

The experimental study of the effect of polyacrylamide nanocomposite on reservoir rock and fluid properties in presence of formation water

¹Asghar Gandomkar*, ¹Neda Javanmard, ¹Fatemeh Nayeri, ¹Hadi Adloo, ²Mehdi Sharif

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Department of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract

Research subject: Water flooding is one of the most common improved oil recovery methods in the world. High residual oil saturation at the end of this method is due to low macroscopic sweep efficiency and viscous fingering phenomena. It can be improved by change the mobility control during polymer solution injection.

Research approach: In this study, by synthesis of silica/polyacrylamide nanocomposite, the effect of it on mobility ratio, interfacial tension, viscosity of chemical solutions, and reservoir rock wettability was investigated. Moreover, the performance of polymer solution in high salinity water was studied by using nano particles. In addition, the characterization of the synthesized nanocomposite was performed by FTIR, SEM, and TGA tests. Also, in this study, the interfacial tension between reservoir oil and chemical solutions, contact angel in order to measure the reservoir rock wettability, zeta potential, and viscosity of chemical solutions were performed to investigate the impact of injected water on rock and fluid properties. The concentration of nanocomposite solutions were considered 2000 ,1000, and 5000 ppm during the experimental measurements.

Main results: The zeta potential results show that the stability of polymer solution was enhanced in presence of nano particles in high salinity water condition. Also, the lowest interfacial tension was obtained for polyacrylamide nanocomposite contained 1 percent nano silica (18.34 mN.m), and the most tendency to water wet conditions was provided for this concentration. In addition to, 1 percent nano silica/polyacrylamide nanocomposite has the best performance on formation water viscosity and improved the mobility ratio to 1.07, which it can increase the oil recovery.

key words

Polyacrylamide nanocomposite
Mobility control
IFT
Limestone rock wettability
Zeta potential

*To whom correspondence should be addressed:

*agandomkar@shirazu.ac.ir

مطالعه آزمایشگاهی تأثیر نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید بر روی خواص سنگ و سیال مخزن در حضور آب سازندی

اصغر گندم کار^{۱*}، ندا جوانمرد^۱، فاطمه نیری^۱، هادی عدلو^۱، مهدی شریف^۲

^۱گروه مهندسی شیمی و نفت، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
^۲گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده

یکی از روش‌های مرسوم ازدیاد برداشت در مخازن نفتی جهان، روش سیلاب زنی با آب است. اشباع بالای نفت باقی مانده در انتهای فرایند تزریق آب، ناشی از بازده کم جاروبی و رخ دادن سریع پدیده مخروطی شدن است. این مشکل با افزودن پلیمر به آب تزریقی و کنترل تحرک پذیری جبهه تزریقی رفع خواهد شد. در این مطالعه سعی شده است از طریق سنتز نانوکامپوزیت پلی اکریل آمید، تغییرات تحرک پذیری سیال تزریقی، کشش بین سطحی، ویسکوزیته محلول‌های شیمیایی، و ترشوندگی سنگ مخزن آهکی مورد بررسی قرار گیرد. علاوه بر این، عملکرد پلی آکریل آمید تزریقی در شرایط شوری بالای آب سازند، از طریق افزودن نانوذره سیلیس، کنترل خواهد شد. علاوه بر این، تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده از طریق آزمون‌های SEM، FTIR، و TGA مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، در این مطالعه تست‌های آزمایشگاهی کشش بین سطحی بین نفت مخزن و محلول‌های شیمیایی، زاویه تماس به منظور تعیین ترشوندگی سنگ مخزن، پتانسیل زتا، ویسکوزیته محلول‌های شیمیایی به منظور بررسی تأثیر آب تزریقی بر روی سنگ و سیال مخزن انجام گرفت. محلول نانوکامپوزیت با غلظت‌های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، و ۵۰۰۰ ppm به منظور انجام تست‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته شده است. نتایج آزمون زتا نشان می‌دهد که افزودن نانوذره سیلیس موجب پایداری عملکرد پلی آکریل-آمید در شرایط شوری بالا می‌شود. همچنین نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید حاوی ۱ درصد نانوذره دارای کم‌ترین میزان کشش بین سطحی (۱۸/۳۴ mN/m) و بیش‌ترین تمایل به شرایط آب دوستی را دارد. علاوه بر این، نانوکامپوزیت پلی-اکریل آمید با درصد نانو سیلیکای ۱، بهترین عملکرد را بر روی گرانیروی آب مخزن دارد که می‌تواند موجب بهبود نسبت تحرک پذیری شود ($M=1/0.7$) و تولید نفت را افزایش دهد.

کلمات کلیدی

نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید
کنترل تحرک پذیری
کشش بین سطحی
ترشوندگی سنگ مخزن آهکی
پتانسیل زتا

۱ مقدمه

فرایند ازدیاد برداشت، میحثی راجع به روش های مورد استفاده برای بازیافت بیشتر نفت از مخازن نفتی است که جدا از برداشت اولیه و ثانویه است. این مجموعه شامل بررسی چهار گروه روش های حرارتی (Thermal Recovery)، تزریق امتزاجی گاز (Miscible Gas Injection)، تزریق مواد شیمیایی (Chemical Flooding) و روش های نوین است [۱]. بسیاری از روش های ازدیاد برداشت بر پایه تزریق آب هستند. به طور مثال روش های شیمیایی از آب به عنوان سیال حامل مواد شیمیایی استفاده می کنند [۲]. سیلاب زنی پلیمر برای کنترل تحرک پذیری، در واقع همان تزریق حجم عظیمی از پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد و با غلظت کافی برای افزایش گرانیوی فاز آبی است که منجر به کاهش نسبت تحرک تا مقادیر مطلوب می شود. تزریق پلیمر منجر به تولید ۵ درصد تا ۱۰ درصد نفت بیشتر در مخازنی می شود که این روش در آن ها قابل اجراست [۳ و ۴]. مهم ترین چالش فرایند ازدیاد برداشت نفت به کمک تزریق پلیمر، عدم پایداری در محیط نمکی با دمای بالا است. حضور نانوذرات در فرایند سیلاب زنی با پلیمر می تواند باعث افزایش پایداری محلول پلیمری در شرایط دما و شوری بالا شود. اما در این میان تحقیقات اندکی در مورد عملکرد پلیمر در حضور نانوذره وجود دارد. این تحقیق، کارایی پلی اکریل آمید آب کافت شده/نانوذره سیلیکا در حضور نمک به منظور افزایش برداشت نفت و به خصوص پایداری سیالات تزریقی بررسی شده است [۵ و ۶]. سولیمانوف و همکاران (Suleimanov et al.) به بررسی اثر نانو سیال ساخته شده از ماده فعال سطحی آنیونی و نانوذرات فلزی بر روی کشش بین سطحی محلول ماده فعال سطحی، ترشوندگی سنگ مخزن و فرایند جابه جایی نفت در محیط های متخلخل همگن و ناهمگن پرداختند. باتوجه به نتایج به دست آمده کشش بین سطحی کاهش یافته ولی تأثیری بر روی ترشوندگی سنگ مخزن نداشته است [۷]. نگوین و همکارانش (Nguyen et al.) نانوساختار پوسته-هسته متشکل از نانوذرات سیلیکا در بخش هسته و پلیمر پلی اکریل آمید متیل-پروپان سولفونات در بخش پوسته را سنتز کردند. نتایج حاصل کاهش کشش بین سطحی و افزایش گرانیوی محلول در غلظت مشخص و پایداری حرارتی و نمکی بالا را نشان می دهد [۸]. جو و همکارانش (Ju et al.) با بررسی رفتار عامل کنترل کننده ترشوندگی مشخص کردند که ظرفیت متوسط آب تزریقی به همراه نانوپودرها نسبت به حالت اول، افزایش یافته است [۹]. احتسابی و همکارانش (Ehtesabi et al.) با استفاده از نانوذره تیتانیوم میزان ترشوندگی سنگ

مخزن را بررسی کردند که این ترشوندگی از حالت نفت دوست به آب دوست تغییر کرد [۱۰]. روستایی و همکارانش (Roustaei et al.) با ارزیابی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده به این نتایج رسیدند که این نانوذرات توانایی بیشتری در کاهش کشش سطحی و تغییر ترشوندگی دارند [۱۱]. هندرانینگرات و همکارانش (Hendraningrat et al.) تأثیر مولفه های موثر در فرایند برداشت نفت با استفاده از نانوذره سیلیکا، همچون اندازه ذرات، نفوذپذیری سنگ، ترشوندگی اولیه، میزان تزریق و دما را بررسی کردند که کاهش اندازه نانوذره و افزایش دما منجر به افزایش میزان ازدیاد برداشت نفت و بازده جابه جایی شد [۱۲]. یو و همکارانش (Zhu et al.) خواص رئولوژی و بازیافت نفت نانوساختاری متشکل از پلی-آکریل آمید آب کافت شده حاوی گروه های آب گریز و نانوذرات سیلیکا را بررسی کردند. نتایج نشان داد که گرانیوی ظاهری و پایداری حرارتی افزایش یافته است [۱۳]. نگوین و همکارانش (Nguyen et al.) با به کارگیری مخلوط نانواوراق اکسیدگرافن در محلول پلیمر پلی اکریل آمید، افزایش گرانیوی و پایداری حرارتی را در فرایند ازدیاد برداشت نفت مشاهده کردند [۱۴]. چن (Chen et al.) به مطالعه ی پلی اکریل آمید و مشتقات آن در فرایند برداشت نفت پرداخت. وی از پلی اکریل آمید به عنوان عامل افزایش دهنده گرانیوی آب و داز هیدروژل پلی اکریل آمید در حضور عامل اتصال عرضی (Cross linker)، به عنوان عامل انسداد مسیر در مخازن نفتی، استفاده کرد [۴]. اعلائی و همکاران تحقیقات خود را در زمینه تهیه هیدروژل های شبکه ای درهم رونده (IPN) نانوکامپوزیتی بر پایه پلی اکریل آمید با نانوذرات رس و مطالعه رفتار تورمی و کاربرد آن ها برای ازدیاد برداشت نفت، انجام داد. حضور نانوذرات خاک رس حساسیت به نمک این دسته از هیدروژل ها را در محلول های الکترولیتی کاهش داد [۱۵]. حکمت زاده و همکارانش بر روی شبیه سازی سیلاب زنی پلیمری در یکی از مخازن نفتی ایران کار کردند. در این پژوهش برای بهبود کاربری پلیمر، از ذرات نانو رس استفاده شده است [۱۶]. ربیعی و همکارانش به تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اکریل آمید - نانوذرات سیلیکا پرداختند. وجود نانوذرات در نانوکامپوزیت هیبریدی سبب جابه جایی قله ها و انتقال آن ها به دماهای بالاتر می شود [۱۷]. دارابی و همکارانش به بررسی ویژگی های گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی پایه کارائینان حساس به محیط-های یون پرداختند. هیدروژل نانوکامپوزیتی مقاومت گرمایی بالایی نسبت به کارائینان و هیدروژل دارد [۱۸]. ورامنش و سلیمان تحقیقات خود را در زمینه نانوکامپوزیت های پلیمری بر پایه گرافن انجام داده اند. در این پژوهش خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی این

خام از یکی از مخازن نفتی جنوب غرب ایران تهیه شدند. ترکیبات آب سازند و نفت خام در جدول (۱) و (۲)، همچنین نمودار حاصل از آزمایش FTIR گرفته شده از نفت خام در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به نتایج آزمون FTIR نمونه نفت مورد نظر پیک های گروه های عاملی Phenols ، Aldehydes ، Alkanes ، Carboxylic acids و Amines ، Alkenes و Alkyl halides به ترتیب در عدد موجی ۳۴۲۲/۹۹، ۲۷۲۹/۷۹، ۱۴۵۸/۰۰، ۱۳۹۶/۲۶، ۱۳۷۶/۶۵، ۱۳۴۰/۱۶ و ۱۱۵۷/۶۲ آورده شده است و نشان می دهد نمونه نفت مورد استفاده از لحاظ ترکیبات هیدروکربنی با نتایج جدول (۲) مطابقت دارد.

سنتز نانو کامپوزیت پلیمری

نانوکامپوزیت ها به همراه زمینه های کاربردی بالقوه آن ها بررسی شده است [۱۹]. تمثیلیان و همکارانش تحقیقات خود را در راستای افزایش پایداری و اثرگذاری مواد شیمیایی در شرایط سخت مخزن نفتی در قالب سه سازوکار کنترل تحرک پذیری، کاهش کشش بین سطحی سنگ مخزن-لکه نفتی و تغییر ترشوندگی سطح سنگ مخزن حضور نانوذراتی همچون سیلیکا، دی اکسید تیتانیوم، اکسیدروی و گرافن انجام دادند [۲۰]. بهرامیان و موسوی-مقدم به بررسی تأثیرذرات نانورس مونت موریلونیت بر ژل پلیمرهای مورد استفاده در عملیات انسداد آب در مخازن نفت پرداختند. حضور ذرات نانورس در مقادیر کم تر (در محدوده ۵٪-۱۰٪) باعث افزایش گرانشروی ژل می شود [۲۱]. هدف از

جدول ۱ آنالیز آب سازند

Table 1: Formation water analysis

اجزاء	سدیم	منیزیم	کلسیم	کلرید	بی کربنات	سولفات	کل ذرات محلول
مقدار (گرم بر لیتر)	71572	2760	12080	133560	45	8	220025

جدول ۲ ترکیب نفت مخزن

Table 2: Reservoir oil composition

هیدرو کربن	n-paraffins	isoparaffin	naphthene	Saturates	Aromatic
درصد مولی	29.722	30.511	21.143	0.851	17.773

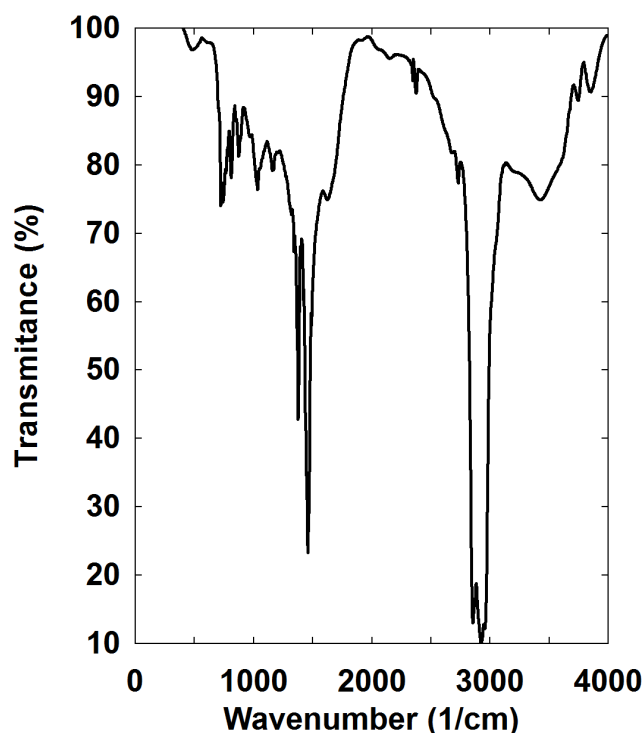
انجام این تحقیق ابتدا تولید نانو کامپوزیت پلیمری مناسب برای استفاده در فرایند ازدیاد برداشت نفت میباشد. سپس تأثیر نانو کامپوزیت ساخته شده برروی خواص سنگ و سیال (گرانروی، کشش بین سطحی و ترشوندگی) بررسی می شود. علاوه براین عملکرد محلول پلیمری در شرایط دمایی بالا با استفاده از آزمون پتانسیل زتا مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲ مواد، تجهیزات و روش کار:

مواد:

مونومر اکریل آمید از شرکت مرک با وزن مولکولی ۷۱ gr/mol، پتاسیم پرسولفات از شرکت آکروس با وزن-مولکولی ۲۷۰ gr/mol، نانوذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و سطح ویژه در حدود ۲۲۵-۱۷۵ از شرکت آویژه، متانول، آب مقطر و آب سازند از منابع داخلی تهیه شدند. سنگ مخزن آهکی و نفت

پلیمر شدن مونومر اکریل آمید در مجاورت آغازگر رادیکالی پتاسیم پرسولفات در محیط آبی به روش بسپارش (پلیمریزاسیون) رادیکالی آزاد انجام می شود. ابتدا محلولی از مونومر اکریل آمید با غلظت ۱۰ درصد وزنی در آب تهیه می-شود. سپس نانوذرات سیلیکا با غلظت های مختلف (۱٪ - ۱۰٪ وزنی) تهیه و به آن افزوده می شود. محلول حاصل در غلظت مدنظر با جریان آرامی از نیتروژن به مدت ۱۵ دقیقه گاززدایی می شود. این محلول به کنش گاه (راکتور) مجهز به هم زن مکانیکی، ورودی و خروجی گاز نیتروژن منتقل می شود. سپس محلول پتاسیم پرسولفات با غلظت ۱۰۰۰ ppm که حداقل ۲۰ دقیقه با جریان آرامی از گاز نیتروژن گاززدایی شده بود، به کنش گاه اضافه می شود. واکنش بسپارش در دمای ۶۰-۷۰ °C آغاز و حدود ۲ ساعت در همین شرایط ادامه می یابد. در پایان زمان واکنش، نانوکامپوزیت حاصل به روش رسوب دهی در



شکل ۱ نمودار آزمایش FTIR از نمونه نفت خام
Fig.1. FTIR test from reservoir crude oil

زاویه تماس قطره نفت تشکیل شده بر روی سطح سنگ مخزن برای بررسی میزان ترشوندگی سنگ مخزن مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۲) [۲۸]. در ادامه، دستگاه اندازه گیری پتانسیل زتا مدل zeta-check به منظور بررسی میزان پایداری محلول های پلیمری به کار می رود، شکل (۳) [۲۹].

۳ بحث و نتیجه گیری

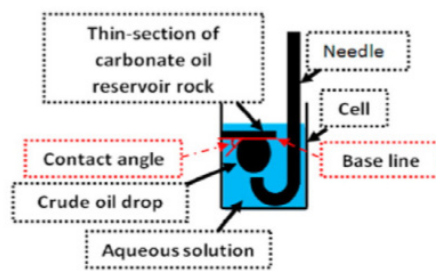
پس از سنتز نانوکامپوزیت پلیمری، به منظور بررسی ساختار شیمیایی، نحوه توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری و تأثیر آن بر خواص از آزمون های طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون گرماوزن-سنجی (TGA) استفاده شد. نتایج به دست آمده در شکل های (۴) تا (۶) مشخص شده است.

همان گونه که در شکل (۴) نشان داده شده است، در طیف پلی اکریل آمید و نانوکامپوزیت حاوی ۱ درصد نانوذره، قله های جذب در عدد موجی $1/\text{cm}$ ۳۳۴۰ مربوط به حرکات لرزشی گروه عاملی N-H است. حرکات لرزشی مربوط به گروه عاملی C=C و C=O در عدد موجی $1/\text{cm}$ ۱۳۲۴ و $1/\text{cm}$ ۱۶۷۲ دیده می

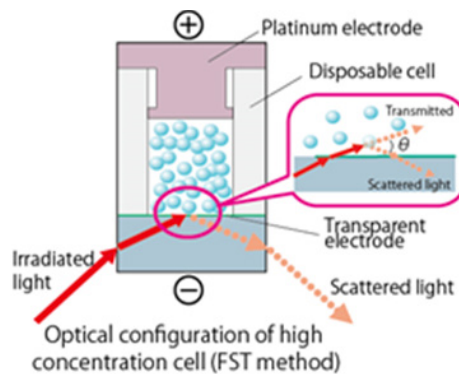
مانند جداسازی و خالص سازی می شود و به مدت ۱ ساعت در گرم خانه خلأ در دمای 70°C خشک می-شود [۳۰ و ۳۱].

تجهیزات:

دستگاه گرماوزن سنجی (TGA) برای بررسی خواص گرمایی نمونه ها به کار گرفته می شود. این آزمون برای بررسی میزان پایداری حرارتی، زمان و خصوصیات تخریب، طول عمر و سینتیک واکنش نمونه های ساخته شده، در محدوده دمایی ۲۵ تا 700°C درجه سانتی گراد و تحت اتمسفر نیتروژن، انجام می گیرد [۲۳ و ۲۴]. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل sputter coater برای بررسی شکل شناسی و تأیید وجود یون های سیلیسیم در نمونه های پلیمر و نحوه پراکندگی این عنصر در ماتریس پلیمری استفاده می شود [۲۵]. ویسکومتر بروکفیلد برای اندازه گیری گرانیوی نفت و سیال مخزن مورد استفاده قرار می گیرد [۲۶]. علاوه بر این، دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی (IFT) برای تعیین مقدار نیروی کشش بین سطحی به کار گرفته می شود [۲۷]. همچنین، دستگاه اندازه گیری زاویه تماس (Contact Angel) با اندازه گیری



شکل ۲ طرح واره دستگاه کشش بین سطحی به روش قطره آویزان
Fig.2. IFT measurement setup by pendant drop method



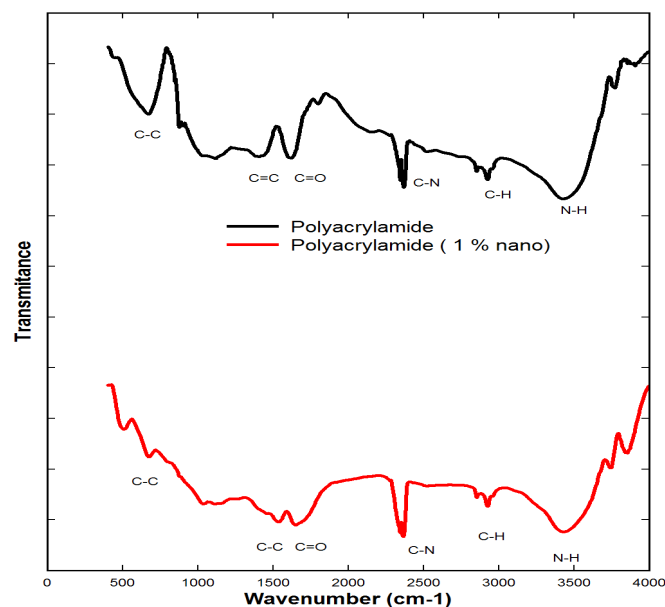
شکل ۳ طرح واره دستگاه پتانسیل زتا (a) سلول حاوی نمونه به همراه پیستون متحرک به منظور سنجش پتانسیل زتا، (b) طرح واره دستگاه پتانسیل زتا مدل Zeta-Check

Fig.3. Zeta potential setup, (a) piston and cell includes of sample due to zeta potential measurement, (b) zeta potential apparatus, Zeta-Check model

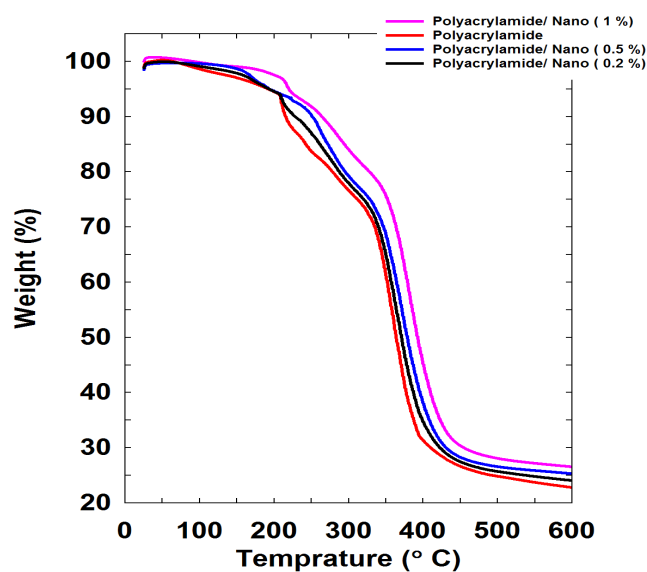
نمونه ها بیش تر است. همچنین نتایج آزمون SEM ضمن تأیید وجود عنصر سیلیسیم، پراکندگی یکنواخت این عنصر را در ساختار نانوکامپوزیت نشان می دهد. علاوه بر آن می توان در این شکل مشاهده کرد که نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانوی ۱ دارای پراکنش مناسب تری است (شکل ۶).

به منظور تعیین بهترین غلظت محلول نانوکامپوزیت پلیمری در آب سازند ابتدا از محلول پلی اکریل آمید خالص با غلظت های ۱۰۰۰ ppm، ۲۰۰۰ ppm، ۵۰۰۰ و همچنین نفت خام و آب سازند، آزمون گرانیروی گرفته می شود. نتایج به دست آمده در شکل (۷) مشخص شده است. با محاسبه M (نسبت تحرک پذیری آب به نفت) با توجه به فرمول Mobility Ratio و نتایج حاصل از آزمون گرانیروی مشخص می شود که محلول پلی اکریل آمید خالص با غلظت های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm نسبت به محلول با غلظت ۵۰۰۰ ppm عملکرد بهتری از لحاظ کنترل تحرک پذیری دارد. بنابراین در ادامه از پلیمر با غلظت های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm همراه با نانوذره سیلیکا استفاده می شود

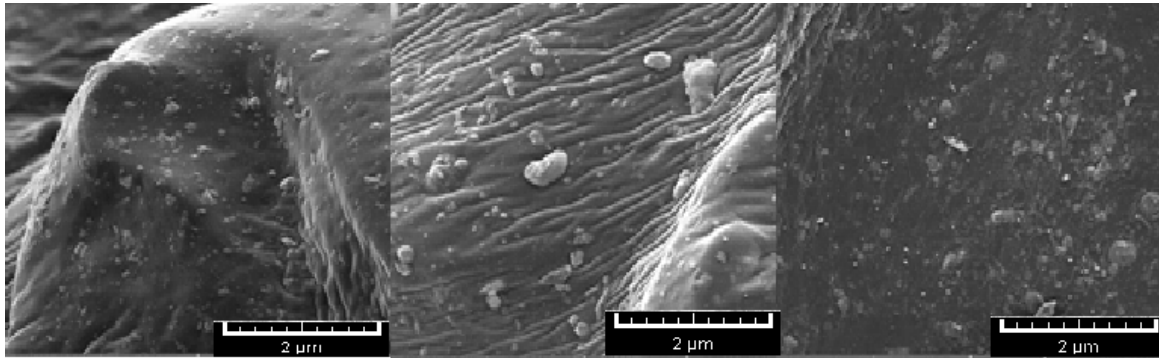
شود. قله های موجود در ۲۹۲۵ $1/cm$ و ۲۸۵۴ $1/cm$ و ۱۴۵۳ $1/cm$ مربوط به گروه عاملی C-H هستند و پیک مشخصه در عدد موجی ۲۳۹۰ $1/cm$ مربوط به گروه عاملی C-N است. بدین ترتیب می توان دریافت نانوکامپوزیت به صورت موفقیت آمیز سنتز شده است. آزمایش TGA (شکل ۵) نشان می دهد در محدوده دمایی ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد افت وزنی مربوط به خروج آب و حلال جذب شده حین بسپارش و خالص سازی نانوکامپوزیت و هیدروژل خالص وجود دارد. به طور کلی دو محدوده دمایی افت وزن یکی در دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد مربوط به تخریب حرارتی و ایمیدیزاسیون پلی اکریل آمید بوده و افت وزنی شدید در دمای ۳۵۰ درجه مربوط به شکست زنجیر اصلی است. همچنین نتایج آزمون گرماوزن سنجی نشان می دهد با افزایش دما، ساختار نانوکامپوزیت پلیمری دچار شکستگی در طول زنجیره پلیمری می شود و حضور نانوسیلیکا سبب جابه جایی قله ها و انتقال آن ها به دماهای بالاتر می شود که نشان دهنده بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری است. این بهبود با حضور ۱ درصد وزنی نانو از دیگر



شکل ۴ نتایج آزمون FTIR از پلی اکریل آمید و نانوکامپوزیت
Fig.4. FTIR tests from polyacrylamide and nanocomposite



شکل ۵ نمودار TGA نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوسیلیکا
Fig.5. TGA tests from nanocomposite with different nanosilica concentrations



شکل ۶ تصویر آزمون SEM برای نانوکامپوزیت پلیمری (به ترتیب از راست به چپ: محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۲، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۵، و محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۱)

Fig. 6. SEM tests for nanocomposites (left to right respectively: nanocomposite solution with ۰.۲ percent nanosilica, nanocomposite solution with ۰.۵ percent nanosilica, and nanocomposite solution with ۱ percent nanosilica)

آب با سرعت از میان نفت عبور می کند. بهترین حالت زمانیست که $M=1$ باشد؛ در این حالت نفت و آب با سرعتی برابر حرکت می کنند و آب باعث هدایت نفت به سمت جلو می شود [۳۰ و ۲۹].

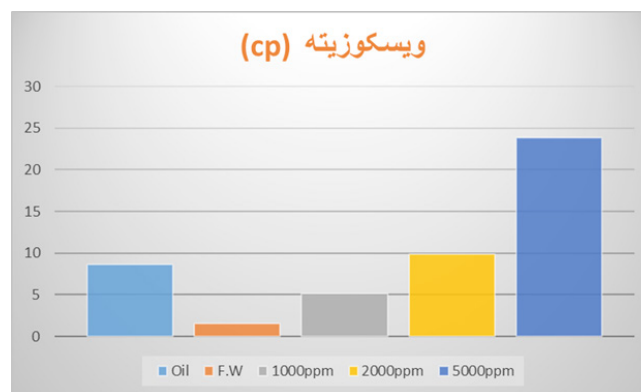
$$M = 0.86 * \frac{8.59}{5.10} = 1.44 \quad \text{برای غلظت } 1000 \text{ ppm}$$

$$M = 0.86 * \frac{8.59}{9.9} = 0.74 \quad \text{برای غلظت } 2000 \text{ ppm}$$

$$M = 0.86 * \frac{8.59}{23.78} = 0.31 \quad \text{برای غلظت } 5000 \text{ ppm}$$

سپس از محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانوسیلیکا (۰/۲، ۰/۵ و ۱) حاوی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm پلیمر، آزمون گرفته شد که نتایج حاصل در شکل های

که تأثیر نانوذره بر روی نسبت تحرک پذیری بین محلول پلیمری و نفت مخزن مورد ارزیابی قرار گیرد. از آنجایی که مواد شیمیایی جزء گران ترین روش های ازدیاد برداشت محسوب می شوند، بنابراین استفاده بهینه از مواد شیمیایی می تواند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. در اکثر مطالعات صورت گرفته، غلظت بهینه مواد شیمیایی در حین سیلاب زنی در حدود کم تر از ۵۰۰۰ ppm گزارش شده است. استفاده از پلیمر با غلظت های بالا می تواند موجب جذب بیش از حد مواد شیمیایی بر روی سنگ مخزن شود که باعث کاهش تراوایی و ایجاد آسیب سازند خواهد شد. جذب مواد شیمیایی باعث تغییر در عملکرد فرایند تزریق خواهد شد و در نتیجه موجب کاهش تولید نفت می شود [۱۲ و ۱۱].



شکل ۷ نمودار گراندروی برای آب، نفت، و محلول پلی اکریل آمید با غلظت های مختلف

Fig. 7. Viscosity of water, oil, and nanocomposite solution with different concentrations

(۸) و (۹) مشخص شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد نانوذره، میزان گراندروی محلول کاهش می یابد به نحوی که محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۲ گراندروی بالاتری نسبت به محلول های با درصد نانو ۰/۵ و ۱ دارد. افزودن نانوذره

اگر $M < 1$ باشد بدین معناست که نفت با سرعتی بزرگ تر از آب حرکت می کند که در این حالت آب به عنوان عامل جا-به جاکننده قادر به جابه جا کردن نفت نیست و اگر $M > 1$ باشد در این صورت نفت با سرعتی کوچک تر از آب حرکت می کند و در این صورت

برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با غلظت ppm ۲۰۰۰ مقدار M محاسبه شده برابر است با:

$$M = 0/30 \text{ برای محلول با درصد نانو } 0/2$$

$$M = 0/37 \text{ برای محلول با درصد نانو } 0/5$$

$$M = 1/07 \text{ برای محلول با درصد نانو } 1$$

از مقادیر فوق نتیجه می شود که محلول نانوکامپوزیت پلیمری با غلظت ppm ۲۰۰۰ و با درصد نانو ۱ دارای بهترین تحرک پذیری نسبت به سایر محلول ها است. $M \approx 1$ است [۳۱].

مقدار کشش سطحی برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوذره در جدول (۳) مشخص شده است. همچنین تصاویر قطره نفت در محلول های نانو کامپوزیت پلیمری در شکل (۱۰) نشان

سیلیس به محلول پلیمری موجب کاهش برهم کنش دو فاز می شود. در ادامه عملکرد نانوذره سیلیکا بر روی نسبت تحرک پذیری محلول شیمیایی و نفت مخزن مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با غلظت ppm ۱۰۰۰ مقدار M محاسبه شده برابر است با:

$$M = 1/94 \text{ برای محلول با درصد نانو } 0/2$$

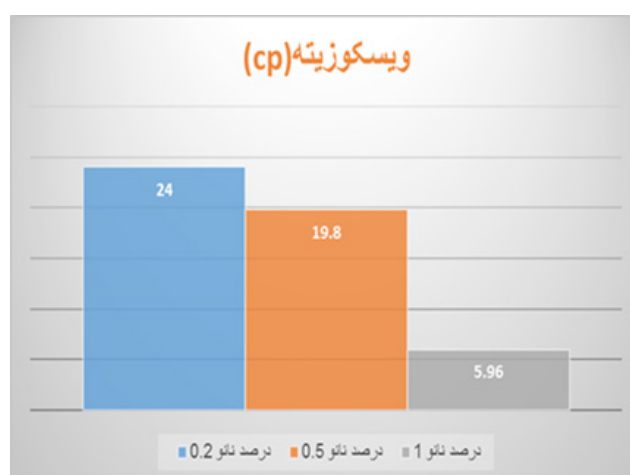
$$M = 2/44 \text{ برای محلول با درصد نانو } 0/5$$

$$M = 2/95 \text{ برای محلول با درصد نانو } 1$$

باتوجه به مقادیر M برای محلول هایی نانوکامپوزیت پلیمری با غلظت ppm ۱۰۰۰ مشخص می شود که $M > 1$ است.



شکل ۸ نمودار آزمون گرانی برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوسیلیکا در غلظت ppm ۱۰۰۰ آب سازند
Fig.8. Viscosity results for nanocomposite solutions with different nanosilica concentrations and 1000 ppm water salinity



شکل ۹ نمودار آزمون گرانی برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوسیلیکا در غلظت ppm ۲۰۰۰ آب سازند
Fig.9. Viscosity results for nanocomposite solutions with different nanosilica concentrations and 2000 ppm water salinity

جدول ۳ کشش بین سطحی برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوذره و نفت مخزن
Table 3: IFT measurements for nanocomposite solutions with different nanoparticles and reservoir oil

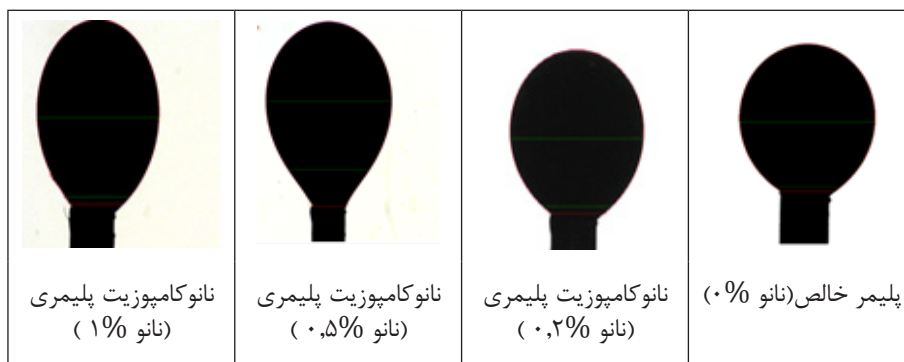
نانوکامپوزیت پلیمری (نانو ۱%)	نانوکامپوزیت پلیمری (نانو ۰.۵%)	نانوکامپوزیت پلیمری (نانو ۰.۲%)	پلیمر خالص (نانو ۰%)	توده سیال قطره (نفت خام)
18.34	18.81	20.70	21.13	کشش سطحی بر حسب (mN/m)

با هدف آب دوست شدن قرار می گیرد. این آزمایش در ۳ نوبت با فواصل زمانی مختلف انجام می شود. به همین منظور آزمایش اول پس از ۱ ساعت، آزمایش دوم پس از ۲ روز و آزمایش سوم پس از ۷ روز قرار گرفتن سنگ درون محلول، انجام می شود. در این آزمایش از قرار گرفتن قطره نفت خام بر روی سطح سنگ مخزن نفت دوست درون محلول نانوکامپوزیت پلیمری تصویربرداری می شود و زاویه تماس قطره توسط نرم افزار MB-Ruler اندازه گیری می شود. شکل قطره تشکیل شده بر روی سطح سنگ در شکل های (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) مشخص شده است.

با توجه به نتایج آزمون زاویه تماس، میزان ترشوندگی سنگ مخزن با گذشت زمان به سمت آب دوستی تمایل دارد که این میزان بعد از گذشت ۷ روز به خوبی

داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش IFT مشخص می شود که با افزایش درصد نانوذره سیلیکا، میزان نیروهای موئینه و کشش بین سطحی، که عامل به دام افتادگی نفت است، کاهش می یابد. کاهش کشش بین سطحی موجب افزایش سطح تماس بین آب و نفت مخزن شده که همان طور که در شکل (۱۰) دیده می شود، موجب باریک تر شدن قطره های نفت در حضور محلول پلیمری می شود. با افزودن نانوذرات سیلیکا به محلول پلیمری، به دلیل اندازه کوچک و سطح فعال بیشتر نانوذرات در مقابل پلیمر، سطح تماس بین آب و نفت مخزن افزایش یافته و در نتیجه میزان کشش بین سطحی کاهش می یابد. همچنین این نانوذرات دارای یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی



شکل ۱۰ تصویر قطره نفت در حضور محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوسیلیکا
Fig.10. Oil droplets in presence of nanocomposite solutions with different nanosilica concentrations

قابل مشاهده است. علاوه بر این، محلول پلیمر خالص تأثیر چندانی بر روی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به سمت آب دوستی ندارد؛ در صورتی که با افزایش درصد نانوذره سیلیکا، تمایل سنگ مخزن به سمت آب دوستی افزایش می یابد. میزان pH سنگ مخزن کربناته حدوداً ۹ است که این امر موجب تجمع بار مثبت بر روی سطح سنگ می شود. از طرفی نفت دارای گروه کربوکسیلیک و بار منفی بوده و به راحتی جذب سنگ مخزن شده در نتیجه سنگ مخزن نفت دوست می شود. زمانی که محلول نانوکامپوزیت پلیمری به مخزن تزریق می شود و با سطح سنگ کربناته

هستند و مادامی که در تماس با آب و نفت قرار می گیرند، موجب می شود محلول پلیمری و نفت مخزن راحت تر تغییر شکل داده و بیشتر بر روی هم بلغزند. به عبارت دیگر لطافت بین آب و نفت بیشتر می شود که باعث کاهش به دام افتادگی نفت درون حفره های سنگ مخزن می شود.

به منظور انجام آزمایش اندازه گیری زاویه تماس سنگ مخزن برش داده شده به مدت ۲۰ الی ۴۰ روز درون نفت خام قرار داده می شود. این عمل، به منظور نفت دوست شدن سنگ مخزن انجام می شود. سپس سنگ مخزن درون محلول های نانوکامپوزیت پلیمری



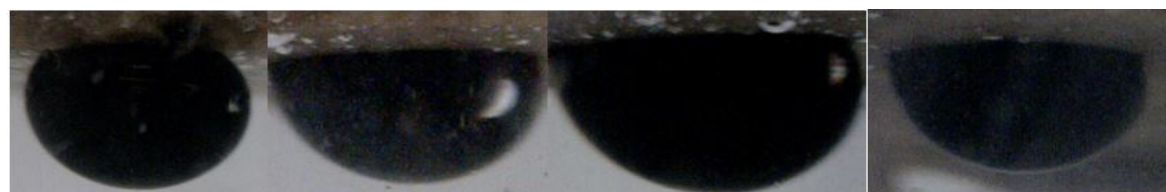
شکل ۱۱ تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن پس از ۱ ساعت قرارگیری در محلول (به ترتیب از راست به چپ: محلول پلیمر خالص، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۲، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۵ و محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۱)

Fig.11. Reservoir rock wettability alteration in presence of solutions after 1 hr (right to left respectively: polymer solution, nanocomposite with 0.2 percent nanosilica, nanocomposite with 0.5 percent nanosilica, and nanocomposite with 1 percent nanosilica)



شکل ۱۲ تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن پس از ۲ روز قرارگیری در محلول (به ترتیب از راست به چپ: محلول پلیمر خالص، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۲، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۵ و محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۱)

Fig.12. Reservoir rock wettability alteration in presence of solutions after 2 days (right to left respectively: polymer solution, nanocomposite with 0.2 percent nanosilica, nanocomposite with 0.5 percent nanosilica, and nanocomposite with 1 percent nanosilica)



شکل ۱۳ تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن پس از ۷ روز قرارگیری در محلول (به ترتیب از راست به چپ: محلول پلیمر خالص، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۲، محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۰/۵ و محلول نانوکامپوزیت پلیمری با درصد نانو ۱)

Fig.13. Reservoir rock wettability alteration in presence of solutions after 7 days (right to left respectively: polymer solution, nanocomposite with 0.2 percent nanosilica, nanocomposite with 0.5 percent nanosilica, and nanocomposite with 1 percent nanosilica)

آن ها بین -10 mV تا $+10\text{ mV}$ قرار دارد؛ میزان بار الکتریکی آن ها تقریباً خنثی است که نشان دهنده پایداری آن است. اما ذراتی که مقدار پتانسیل زتای آن ها بالاتر از $+30\text{ mV}$ یا پایین تر از -30 mV باشند، به شدت کاتیونی یا آنیونی هستند که در نتیجه به شدت ناپایدار هستند [۳۲ و ۳۳]. نتایج به دست آمده از آزمایش پتانسیل زتا نشان می دهد که با افزایش درصد نانوذره، میزان بار الکتریکی ذرات درون محلول ها کاهش یافته و در نتیجه مقدار پتانسیل زتا کاهش می یابد و این نشان دهنده پایداری محلول شیمیایی است.

در تماس قرار می گیرد، به دلیل بار منفی نانوذره، محلول، جذب سنگ شده و جاذبه بین نفت و سنگ ضعیف می شود. در نتیجه سطح تماس قطرات نفت با سنگ کم شده و زاویه تماس کاهش می یابد. پس به راحتی از سطح سنگ جدا شده و سنگ مخزن به سمت آب دوستی می رود. نتایج آزمون پتانسیل زتا برای محلول های نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوذره در جدول (۴) نشان داده شده است. میزان پتانسیل زتا برای محلول با غلظت ppm ۲۰۰۰ با محلول های رقیق شده آن برابر است. با توجه به معادله هنری، ذراتی که مقدار پتانسیل زتای

جدول ۴ نتایج حاصل از آزمایش پتانسیل زتا برای محلولهای نانوکامپوزیت پلیمری با درصدهای مختلف نانوذره
Table 4: Zeta potential results for nanocomposite with different nanosilica concentrations

توده سیال	میزان پتانسیل زتا بر حسب میلی ولت (mV)		
پلیمر خالص (نانو 0 %)	+9.5	+5.3	+4
نانوکامپوزیت پلیمری (نانو 0.2 %)	+2.2	+2.5	+1.7
نانوکامپوزیت پلیمری (نانو 0.5 %)	+3.4	+1.1	+1
نانوکامپوزیت پلیمری (نانو 1 %)	+2.5	-0.4	-1.1

نتایج

۱. نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با درصد نانو ۱، مناسب ترین پراکنش نانوذره در ساختار نانو کامپوزیت و بهترین عملکرد حرارتی را از خود به ترتیب در آزمون‌های SEM و TGA نشان می‌دهد.

۲. در آزمون گرانیروی بهترین غلظت محلول، ppm ۲۰۰۰ و بهترین نانو کامپوزیت پلیمری، نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با درصد نانو ۱ است.

۳. در آزمون IFT، نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با درصد نانو ۱ کم‌ترین کشش بین سطحی را دارد.

۴. پلیمر خالص تأثیر چندانی بر روی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به سمت آب‌دوست نخواهد داشت. در صورتی که افزایش نانوذره سیلیکا تمایل سنگ مخزن به سمت آب‌دوستی را افزایش می‌دهد.

۵. در آزمون پایداری نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با درصد نانو ۱ دارای بالاترین پایداری (کم‌ترین مقدار پتانسیل زتا) است.

۶. بهترین نانو کامپوزیت پلیمری در فرایند ازدیاد برداشت، نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با درصد نانو سیلیکای ۱ است.

مراجع

- 2013.
- 12-Hendraningrat L., Li S. and Torsæter, O., Effect of some Parameters Influencing Enhanced Oil Recovery Process Using Silica Nanoparticles, SPE 2013, 165955.
- 13-Zhu D., We L., Wang B. and Feng Y., Energies, 2014, 7.
- 14-Nguyen B.D., Ngo T.K., Bui T.H., Pham D.Kh., Dinh X.L. and Nguyen Ph.T., Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 6.
- ۱۵-اعلایی، جمال؛ واشقانی، ابراهیم؛ رحمت پور، علی، تهیه ی هیدروژل های شبکه ای درهم (IPN) نانوکامپوزیتی بر پایه پلی اکریل آمید و مطالعه رفتار تورمی و کاربرد آنها برای ازدیاد برداشت نفت، رساله دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۸).
- ۱۶-حکمت زاده، عبدالوحد؛ همتی، محمود، شبیه سازی سیلابزنی پلیمری در یکی از مخازن نفتی ایران، اکتشاف و تولید، ۵۸، (۱۳۹۰).
- ۱۷-ریبیعی، احمد؛ لنگرودی، امیر؛ جمشیدی، هاجر؛ گیلانی، مهدی، تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت هیبریدی پلی آکریل آمید - نانوذرات سیلیکا، علوم و تکنولوژی پلیمر، ۵، ۴۰۶-۴۱۴، (۱۳۹۱).
- ۱۸-دارابی، معصومه؛ صادقی، محمد؛ علی مردان، زهرا، بررسی ویژگی های گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی پایه کارائینان حساس به محیط های یونی، پژوهش های کاربردی در مهندسی شیمی - پلیمر، ۱، ۴۹-۵۸، (۱۳۹۳).
- ۱۹-ورامنش، اکبر؛ سلیمان، روح الله، نانوکامپوزیت های پلیمر/گرافن: سنتز، خواص و کاربردها، اولین همایش ملی تکنولوژی های نوین در شیمی و پتروشیمی، تهران، (۱۳۹۳).
- ۲۰-تمثیلیان، یوسف؛ رضانی، احمد؛ آیت الهی، شهاب الدین، مروری بر کاربرد نانومواد در فرایند ازدیاد برداشت نفت، فناوری نانو، ۸، (۱۳۹۵).
- ۲۱-بهرامیان، بهاره؛ موسوی مقدم، عاطفه؛ همتی، محمود؛ وفايي، محسن، بررسی تأثیرذرات نانو رس مونت موریلونیت بر ژل پلیمرهای مورد استفاده در عملیات انسدادآب در مخازن نفت، اکتشاف و تولید، ۶۸، (۱۳۸۹).
- 22-Gandomkar A., Rahimpour M.R., Investigation of Low-Salinity Waterflooding in Secondary and Tertiary Enhanced Oil Recovery in Limestone Reservoirs, ENERG FUELS, 12, 29 2015, 7792-7781.
- 23-Gohn D., Dyke V. and Kasperski K., Thermogravimetric Study of Polyacrylamide with Evolved Gas Analysis, J POLYM SCI POLY CHEM, 1993, 1823-1807, 31.
- 24-Yang M.H., The Two-Stage Thermal Degradation of Polyacrylamid, POLYM TEST, 1997, 198-191, 17.
- ۱-خلیلی نژاد، سید شهرام؛ امیدوار، میلاد؛ محمودی، امید؛ مطالعه شبیه سازی روشهای سیلابزنی شیمیایی، اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۱۱۷، (۱۳۹۳).
- ۲-علیزاده، پروین؛ محمودی، میثم؛ تکنولوژی های نوین در ازدیاد برداشت نفت، اولین همایش ملی تکنولوژی های نوین در شیمی و پتروشیمی، تهران، (۱۳۹۳).
- 3-Raffa P., Broekhuis A., and Picchioni F., Polymeric Surfactants for Enhanced Oil Recovery: A Review, J PETROL SCI ENG, 145 2016, 733-723.
- 4-Chen Z., Schuman T.P. and Bai B., Polyacrylamide and its Derivatives for Oil Recovery, Doctoral Dissertations, Missouri University of Science and Technology, 2016.
- ۵-شرکت ایده سازان عصر آفتاب، کاربرد فناوری نانو در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت خام، ماهنامه فناوری نانو، ۲۱۳، ۲۲-۱۸، (۱۳۹۴).
- 6-Sinha Ray S. M. Okamoto., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing, PROG POLYM SCI., 2003, 1641-1539, 11, 28.
- 7-Suleimanov B.A., Ismailov F.S. and Veliyev J., Effect of Nano Fluids Made by Anionic Surfactant on Interfacial Forces Tension of Surfactant Solution, J PETROL SCI ENG, 78 2011.
- 8-Nguyen P.T., Huu Do B., Pham D.Kh., Nguyen H.A., Pham D.Q. and Nguyen, B.D., Evaluation on the EOR Potential Capacity of the Synthesized Composite Silica-Core/ Polymer-Shell Nanoparticles Blended with Surfactant Systems for the HPHT Offshore Reservoir Conditions, SPE 2012, 157127.
- 9-Ju B., Fan T. and Li Zh., Improving Water Injectivity and Enhanced Oil Recovery by Wettability Control Using Nanopowders, J PETROL SCI ENG, 2012, 216-206, 87-86.
- 10-Ehtesabi H., Ahadian M., Taghikhani V. and Ghazanfari M.H., Enhanced Heavy Oil Recovery in Sandstone Cores Using TiO2 Nanofluids, ENERG FUELS, 2014, 430-423, 28.
- 11-Roustaei A., Saffarzadeh S. and Mohammadi M., An Evaluation of Modified Silica Nanoparticles' Efficiency in Enhancing Oil Recovery of Light and Intermediate Oil Reservoirs. Egypt. J. Petrol, 433-427, 22, 3

۲۵- خضرای، محمود؛ پرهیزکار، نفیسه؛ شهرابی، تقی، میکروسکوپ الکترونی روبشی عبوری و کاربرد آن در فناوری نانو و علم مواد، فناوری نانو، ۱۱، (۱۳۹۴).

26- Abdallah W., Buckley J.S. and Carnegie A., Fundamentals of Wettability, Oil Field Review, 2007 ,61-44.

27- Plaza I., Ontiveros-Ortega A., Calero J. and Aranda V., Implication of Zeta Potential and Surface Free Energy in the Description of Agricultural Soil Quality: Effect of Different Cations and Humic Acids on Degraded Soils, SOIL TILL RES, 2015 ,158-148.

28- Jang J.Y., Park H.W., Formation and Structure of Polyacrylamide-Silica Nanocomposites by Sol-Gel Process, J APPL POLYM SCI, 2001 ,1823-1817 ,83.

29- Glover P., Formation Evaluation, Relative Permeability, MSc Course Notes, ,130-104 2010.

30- Sarem S., Development Geology Reference Manual, Waterflooding: Part 10, Reservoir Engineering Methods, 1992.

31- Wang Zh, Yu T., and Wang X., Chemicals Loss and the Effect on Formation Damage in Reservoirs with ASP Flooding Enhanced Oil Recovery, J NAT GAS SCI ENG, ,1389-1381 ,33 2016.

32- Clogston J.D., Patri A.K., Chapter 6: Zeta Potential Measurement, Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, Methods in Molecular Biology, ,70-63 ,697 2011.

33- Larsson M., Hill A., Duffy J., Suspension Stability, why Particle Size, Zeta Potential and Rheology are Important. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, ,214-209 ,20 2012.