زنی به‌کار رود، اما در عمل پلیمرهای بسیار کمی هستند که شرایط لازم را برای استفاده در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت دارند. الزاماتی که در استفاده از پلیمرهای محلول در آب برای بازیافت نفت وجود دارد، عبارت‌اند از: انحلال‌پذیری، گرانشی، پایداری برشی، سازگاری با آب‌های تزریقی و سازند، نفت خام و مواد معدنی مخزن، زیست‌کش‌ها، پایداری طولانی‌مدت در برابر آب‌کافت، تزریق‌پذیری، جذب کم، غیرسمی بودن، دسترسی آسان در منطقه و بهره‌وری در هزینه. استفاده از پلیمرها در بازیافت نفت عموماً به نمک مخزن، نمک آب تزریقی و دما بستگی دارد. اندازه مولکول پلیمری آبدار شده در طراحی فرایند سیلاب‌زنی پلیمری برای یک سازند خاص مهم است [۶].

مولکول‌های برخی پلیمرهای محلول در آب مانند ترکیبات نشاسته دارای چنان ابعاد بزرگی هستند که نمی‌توانند از گلوگاه‌های منافذ موجود در سازند عبور کنند. پلیمرهای مناسب باید بتوانند در مقادیر بسیار کم (در حد چند صد ppm) گرانشی محلول پلیمری را به حد لازم (معمولاً ۱۰ cP تا ۱۰۰ cP) برسانند. نمک و املاح موجود در آب بر گرانشی محلول پلیمری اثرگذارند. هر چه مقدار این تأثیر کمتر باشد، مطلوب‌تر است.

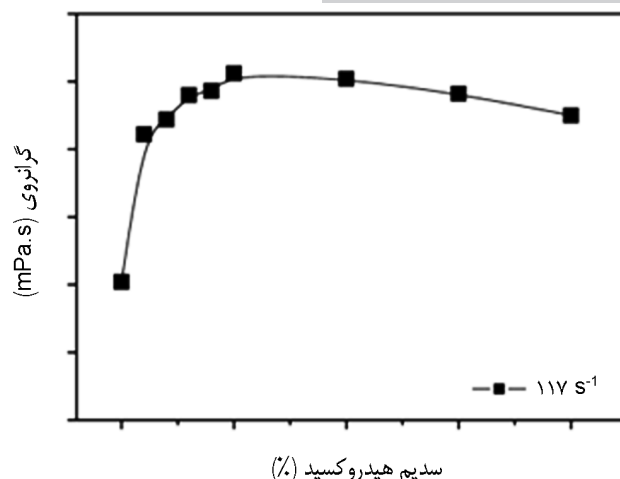
پلیمرهای مصرفی در فرایندهای سیلاب‌زنی پلیمری باید از نظر مکانیکی پایدار باشند تا در مراحل اختلاط، تزریق و جریان در سازند، دچار شکست زنجیر و کاهش جرم مولکولی نشوند. همچنین، پایداری گرمایی به منظور جلوگیری از تخریب در شرایط دمایی مخزن برای پلیمرهای بحث شده ضرورت دارد. با توجه به وجود باکتری‌ها و برخی مواد شیمیایی مانند کاتیون‌های دوظرفیتی عناصری چون کلسیم و منیزیم در مخازن نفتی و پایداری در برابر این عامل‌ها نیز از ویژگی‌های مورد نیاز پلیمرهای مصرفی هستند. کاتیون‌های سه‌ظرفیتی عناصری نظیر آهن، کروم و آلومینیم می‌توانند با برخی پلیمرها واکنش داده و آن‌ها را به ژل تبدیل کنند. ترکیبات آمینی که معمولاً به عنوان بازدارنده خوردگی استفاده می‌شوند، می‌توانند باعث کاهش گرانشی یا رسوب کردن پلیمر شوند.

یک پلیمر خوب برای کاربرد در ازدیاد برداشت باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد [۷]:

- قابلیت افزایش گرانشی خوب،
- ترجیحاً بدون پیوند اکسیژن ($\text{O}-$) در زنجیر کربن (به خاطر ارتقای پایداری گرمایی)،
- داشتن گروه‌های آب‌دوست با بار منفی (به دلیل کاهش جذب

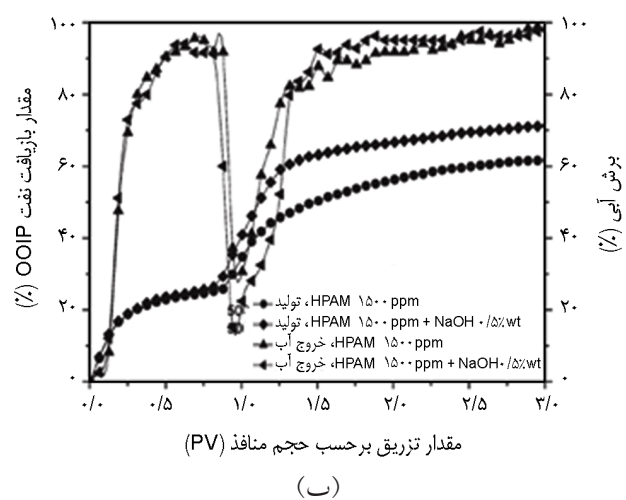
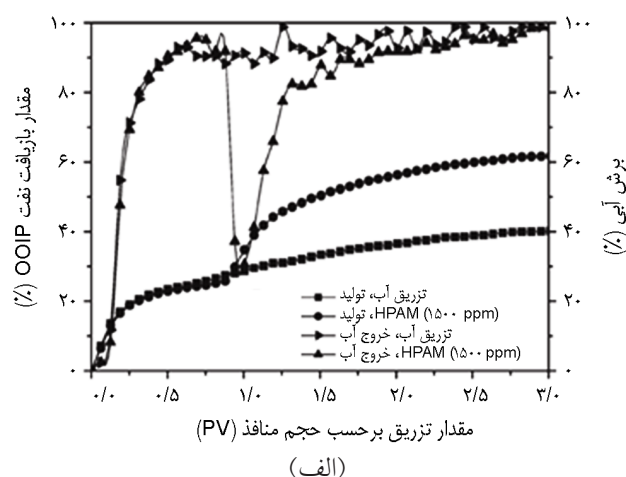
(عامل قلیایی) به وسیله میکرومدل همگن پرکننده دانه شیشه‌ای (glass-bead packs) انجام داده‌اند [۱۳]. طبق نتایج این گروه، محلول آبی HPAM به دما، شوری و عامل‌های قلیایی مانند سدیم هیدروکسید حساس است و سیلاب‌زنی پلیمری-قلیایی دارای بازدهی بسیار بهتری نسبت به سیلاب‌زنی پلیمری به تنهایی است. در این مطالعه، شرایط بهینه با استفاده از محلول آبی دارای HPAM (۱۵۰۰ ppm) با درصد آبکافت ۱۲٪ mol و سدیم هیدروکسید ۰/۵٪ wt حاصل شد. این شرایط به حصول بیشترین گرانروی منجر می‌شود (شکل ۲).

همان‌طور که در نمودارهای شکل ۳ مشاهده می‌شود، وجود عامل قلیایی سدیم هیدروکسید سبب بهبود گرانروی در دماهای زیادتر نیز می‌شود [۱۳]. شکل ۴ نتایج آزمون‌های سیلاب‌زنی با محلول آبی HPAM (۱۵۰۰ ppm) در مجاورت و نبود سدیم هیدروکسید ۰/۵٪ wt را نشان می‌دهند. مطالعات سیلاب‌زنی نشان

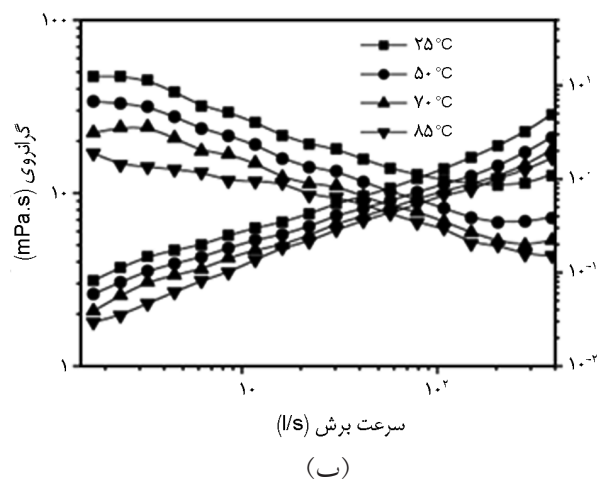
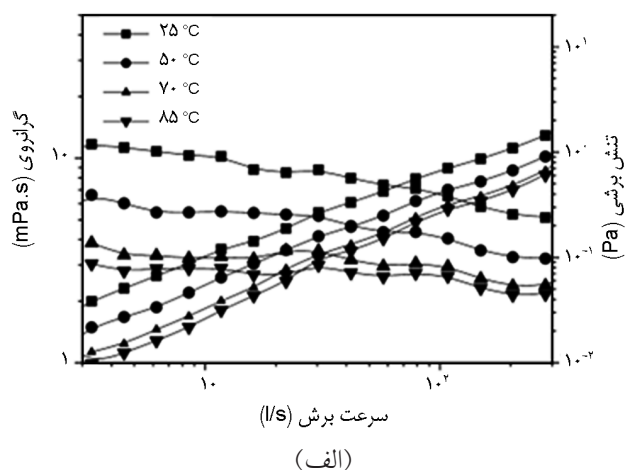


شکل ۲- اثر غلظت عامل قلیایی سدیم هیدروکسید بر گرانروی محلول آبی HPAM (۱۵۰۰ ppm) [۱۳].

اخیرا Choi و همکاران پژوهش‌هایی در باره سیلاب‌زنی پلیمری با HPAM در شرایط مختلف و با وجود سدیم هیدروکسید



شکل ۴- مقایسه برداشت نفت پس از سیلاب‌زنی با: (الف) آب و پلیمر HPAM (۱۵۰۰ ppm) و (ب) پلیمر و پلیمر قلیایی (۰/۵٪ wt NaOH) [۱۳].



شکل ۳- گرانروی محلول آبی: (الف) HPAM (۱۵۰۰ ppm) و (ب) در مجاورت عامل قلیایی ۰/۵٪ wt NaOH [۱۳].

جدول ۱- خلاصه‌ای از نتایج سیلاب‌زنی به وسیله میکرومدل همگن پرکننده دانه شیشه‌ای [۱۳].

نوع سیلاب‌زنی	سیلاب‌زنی با آب		سیلاب‌زنی ثانویه		بازیافت نهایی
	OOIP(%)	OOIP(%)	مقدار تزریق (PV)	OOIP (%) الف	
۴۰/۲	-	-	۳/۰	۴۰/۲	آب
۶۱/۹	۳۷/۹	۸۱/۳	۰/۶	۲۴/۰	HPAM
۷۱/۳	۴۶/۸	۹۴/۴	۰/۶	۲۴/۵	NaOH- HPAM

(الف) مقدار نفت درجا و (ب) مقدار نفت باقی‌مانده در محل.

پلیمرهای استفاده شده در بازیافت نفت به سمت تهیه پلیمرهایی بر پایه آکریل‌آمید مقاوم در برابر شوری و با ویژگی‌های ساختاری و گرانشی مشابه در آب نمک‌های مناطق نفتی سوق یافته است [۱۴-۱۶]. این پژوهش‌ها به تولید محصولات بر پایه آکریل‌آمید منجر شده است که قابلیت تحمل شرایط محیطی سخت (سختی و دمای زیاد) را بدون رسوب کردن یا کاهش گرانشی دارند.

پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز

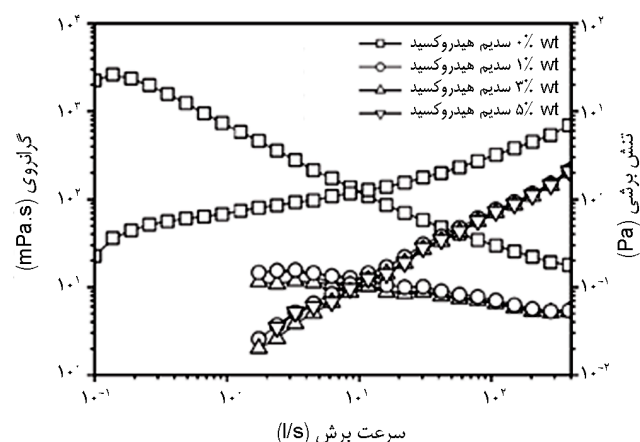
در سال‌های اخیر، دسته‌ای از پلیمرهای موسوم به پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز به دلیل خواص منحصر به فرد رئولوژی، از قبیل مقاومت زیاد در برابر شوری، دما و تنش زیاد در حین سیلاب‌زنی پلیمری، توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است [۱۷، ۱۸]. پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز از پیکره آب‌دوستی ساخته شده‌اند که در طول زنجیر دارای گروه‌های آب‌گریز به طور شاخه‌دار یا در دو انتهای پیکره آب‌دوست هستند [۱۹]. قرارگیری برخی گروه‌های آب‌گریز در زنجیر آب‌دوست می‌تواند به ایجاد پلیمرهایی منجر شود که دارای خواص رئولوژی منحصر به فرد بوده و در جرم‌های مولکولی کم، گرانشی مناسبی دارند. در محلول آبی این نوع پلیمرها به دلیل وجود گروه‌های آب‌گریز، برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی و بین‌مولکولی وجود دارند [۸]. در نتیجه، زمانی که غلظت پلیمر به بیش از حد خاصی برسد (گرانروی بحرانی C^*) برهم‌کنش‌های آب‌گریزی بین‌مولکولی به تشکیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی دینامیک و توده‌های ابرمولکولی منجر می‌شود. این گروه‌های آب‌گریز موجب افزایش حجم هیدرودینامیکی شده و به دنبال آن اثر مثبتی بر افزایش گرانشی محلول آبی دارند (شکل ۶) [۸].

از این رو، این دسته از پلیمرها خواص گرانشی منحصربه‌فرد و بیشتری نسبت به هوموپلیمرهای با وزن مولکولی مشابه بروز می‌دهند. این پلیمرها کاربردهای فراوانی از قبیل ازدیاد

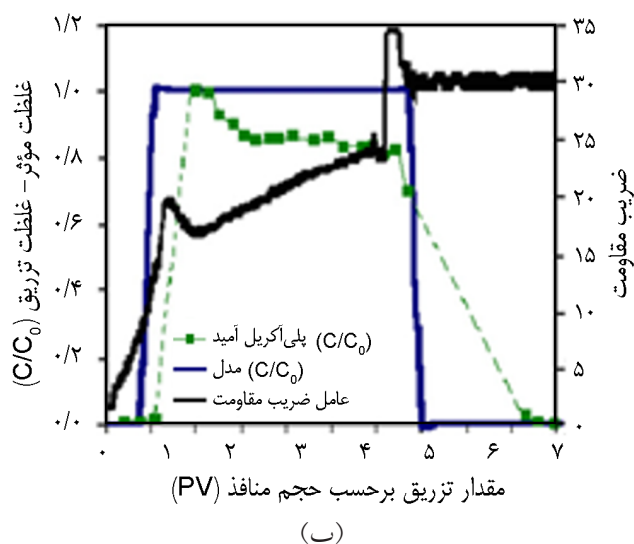
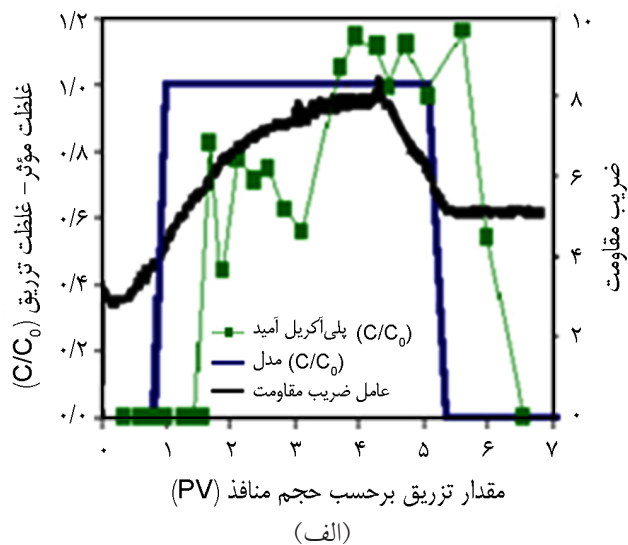
می‌دهد، ضریب بازیافت نفت سنگین با شرایط بهینه یاد شده (با آب حاوی ۳٪ نمک سدیم کلرید) در مقایسه با سیلاب‌زنی با آب حدود ۳۰٪ افزایش می‌یابد (جدول ۱) [۱۳].

شایان ذکر است، عمده‌ترین مشکل HPAM در بحث ازدیاد برداشت نفت عدم پایداری در مجاورت غلظت زیاد یون‌هاست. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، یون‌های نمکی باعث ضعیف شدن مقاومت الکتروستاتیک و درهم رفتن زنجیرهای یونی پلیمری در محلول آبی پلیمر می‌شوند که این موضوع به‌طور قابل ملاحظه‌ای به کاهش حجم هیدرودینامیکی و افت گرانشی منجر می‌شود [۱۳]. اگر مقدار کاتیون‌های دوظرفیتی آب زیاد باشد، سبب رسوب‌دهی پلیمر و بروز مشکلات می‌شود، بنابراین با افزایش سختی و شوری آب، گرانشی محلول آبی دارای HPAM به شدت کاهش می‌یابد [۸].

از آنجا که اغلب آزمون‌های میدانی با حل کردن پلیمر در آب دریا (حاوی درصد زیادی از یون‌های یک و دوظرفیتی) انجام می‌شوند، بررسی گرانشی پلیمر در مجاورت یون‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین، در سال‌های اخیر، پژوهش‌ها در زمینه

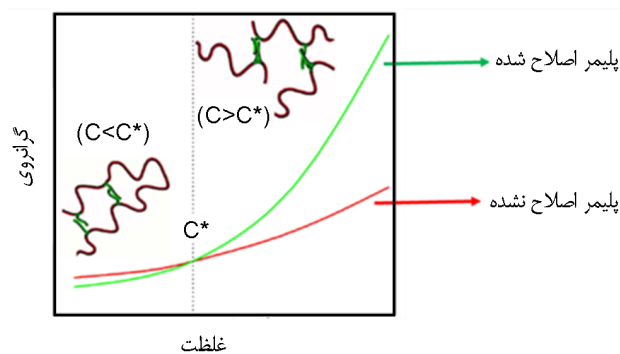


شکل ۵- اثر غلظت نمک سدیم کلرید بر گرانشی محلول آبی HPAM (۱۵۰۰ ppm) [۱۹].



شکل ۷- مقایسه سیلاب‌زنی با پلی‌آکریل‌آمید: (الف) تجاری و (ب) اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز [۳۴].

آب‌گریز مقاومت آن‌ها در برابر یون‌هاست. گرانیروی محلول آبی این دسته از پلیمرها دارای مقاومت بهتری در برابر افزایش غلظت نمک نسبت به پلیمرهای مرسوم است. اخیراً پژوهش‌های بسیار زیادی درباره کوپلیم‌شدن آکریل‌آمید با مونومرهای آب‌گریز مناسب در راستای تهیه کوپلیم‌های مقاوم در برابر افزایش دما، مقدار زیاد شوری و سرعت برش زیاد در مخازن انجام گرفته است. برای مثال، کوپلیم‌شدن آکریل‌آمید، آکرلیک اسید و مونومر آب‌گریز N,N -دی‌وینیل نونادکا-۱،۱۰-دی‌ان-۲-آمین (Co-AM-AA-DNDA) منجر به تولید کوپلیم‌ری با مقاومت گرانیروی بهتر در برابر افزایش غلظت یون‌های یک‌ظرفیتی و دو‌ظرفیتی می‌شود [۳۵]. شکل ۸ اثر نمک یک‌ظرفیتی سدیم کلرید و نمک دو‌ظرفیتی کلسیم کلرید را بر گرانیروی کوپلیم‌

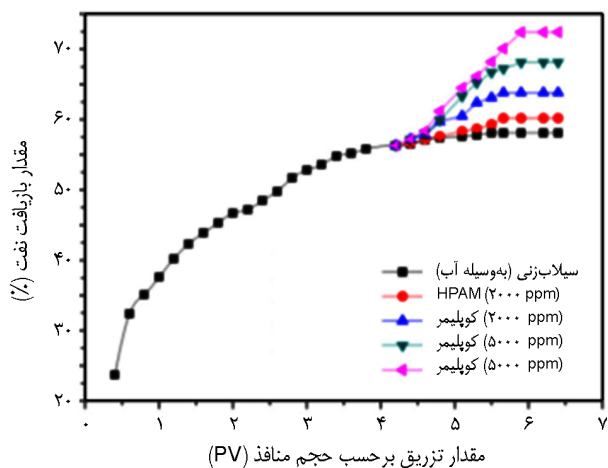


شکل ۶- اثر پیوند بین مولکولی در غلظت بیش از غلظت بحرانی در پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز و افزایش نمای گرانیوی [۱۹].

برداشت نفتی، سیالات حفاری، پوشش، کاهش نیروی اصطکاک و غیره را دارند [۲۰-۲۴]. از میان پلیمرهای حاوی گروه‌های آب‌گریز، پلی‌آکریل‌آمید دارای گروه‌های آب‌گریز (HMPAM) و پلی‌ایزوپروپیل آکریل‌آمید حاوی گروه‌های آب‌گریز (HM-PNIPAM) توجه بسیار زیادی را جلب کرده‌اند [۲۵-۳۳]. پژوهش‌های گروه Maia در باره مقایسه ازدیاد برداشت نفت در سیلاب‌زنی پلیمری با پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌آکریل-آمید اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز N,N -دی‌هگزیل آکریل‌آمید، کارایی این دسته از کوپلیم‌های اصلاح شده را در ازدیاد برداشت نفت تایید می‌کنند [۳۴].

طبق نتایج حاصل از مطالعات این گروه، افزایش چشمگیری در گرانیوی کوپلیم‌های اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز در مجاورت نمک سدیم کلرید نسبت به پلی‌آکریل‌آمید تجاری مشاهده می‌شود. در نتیجه، این رفتار موجب حصول ضریب بازیافت نفت بیشتر، به‌ویژه در مخازن با شوری و نفوذپذیری زیاد می‌شود. در این مطالعه، آزمون‌های نفتی با دو نوع پلیمر در شرایط یکسان انجام شده است.

ضریب بازیافت نفت، غلظت نرمال شده و ضریب مقاومت پلی‌آکریل‌آمید تجاری و پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده حین آزمون میکرومدل در شکل ۷ مشاهده می‌شود. پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده دارای غلظت نرمال بوده و ضریب بازیافت بسیار متفاوتی نسبت به پلی‌آکریل‌آمید تجاری دارد. غلظت نرمال شده پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده تا حدود ۲ PV ثابت می‌ماند و سپس تا ۰/۹ PV - ۰/۸ PV کاهش می‌یابد. ضریب بازیافت نیز به‌طور پیوسته در حین تزریق پلیمر افزایش می‌یابد و در نهایت در ۳۰ ثابت می‌شود [۳۴]. از عمده‌ترین مزایای پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های

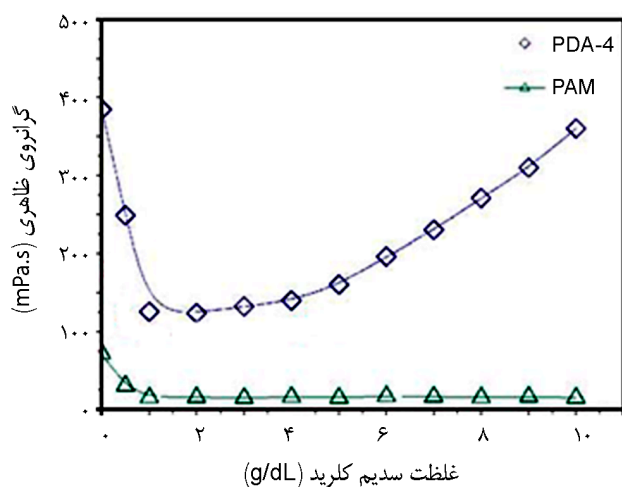


شکل ۹- رابطه ضریب برداشت نفت با مقادیر مختلف محلول پلیمری تزریق شده برای کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز (Co-AM-AA-DNDA) و HPAM [۳۵].

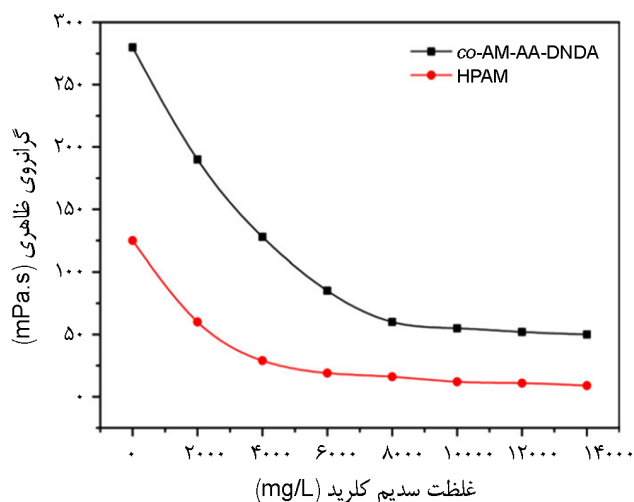
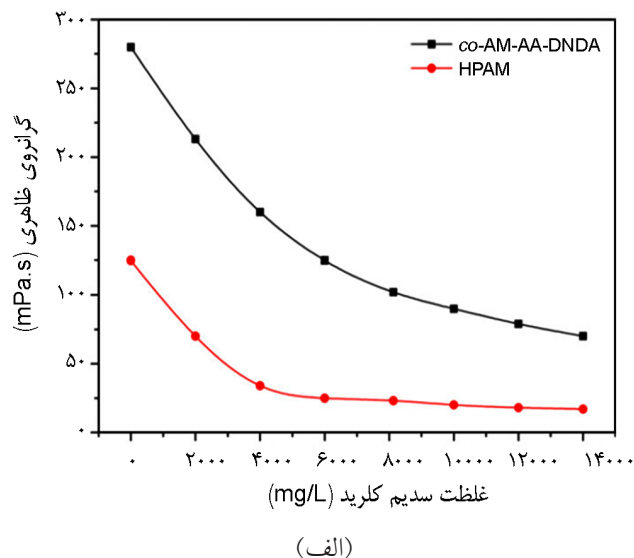
برخلاف پلی‌آکریل‌آمید (PAM)، افزایش غلظت نمک سدیم کلرید بیشتر از ۲ g/dL سبب افزایش گرانروی محلول کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز دی‌متیل اکتان (۲-آکریل‌آمیدوپروپیل) آمونیوم برمید (PDA-4) می‌شود [۳۶].

پلیمرهای طبیعی یا زیست‌پلیمرها

پلیمرهای طبیعی، پلیمرهایی هستند که با سامانه‌های زیستی مانند میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و حیوانات تولید می‌شوند. اغلب پلیمرهای طبیعی به‌کار برده شده در حوزه نفت و گاز از دسته پلی‌ساکاریدها از قبیل سلولوز، زانتان و گوار هستند. البته به دلیل این که پلیمرهای طبیعی موجود معمولاً دارای هزینه بیشتری نسبت



شکل ۱۰- اثر نمک یک‌طرفیتی سدیم کلرید بر گرانروی کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز (PDA-4) و HPAM [۴۱].

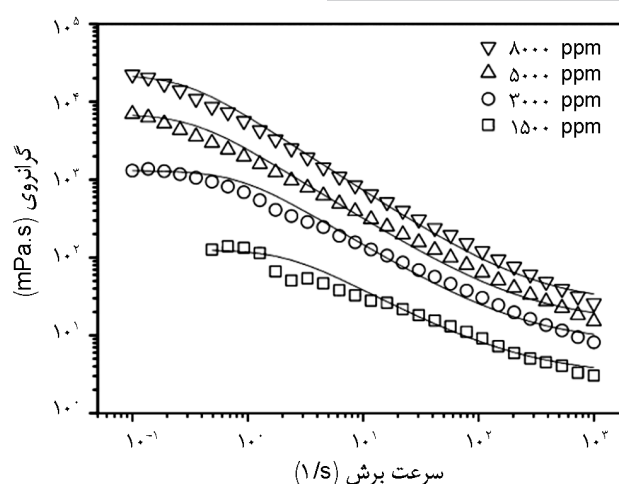
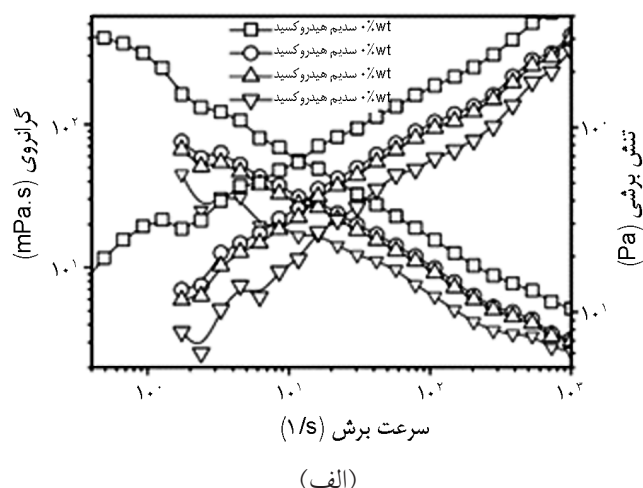


شکل ۸- اثر نمک: (الف) یک‌طرفیتی سدیم کلرید و (ب) نمک دوظرفیتی کلسیم کلرید بر گرانروی کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز (Co-AM-AA-DNDA) و HPAM [۳۵].

اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز (Co-AM-AA-DNDA) و HPAM نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، کوپلیمر اصلاح شده دارای مقاومت بیشتری در برابر افزایش غلظت یونهاست. در نتیجه، افزایش مقاومت کوپلیمر اصلاح شده در برابر نمک به افزایش مقدار ضریب بازیافت نفت در کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز (Co-AM-AA-DNDA) نسبت به HPAM منجر می‌شود (شکل ۹).

شایان ذکر است، حتی برای برخی کوپلیمرها، نه تنها در برابر افزایش غلظت نمک مقاوم هستند، بلکه وجود یونها به افزایش گرانروی محلول آبی کوپلیمر اصلاح شده با گروه‌های آب‌گریز منجر می‌شود [۳۶]. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود،



شکل ۱۱- اثر غلظت پلیمر زانتان بر گرانیوی برشی آن در دمای محیط در مجاورت نمک سدیم کلرید ۳ wt % [۴۱].

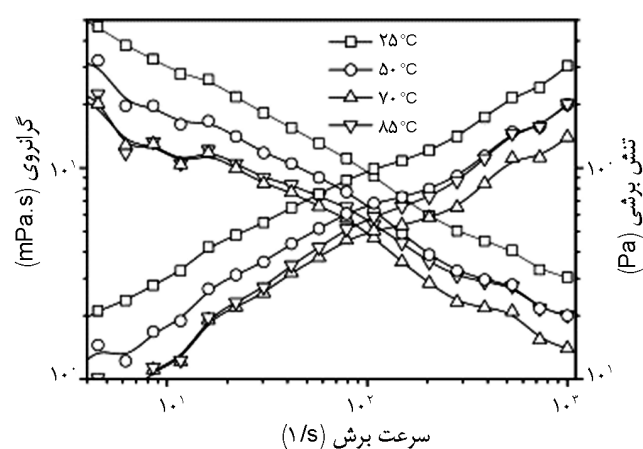
به پلیمرهای سنتزی هستند، برخلاف پلیمرهای سنتزی گزارش‌های کافی در باره این دسته از پلیمرها ارائه نشده است. بنابراین در این بخش، خواص دو نوع از پلیمرهای طبیعی استفاده شده در حوزه نفت به‌طور مختصر بررسی می‌شود.

صمغ زانتان

زانتان نوعی پلی‌ساکارید یا زیست‌پلیمر است که معمولاً در روش‌های ازدیاد برداشت استفاده می‌شود. ساختار مولکولی این پلیمر باعث سختی نسبی آن شده است، به‌طوری که در برابر تخریب مکانیکی مقاومت مناسبی دارد [۳۷]. برخلاف پلی-آکریل‌امید آبکافتی، صمغ زانتان در دماهای زیاد بسیار پایدار است و گرانیوی نوع تجاری آن حدود ۲ سال در دمای ۸۰°C بدون تغییر باقی می‌ماند [۳۸]. این پلیمر به شدت مستعد واکنش‌های میکروبی است و میکروب‌ها عامل اصلی تشکیل و تخریب آن هستند [۳۹، ۴۰]. بنابراین، هنگام استفاده از آن در مخزن باید از حمله میکروب‌ها جلوگیری کرد. چرا که افزودن بر تخریب پلیمر، می‌تواند با تولید سلول‌هایی با قطر ۱ μm و طول ۴ μm به کلی باعث بسته شدن چاه تولیدی شوند.

از معایب صمغ زانتان قیمت زیاد آن و باقی‌مانده غیرمحلول ناشی از خرده‌های سلولی (cellular debris) است. شکل ۱۱ اثر غلظت پلیمر زانتان را بر گرانیوی برشی آن در دمای محیط و وجود نمک سدیم کلرید ۳ wt % را نشان می‌دهد [۴۱]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این پلیمر دارای گرانیوی درخور توجهی نسبت به HPAM با غلظت مشابه است.

شکل ۱۲ اثر شوری و دما را بر گرانیوی محلول آبی پلیمر زانتان



شکل ۱۲- (الف) اثر شوری و (ب) دما بر گرانیوی محلول آبی پلیمر زانتان (۱۵۰۰ ppm) [۴۱].

نشان می‌دهد. در مقایسه با پلیمر HPAM، زانتان مقاومت بیشتری در برابر وجود یون‌های نمکی و دمای زیاد دارد [۴۱]. به همین دلیل، این پلیمر در گل حفاری برای استحصال راحت‌تر نفت به کار می‌رود. در واقع زانتان در فرایند حفاری، هم به عنوان خنک کننده مته‌های حفاری به کار می‌رود و هم گل و لای و شن‌های حاصل از حفاری را به سطح زمین انتقال می‌دهد.

نتایج حاصل از مقایسه سیلاب‌زنی با دو پلیمر زانتان و HPAM (جدول ۲) بیانگر این مطلب است که در شرایط یکسان در شوری حاوی نمک سدیم کلرید ۳ wt % مقدار بازیافت نفت با پلیمر زانتان بیشتر است. این موضوع به دلیل گرانیوی بیشتر محلول آبی زانتان در شرایط دما و شوری بیشتر نسبت به HPAM است. با تزریق مقدار ۳/۰ PV آب شور، مقدار بازیافت نفت حدود ۳۹٪ است. در حالی که تزریق ۳/۰ PV تا ۶/۰ PV از دو پلیمر HPAM و زانتان، به ترتیب به بازیافت نهایی ۶۱/۹٪ و ۶۹/۱٪ منجر می‌شود. سرعت تزریق در تمام موارد برابر ۴ mL/min بوده است [۴۱].

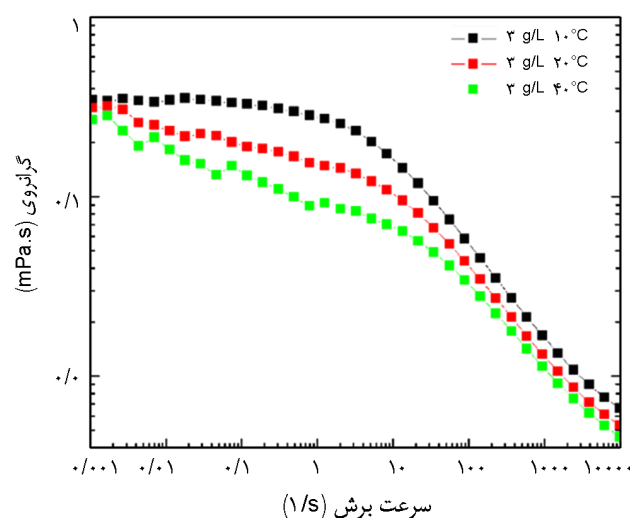
جدول ۲- نتایج حاصل از مقایسه سیلاب زنی با دو پلیمر زانتان و HPAM [۴۱].

نوع سیلاب زنی	سیلاب زنی با آب		سیلاب زنی ثانویه		بازیافت نهایی
	OOIP (%)	OOIP (%)	مقدار تزریق (PV)	OOIP (%) ^{الف}	
۳۹	—	—	۳/۰	۳۹	آب
۶۱/۹	۳۷/۹	۸۱/۳	۰/۶	۲۴/۰	HPAM (۳% wt)
۶۹/۱	۴۴/۹	۹۰/۲	۰/۶	۲۴/۲	صمغ زانتان (۳% wt)
۶۷/۴	۴۲/۹	۸۸/۹	۰/۶	۲۴/۵	صمغ زانتان (۱۰% wt)

(الف) مقدار نفت درجا و (ب) مقدار نفت باقی مانده در محل.

گوار و مشتقات آن

صمغ گوار، پلی ساکاریدی شاخه ای است که از دانه گیاه گوار به دست می آید. گوار حاوی واحدهای گالاکتوز متصل به واحدهای پیکره مانوز است. از مهم ترین معایب صمغ های گوار، باقی مانده غیر محلول آن ها حین فرایند جداسازی دانه گوار است. این صمغ ها برای EOR مناسب نیستند، زیرا باقی مانده غیر محلول به تدریج چاه تزریق را می بندد و سرعت تزریق را کاهش می دهد. صمغ های گوار در سیالات حفاری و فاصله گذار سیمان کاری به منظور تعلیق ذرات جامد و در سیالات شکاف دهنده نیز برای تعلیق ماسه به کار می رود. برخی از مشتقات صمغ های گوار، غلظت کمتری از باقی مانده غیر محلول نسبت به خود صمغ ها دارند. برای مثال، واکنش بازی بین صمغ گوار با پروپیلن اکسید، اتیلن اکسید و کلرواستیک اسید منجر به تولید مشتقات هیدروکسی پروپیل گوار، هیدروکسی اتیل گوار و کربوکسی متیل گوار می شود. در پی آن، کربوکسی متیل هیدروکسی پروپیل گوار با واکنش دو ماده شیمیایی تهیه شده است [۴۲]. شکل ۱۳ اثر دما را بر گرانیوی برشی صمغ



شکل ۱۳- اثر دما بر گرانیوی برشی صمغ گوار [۴۳].

گوار نشان می دهد [۴۳].

نتیجه گیری

در این مقاله مروری مثال هایی از پلیمرهای سنتزی و زیست پلیمرهای محلول در آب که دارای قابلیت استفاده در ازدیاد برداشت نفت هستند، به همراه محدودیت های برجسته آن ها بحث و بررسی شدند. از میان پلیمرهای یاد شده، پلی آکریل آمید آبکافتی و زیست پلیمر زانتان رایج ترین پلیمرهای به کار رفته در فرایند ازدیاد برداشت نفت بوده که هر کدام دارای محدودیت هایی هستند. پژوهش های انجام شده در باره بررسی رفتار رئولوژی HPAM در شرایط مختلف نشان می دهند، این پلیمر پایداری مناسب در شوری، دما و سرعت برش زیاد ندارد و گرانیوی آن در شرایط مخزن، به ویژه در شوری زیاد، کاهش پیدا می کند. از سوی دیگر، گرانیوی محلول آبی پلیمر HPAM در مجاورت عامل قلیایی مانند سدیم هیدروکسید بهبود می یابد. در نتیجه، سیلاب زنی پلیمری-قلیایی، نسبت به سیلاب زنی پلیمری، به تنهایی دارای ضریب بازیافت بهتری است. پلیمرهای طبیعی و مشتقات آن ها از قبیل صمغ گوار و زانتان به دلیل مشکلاتی از قبیل گرانی، حساسیت زیاد به تجزیه در برابر عامل های خارجی از قبیل زیست ارگانیسم ها و مشکلات ناشی از باقی مانده های سلولی در ازدیاد برداشت نفت کمتر استفاده می شوند. کوپلیمرهای اصلاح شده با گروه های آب گریز پتانسیل کافی برای غلبه بر اغلب مشکلات پلیمرهای مرسوم را دارند. بنابراین، پلیمرهای مزبور در دو دهه اخیر بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند. در این مقاله، به برخی از پژوهش های انجام شده در باره بررسی خواص رئولوژی و نیز آزمون های نفتی با این کوپلیمرها شرح داده شد.

مراجع

1. Wang D., Xia H., Yang S., and Wang G., The Influence of Viscoelasticity on Micro Forces and Displacement Efficiency in Pores, Cores and in The Field, *SPE EOR Conference At Oil and Gas West Asia*, Muscat, 1-18, 11-13 April, 2010.
2. Detling K.D., Process of Recovering Oil From Oil Sands, *US. Pat. 2,341, 500*, 1944.
3. Sandiford B.B., Laboratory and Field Studies of Water Floods Using Polymer Solutions to Increase Oil Recoveries, *J. Pet. Technol.*, **16**, 917-922, 1964.
4. Maurya N.K. and Mandal A., Studies on Behavior of Suspension of Silica Nanoparticle in Aqueous Polyacrylamide Solution for Application in Enhanced Oil Recovery, *Pet. Sci. Technol.*, **34**, 429-436, 2016.
5. Pu W.F., Liu R., Peng Q., Du D.J., and Zhao Q.N., Amphiphilically Modified Chitosan Copolymer for Enhanced Oil Recovery in Harsh Reservoir Condition, *J. Ind. Eng. Chem.*, **37**, 216-223, 2016.
6. Levitt D. and Pope G.A., Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery, *SPE Symp. Improv. Oil Recovery*, Tulsa, 1-18, 20-23 April, 2008.
7. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*, Sheng J. (Ed.), Elsevier, USA, 102-105, 2010.
8. Wever D.A.Z., Picchioni F., and Broekhuis A.A., Polymers for Enhanced Oil Recovery: A Paradigm for Structure-Property Relationship in Aqueous Solution, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1558-1628, 2011.
9. Sabhapondit A., Borthakur A., and Haque I., Characterization of Acrylamide Polymers for Enhanced Oil Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1869-1878, 2003.
10. Sabhapondit A., Borthakur A., and Haque I., Water Soluble Acrylamidomethyl Propane Sulfonate (AMPS) Copolymer as an Enhanced Oil Recovery Chemical, *Energy Fuels*, **17**, 683-688, 2003.
11. Song H., Zhang S.F., Ma X.C., Wang D.Z., and Yang J.Z., Synthesis and Application of Starch-g-Poly(AM-co-AMPS) by Using a Complex Initiation System of CS-APS, *Carbohydr. Polym.*, **69**, 189-195, 2007.
12. Vega I., Sánchez L., and D'Accorso N., Synthesis and Characterization of Copolymers with 1, 3-Oxazolic Pendant Groups, *React. Funct. Polym.*, **68**, 233-241, 2008.
13. Jung J.C., Zhang K., Chon B.H., and Choi H.J., Rheology and Polymer Flooding Characteristics of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide for Enhanced Heavy Oil Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4833-4839, 2013.
14. Moradi-Araghi A., Bjornson G., and Doe P.H., Thermally Stable Gels for Near-wellbore Permeability Contrast Corrections, *SPE Adv. Technol. Ser.*, **1**, 140-145, 1993.
15. Moradi-Araghi A., Beardmore D.H., and Stahl G.A., The Application of Gels in Enhanced Oil Recovery: Theory, Polymers and Crosslinker Systems, *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*, Stahl G.A. and Schulz D.N. (Eds.), Springer, 299-312, 1988.
16. Lewandowska K., Comparative Studies of Rheological Properties of Polyacrylamide and Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2235-2241, 2007.
17. Løbø Viken A., Skauge T., and Spildo K., Rheological Properties of a hydrophobically Modified Anionic Polymer: Effect of Varying Salinity and Amount of Hydrophobic Moieties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43520- 43520, 2016.
18. Taylor K.C., Rheology of Hydrophobically Associating Polymers for Oil Field Applications, *Annu. Trans. Nordic Rheol. Soc.*, **11**, 13-20, 2003.
19. Kobitskaya E., *Synthesis of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in Inverse Miniemulsion*, Doctoral Dissertation, Germany, Ulm University, 2008.
20. Zhong C.R., Luo P.Y., Ye Z.B., and Chen H., Characterization and Solution Properties of a Novel Water-Soluble Terpolymer for Enhanced Oil Recovery, *Polym. Bull.*, **62**, 79-89, 2009.
21. Chagas B.S., Machado D.L.P. (Jr.), Haag R.B., De Souza C.R., and Lucas E.F., Evaluation of Hydrophobically Associated Polyacrylamide-Containing Aqueous Fluids and Their Potential Use in Petroleum Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3686-3692, 2004.
22. Ma Z., Lundberg D.J., Roberts S., and Glass E.J., Phase Behaviors and Film Properties of Dispersions and Coatings Containing Associative and Conventional Thickeners, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1509- 1527, 1993.
23. Pamies R., Cifre J.G.H., and De La Torre J.G., Brownian Dynamics Simulation of Polyelectrolyte Dilute Solutions Under Shear Flow, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1-9,

- 2007.
24. Shashkina Y.A., Zaroslov Y.D., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., and Churochkina N.A., Hydrophobic Aggregation in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in The Vicinity of Overlap Concentration, *Polymer*, **44**, 2289-2293, 2003.
25. Lee K.E., Poh B.T., Morad N., and Teng T.T., Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Cationic Polyacrylamide With Low Concentration of Cationic Monomer, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **46**, 240-249, 2009.
26. Yang Q., Song C., Chen Q., Zhang P., and Wang P., Synthesis and Aqueous Solution Properties of Hydrophobically Modified Anionic Acrylamide Copolymers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 2465-2474, 2008.
27. Lu H., Feng Y., and Huang Z., Association and Effective Hydrodynamic Thickness of Hydrophobically Associating Polyacrylamide Through Porous Media, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1837-1843, 2008.
28. Gouveia L.M., Paillet S., Khoukh A., Grassl B., and Müller A.J., The Effect of The Ionic Strength on the Rheological Behavior of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Aqueous Solutions Mixed with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) or Cetyltrimethylammonium P-toluenesulfonate (CTAT), *Colloids. Surf. A.*, **322**, 211-218, 2008.
29. Lee K.E., Poh B.T., Morad N., and Teng T.T., Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Cationic Acrylamide Copolymer, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **13**, 95-107, 2008.
30. Gao B., Guo H., Wang J., and Zhang Y., Preparation of Hydrophobic Association Polyacrylamide in a New Micellar Copolymerization System and its Hydrophobically Associative Property, *Macromolecules*, **41**, 2890-2897, 2008.
31. Castelletto V., Hamley I.W., Xue W., Sommer C., Pedersen J.S., and Olmsted P.D., Rheological and Structural Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Solutions in the Semidilute Regime, *Macromolecules*, **37**, 1492-1501, 2004.
32. Xue W., Hamley I.W., Castelletto V., and Olmsted P.D., Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamides and Some Observations on Rheological Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 47-56, 2004.
33. Ren H., Chen W., Zheng Y., and Luan Z., Effect of Hydrophobic Group on Flocculation Properties and Dewatering Efficiency of Cationic Acrylamide Copolymers, *React. Funct. Polym.*, **67**, 601-608, 2007.
34. Maia A.M., Borsali R., and Balaban R.C., Comparison Between a Polyacrylamide and a Hydrophobically Modified Polyacrylamide Flood in a Sandstone Core, *Mater. Sci. Eng., C*, **29**, 505-509, 2009.
35. Lai N., Dong W., Ye Z., Dong J., Qin X., Chen W., and Chen K., A Water-Soluble Acrylamide Hydrophobically Associating Polymer: Synthesis, Characterization, and Properties as EOR Chemical, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1888-1896, 2013.
36. Gong L.X. and Zhang X.F., A New Approach to the Synthesis of Hydrophobically Associating Polyacrylamide via the Inverse Miniemulsion Polymerization in the Presence of Template, *EXPRESS Polym. Lett.*, **12**, 778-787, 2009.
37. Garcia-Ochoa F., Santos V.E., Casas J.A., and Gomez E., Xanthan Gum: Production, Recovery, and Properties, *Biotechnol. Adv.*, **18**, 549-579, 2000.
38. He H., Hong Y., Gu Z., Liu G., Cheng L., and Li Z., Improved Stability and Controlled Release of CLA with Spray-Dried Microcapsules of OSA-Modified Starch and Xanthan Gum, *Carbohydr. Polym.*, **147**, 243-250, 2016.
39. Cadmus M.C., Jackson L.K., Burton K.A., Plattner R.D., and Slodki M.E., Biodegradation of Xanthan Gum by Bacillus Sp, *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 5-11, 1982.
40. Bragg J.R., Maruca S.D., Gale W.W., Gall L.S., Wernau W.C., and Beck D., Control of Xanthan-Degrading Organisms in the Loudon Pilot: Approach, Methodology, and Results, *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, California, 5-8 October, 1983.
41. Jang H.Y., Zhang K., Chon B.H., and Choi H.J., Enhanced Oil Recovery Performance and Viscosity Characteristics of Polysaccharide Xanthan Gum Solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 741-745, 2015.
42. Wang X., Wang J., Zhang J., Zhao B., Yao J., and Wang Y., Structure-Antioxidant Relationships of Sulfated Galactomannan From Guar Gum, *Int. J. Biol. Macromol.*, **46**, 59-66, 2010.
43. Xue D. and Sethi R., Viscoelastic Gels of Guar and Xanthan Gum Mixtures Provide Long-term Stabilization of Iron Micro- and Nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 1-14, 2012.