

## Concentration-Behavioral, Adsorption, Flooding, Relative Permeability Studies of CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM Polymeric Nanocomposite in Two Reservoir Lithologies

Hossein Bahraminejad, Abbas Khaksar Manshad\*

Department of Petroleum Engineering, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology (PUT), Abadan, Iran

### Abstract

**Research subject:** Nanomaterials are substances that, because of their size, can easily penetrate small pores and apply their impact. Nanofluids can allow appropriate wettability change in the reservoir rock, therefore, an accurate understanding of the behavioral mechanisms of these nanofluids is important in changing the wettability. This is because if there is no proper understanding of these mechanisms, they may exhibit the opposite behavior and cause damage to the reservoir. In previous research, CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM nanocomposite was synthesized and mechanistically introduced.

**Research approach:** In this study, in continuation of the previous study, the behavioral and mechanism study has been investigated in a more accurate and documented manner; and spectral absorption tests, chemical flooding, and relative permeability diagrams confirm the effectiveness of enhanced oil recovery results of this nanocomposite. In carbonate rocks due to the positive surface charge of the rock and the negative charge of the nanocomposite, adsorption of nanomaterials in a double electrode layer state has been suggested as the dominant mechanism of wettability change. In sandstone rocks due to the charge coincidence of rock surface and nanomaterials which are both negative, the mechanism of disjoining pressure was the dominant mechanism of wettability change. To prove the abovementioned behaviors 200 ppm concentration of nanofluid was analyzed by spectroscopy method of adsorption analysis to validate the attraction forces of the nanocomposite with carbonate rocks and repulsion forces with sandstones.

**Main results:** Dynamic chemical flood tests were performed to confirm the effectiveness of this material in increasing oil production and showed 8.5% and 6.35% increase in oil production for carbonate and sandstone lithologies, respectively. Relative permeability diagrams showed an intersection point in the carbonate system with a 10% increase in water saturation and an intersection point in the sandstone system with a 12% increase in water saturation and the behavioral effect of the material at the studied concentrations.

### key words

Nanocomposite

CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM

Enhanced oil recovery

Flooding

Relative permeability

\*To whom correspondence should be addressed:

khaksar@put.ac.ir

مطالعات غلظت رفتاری، جذب، سیلاب‌زنی، تراوایی نسبی نانوکامپوزیت پلیمری  
CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM در دو سنگ‌شناسی مخزنی

حسین بهرامی نژاد، عباس خاکسار منشاد\*

گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱  
بهار ۱۴۰۰، صفحه ۸۶-۶۹

چکیده

**موضوع تحقیق:** نانومواد از جمله موادی هستند که به علت اندازه‌ای که دارند به راحتی می‌توانند به حفرات ریز نفوذ کرده و تأثیر خود را بگذارند. شناخت دقیق سازوکارهای رفتاری این نانوسیالات در تغییر ترشوندگی امری ضروری است. چرا که اگر شناخت مناسبی بر این سازوکارها وجود نداشته باشد ممکن است با رفتار عکس باعث ضرر و آسیب به مخزن شوند.

**روش تحقیق:** در این مطالعه در ادامه مطالعه پیشین نویسندگان بررسی رفتاری و سازوکاری به صورت دقیق‌تر و مستند-تر بررسی شده و آزمون‌های جذب طیفی، سیلاب‌زنی شیمیایی و نمودارهای تراوایی نسبی تأییدکنندگان نتیجه ازدیاد برداشتی این نانوکامپوزیت است. در سنگ‌های کربناته جذب نانوماده در حالت دولایه الکتریکی به‌عنوان سازوکار غالب و در سنگ‌های ماسه‌ای فشار جدایشی سازوکار غالب تغییر ترشوندگی به دست آمد. به منظور تأیید مطالب آزمون جذب طیفی در حضور متقابل نانوسیال غلظت ppm ۲۰۰ در دو سامانه کربناته و ماسه‌سنگی انجام شد که میزان جاذبه و دافعه الکترواستاتیکی در کربناته‌ها و ماسه‌سنگ‌ها اثبات شد. نتایج آزمون جذب، بیانگر وجود دو فرایند جذب و ته‌نشینی برای سامانه کربناته و فرایند ته‌نشینی برای سامانه ماسه‌سنگی بود.

**نتایج اصلی:** آزمون دینامیک سیلاب‌زنی شیمیایی به منظور تأیید اثرگذاری این ماده در افزایش تولید انجام شد. سیلاب‌زنی نانوسیالی به عنوان ازدیاد برداشت تولید نفت ۵۶/۵ و ۵۹/۵۵ درصدی را به ترتیب برای سامانه نانوسیال ppm ۲۰۰-سنگ کربناته و نانوسیال ppm ۱۵۰۰-سنگ ماسه‌ای نشان دادند که به ترتیب ۸/۵ و ۶/۳۵ درصد نسبت به تزریق آب شور ازدیاد برداشت نتیجه حاصل شده است. نمودارهای تراوایی نسبی با افزایش ۱۰ درصدی اشباع آب نقطه تقاطعی در سامانه کربناته و با افزایش ۱۲ درصدی اشباع آب نقطه تقاطعی در سامانه ماسه‌سنگی و اثرگذاری رفتاری ماده را در غلظت‌های

کلمات کلیدی

نانوکامپوزیت

CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM

ازدیاد برداشت نفت

سیلاب‌زنی

تراوایی نسبی

\*مسئول مکاتبات:

مورد بررسی نشان دادند. khaksar@put.ac.ir

## ۱ مقدمه

نیاز روز افزون انرژی به واسطه افزایش جمعیت دنیا بر کسی پوشیده نیست. طبق گزارش‌هایی که اداره اطلاعات انرژی ایالات متحده (U.S. Energy Information Administration) سالانه منتشر می‌کند، تا سال ۲۰۴۰ همچنان نیاز به سوخت‌های هیدروکربوری با افزایش رو به رو است. به‌طوری که تا سال ۲۰۴۰ به میزان تقریباً ۱۰۰۰ BTU (British Thermal Unit) نیاز به سوخت‌های مایع همچون نفت وجود دارد. همچنین طبق پیش‌بینی‌های صورت گرفته نیاز به گاز طبیعی هم رو به افزایش است. بنابراین با توجه به محدودیت منابع هیدروکربوری که در دنیا وجود دارد، استفاده حدکثری از این منابع بسیار مهم و ضروری است. با گذشت زمان، بیش‌تر مخازن هیدروکربوری دیگر به طور طبیعی و با انرژی خود قادر به تولید نیستند. روش‌های افزایش برداشت از مخازن به طور کلی به دو دسته افزایش برداشت ثانویه و افزایش برداشت ثالثیه تقسیم‌بندی می‌شوند. افزایش برداشت ثانویه شامل کلیه فرآیندهایی که به افزایش فشار مخزن کمک می‌کنند و باعث می‌شوند که افت فشار مخزن ناشی از تولید، کاهش باید و به صفر برسد و از این طریق باعث افزایش عمر تولیدی مخزن می‌شوند. از روش‌های ازدیاد برداشت ثانویه می‌توان به تزریق گاز به کلاهیگ گازی اشاره کرد. روش‌های ازدیاد برداشت ثالثیه به فرآیندهایی گفته می‌شود که در لایه مخزنی انجام و باعث افزایش برداشت می‌شود که شامل روش‌های حرارتی، میکروبی و استفاده از مواد شیمیایی می‌شود [۱]. به طور کلی علم ازدیاد برداشت با استفاده از دانش مهندسی مخازن و همچنین شناسایی پارامترها و فاکتورهای اساسی که در تولید نقش دارند و استفاده از مواد و روش‌هایی که باعث بهبود این پارامترها می‌شوند باعث افزایش تولید از مخازن می‌شوند [۲]. از پارامترهای مهمی که در تولید نقش دارند می‌توان به خواص سیالات و همچنین خواص پتروفیزیکی همانند خواص سیال مانند گرانی، نسبت گاز محلول و... اشاره کرد. از پارامترهای مهم که جز خواص سنگ مخزن است می‌توان به ترشوندگی، تراوایی و تخلخل اشاره کرد [۳]. برخی از این پارامترها را می‌توان بهبود بخشید و برخی نیز قابل تغییر نیستند. یکی از این پارامترها که نقش تعیین‌کننده و اساسی در تولید دارد، ترشوندگی است [۴]. عمده مخازن به صورت طبیعی نفت دوست هستند، نفت دوست بودن سنگ‌ها باعث می‌شود که نفت در حفرات ریز سنگ باقی بماند و در نتیجه میزان اشباع نفت باقی مانده زیاد شود و بازیافت نفت کاهش پیدا کند [۵]. در طول سالان گذشته مطالعات زیادی بر روی تغییر ترشوندگی از نفت‌دوست به آب‌دوست صورت گرفته است. با پیشرفت دانش و فناوری و

همچنین علم مواد، پیدا کردن موادی که بیش‌ترین تغییر ترشوندگی را ایجاد کند و بیش‌ترین بازده را داشته باشد چالش مهمی است که روز به روز در حال بهبود است [۶]. یکی از مواردی که باید به آن توجه کرد با توجه به کوچک بودن اندازه حفرات محیط متخلخل، موادی که مورد استفاده قرار می‌گیرند باید این قابلیت را داشته باشند که با نفوذ به این نواحی تأثیر خود را بگذارند، ترشوندگی را به آب‌دوستی تغییر دهند و نفت را به بیرون از حفرات ریز و در نتیجه مابقی حفرات برانند. نانوذرات از جمله موادی هستند که این قابلیت را دارند و با توجه به اهمیت آنان روز به روز در حال پیشرفت هستند [۷]. در این زمینه مطالعات زیادی صورت گرفته است و اخیراً با پیشرفت علم مواد، با ارائه نانوکامپوزیت‌ها که شامل دو یا چند نانوماده است و در قالب نانوکامپوزیت، باعث افزایش بهره‌دهی و تأثیر بیش‌تر این مواد می‌شوند. تعدادی از مطالعات پیشین در جدول ۱ به‌صورت خلاصه ارائه شده است [۸،۹]. با توجه به کارایی بالایی که این نانومواد در اثر بخشی به پارامترهای مهم مخزن مانند ترشوندگی دارند، شناخت سازوکارها و رفتارهای آن‌ها بسیار حائز اهمیت است. شناخت هرچه بیشتر از رفتار و عملکرد نانومواد باعث می‌شود که بازدهی بالاتری را داشته باشیم. در بسیاری از موارد عدم شناخت کافی بر سازوکار و رفتارهای این نوع مواد باعث می‌شود که نتیجه عکس گرفته شود.

در مطالعه پیشین [۱۹] با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{PAM/CuO/TiO}_2$  به بررسی سازوکاری تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته و ماسه‌سنگ پرداخته شد. مطالعه سنتر صحیح نانوذرات مورد تأیید قرار گرفت. با اندازه‌گیری ترشوندگی سنگ‌های کربناته، غلظت ppm ۲۰۰ به عنوان غلظت بهینه ارائه شد و ۹۰/۳ درصد بهبود ترشوندگی مشاهده شد. همچنین در ماسه‌سنگ غلظت ppm ۱۵۰۰ به عنوان غلظت بهینه و درصد بهبود ترشوندگی ۹۱/۳ به دست آمد. نتایج و بررسی‌های مطالعه قبلی به صورت خلاصه ذکر شده است تا از اتلاف وقت و ابهام در مطالعه این بررسی جلوگیری شود. در این مطالعه با استفاده از نانوکامپوزیت به بررسی سازوکارهای این نانومواد و تأثیری که بر روی ترشوندگی سنگ‌های کربناته و ماسه‌سنگ دارند پرداخته شده است. همچنین با انجام مطالعات بر روی تغییر ترشوندگی در دو نوع سنگ کربناته و ماسه‌سنگ به تفاوت‌ها و رفتارهای متفاوت این سنگ‌ها در برخورد با نانومواد پرداخته شده است و در نهایت مقدار بهینه غلظت نانومواد که در آن بیش‌ترین تغییر ترشوندگی از نفت‌دوست به آب‌دوست برای دو نوع سنگ کربناته و ماسه‌سنگ اتفاق می‌افتد، ارائه شده است. علاوه بر بررسی رفتاری آزمون‌های

جدول ۱ خلاصه‌ای از مطالعات پیشین در زمینه کاربرد ازدیاد برداشتی نانوذرات  
Table 1 A review of previous studies on enhanced oil recovery application of nanoparticles

| Authors               | Reference | Materials                                                                    | Result                                                                                                                                                     |
|-----------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nowrouzi et al.       | [10]      | TiO <sub>2</sub> , MgO, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | TiO <sub>2</sub> nanoparticles can alter the wettability states from an oil-wet state to a water-wet state, meanwhile the increase in oil recovery factor. |
| Assef et al.          | [11]      | MgO and smart water                                                          | Addition of MgO into smart water causes stronger wettability alteration.                                                                                   |
| Kapusta et al.        | [12]      | SiO <sub>2</sub>                                                             | SiO <sub>2</sub> able the wettability alteration from oil or mixed-wet to water-wet conditions.                                                            |
| Maghzi et al.         | [13]      | SiO <sub>2</sub>                                                             | SiO <sub>2</sub> could change the wettability from oil-wet to water-wet conditions.                                                                        |
| Adel et al.           | [14]      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and SiO <sub>2</sub>                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> shows weaker impacts on increase of recovery factor when compared with SiO <sub>2</sub> .                                   |
| Seid Mohammadi et al. | [15]      | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | Adsorption of γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on surface of calcite rock able the situation of wettability alterations and increase of recovery factor.   |
| Roustaei et al.       | [16]      | Naturally wet polysilicon (NWP) and hydrophilic/lipophilic polysilicon (HLP) | NWP nanoparticles have stronger impact on rock wettability, while HLP nanoparticles have higher influence on reduction of oil-water interfacial tension.   |
| Shah et al.           | [17]      | CuO NP                                                                       | CuO nanoparticles are able to increase oil recovery from heavy oil reservoirs.                                                                             |
| Wu et al.             | [18]      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>               | Iron oxide can increase the recovery factor under laboratory conditions.                                                                                   |

نیز در جدول ۲ آمده است. نانوسیالات با استفاده از آب مقطر تهیه شده است و نمونه نفت خام که از میدان نفتی سروستان در جنوب ایران گرفته شده، با استفاده از توری ۵ میکرومتری با دقت صاف شده است. نمونه نفت مورد استفاده از نوع نفت مرده سبک بوده و مشخصات آن در جدول ۳ آمده است. همچنین به منظور به دست آوردن داده‌های لازم برای شناسایی رفتار نانوکامپوزیت و مقایسه سازوکارهای بهینه‌سازی در انواع سنگ از دو نوع سنگ معمول کربناته و ماسه‌سنگ استفاده شده است. نمونه‌های سنگ مورد استفاده در این تحقیق از رخنمون‌های سطحی جمع‌آوری شده است.

جذب طیفی با روش کالبراسیون حذف طیف‌های زائد برای دو غلظت مذکور انجام شد تا تأییدی بر رفتار غلظتی باشد. آزمون‌های سیلاب‌زنی شیمیایی برای دو غلظت بهینه در دو سنگ کربناته و ماسه‌سنگی انجام و مطالعات اثرگذاری ازدیاد برداشت شیمیایی انجام شد. تراوایی‌های نسبی نانوسیال و نفت در محیط متخلخل کربناته و ماسه‌سنگی نیز بررسی شد تا از اثرگذاری‌های پیشین اطمینان حاصل شود.

## ۲ تجربی

### ۲-۱ مواد

برای سنتز نانوکامپوزیت (PAM/CuO/TiO<sub>2</sub>) از مواد شیمیایی و پلیمرهایی با بالاترین کیفیت استفاده شده است و مشخصات شیمیایی و فیزیکی نانوکامپوزیت

جدول ۲ مشخصات شیمیایی و فیزیکی نانوکامپوزیت استفاده شده [۱۹]  
Table 2 Chemical and physical properties of used nanocomposite [19]

|                                                        |                                                                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Hydrogen potential                                     | 7.5 – 6.5 for concentrations below 1500 ppm                         |
| Electrical conductivity range                          | 630 – 490 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for concentrations below 1500 ppm |
| Size of particles                                      | %90 of particles were sized below 40 nm                             |
| Weight loss if placed in the temperature 200 °C        | 8.13 %                                                              |
| Weight loss if placed in the temperature 300 °C        | 16.23 %                                                             |
| Crystallinity of TiO <sub>2</sub> in the nanocomposite | anatase                                                             |
| Crystallinity of CuO in the nanocomposite              | tenorite                                                            |
| Color                                                  | Darkish brown                                                       |

۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ قطعه در میلیون (Parts Per Million)، برای ارزیابی پایداری نانوسیال از آزمون پتانسیل زتا استفاده شد. دستگاه Zetasizer Ver. 7.03 ساخت شرکت Malvern Instruments به کار گرفته شد. از تمامی غلظت‌ها مقدار کمی نمونه‌برداری شد و در محیط اتاق به نمونه‌ها فرصت داده شد تا همگی به تعادل دمایی برسند تا اثرات عدم یکسان بودن دما بر آزمون اثر گذار نباشد. محیط پخش-شدگی نمونه‌ها همگی آب مقطر منتخب بود و به همین علت ضریب محیط پخش‌شدگی برای دستگاه بر اساس مرجع استاندارد دستگاه ۱,۳۳ تعریف شد. برای جلوگیری از القای خطای ناشی از رسوب‌گذاری یا ته‌نشینی مواد بر آزمون پتانسیل زتا مکان اندازه‌گیری ۲ میلی‌متر بالاتر از ته نمونه تنظیم شد.

## ۲-۲ آماده‌سازی محلول نانوکامپوزیت و بررسی پایداری نانوسیال

برای تهیه محلول ابتدا با مشخص کردن غلظت مورد نیاز، درصد وزنی نانوکامپوزیت را محاسبه کرده و وزن می‌کنیم. سپس نانوکامپوزیت را درون آب مقطر می‌ریزیم برای اینکه محلول همگن و یکنواخت شود، به وسیله روش‌هایی در آب پراکنده می‌شود. پراکندگی ذرات در ابعاد نانو در آب مقطر با استفاده از فنون مختلف انجام می‌شود [۲۰]. در این مطالعه، روش تحریک فراصوت به دلیل ابعاد نانویی ذرات به کار رفته است. نانوکامپوزیت سنتز شده در غلظت‌های مشخص به آب مقطر اضافه و به خوبی هم زده می‌شود تا هرگونه تراکم اولیه از بین برود. سپس محلول با استفاده از دستگاه فراصوت مدل Hielscher UP200H به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار داده می‌شود و محلول‌های همگنی از این نانوکامپوزیت در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰

جدول ۳ اجزای تشکیل‌دهنده نفت خام مرده سبک مورد استفاده (مخزن سروستان) [۱۹]  
Table 3 Components of used light dead crude oil [19]

| Component | n-butane | i-pentane | n-pentane | 2-methyl pentane | 3-methyl pentane | n-hexane | Methylcyclo-pentane | Benzene | Cyclopentane | 1,1-dimethyl cyclopentane | Other isomers | Total  |
|-----------|----------|-----------|-----------|------------------|------------------|----------|---------------------|---------|--------------|---------------------------|---------------|--------|
| Percent   | 4.59     | 11.66     | 18.92     | 16.28            | 7.45             | 19.47    | 8.12                | 5.18    | 1.46         | 5.06                      | 1.81          | 100.00 |

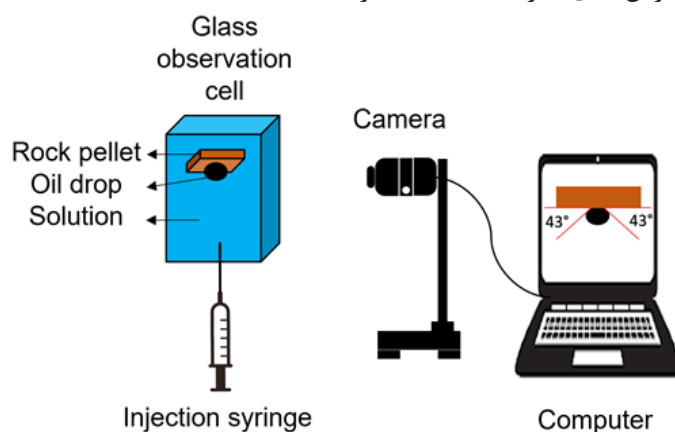
## ۲-۳ اندازه‌گیری ترشوندگی و میزان تغییرات ترشوندگی

روش زاویه تماس که نشان‌دهنده درجه ترشوندگی بین سنگ و سیال است یکی از متداول‌ترین روش‌ها در مطالعات مربوط به ترشوندگی است. در مخزن، گرایش چسبندگی سطحی هر سیال به سنگ مخزن متفاوت است زیرا بیش از یک مایع در منافذ وجود دارد. این امر باعث می‌شود تا شرایط رقابتی به وجود آید که مایعات با شدت‌های مختلف به سطح آن چسبیده و از زاویه‌های مختلف تماس با سطح استفاده کنند که به آب‌دوستی یا نفت‌دوستی سنگ بستگی دارد [۲۱]. در این مطالعه برای اندازه‌گیری زاویه تماس بین نانوسیال و نفت خام مورد استفاده بر روی سطح سنگ از دستگاه مدل Fars EOR Technologies 6000 VIT تهیه شده توسط دانشگاه صنعت نفت، استفاده شده است. ابتدا بخشی از سنگ‌های کربناته و ماسه‌سنگ را برش داده و مانند قرص‌های نازک، صاف و صیقلی می‌شوند. در مرحله بعد، قرص‌های نازک با آب مقطر

تمایل دارد به روی سطح آب برسد به سمت بالا حرکت کرده و بر روی سطح سنگ قرار می‌گیرد. با قرار دادن نورپردازی قدرتمند در پشت ظرف شیشه‌ای (روشنایی قدرتمند امکان ردیابی لبه‌های قطره را بر روی قطعات نازک سنگ فراهم می‌کند) و به کمک دوربینی با وضوح بالا در قسمت جلویی تصاویر ثبت می‌شود. سه قطره بر روی قسمت‌های مختلف قطعه نازک سنگ قرار داده می‌شود، سپس با استفاده از نرم‌افزار تحلیل تصاویر Digimizer، شکل قطره تجزیه و تحلیل می‌شود. لبه‌های قطرات ردیابی و زاویه تماس تعادل با سطح سنگ اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۱).

## ۲-۴ طیف‌سنجی جذب اشعه فرابنفش-نور مرئی (UV-Vis)

هر دو سنگ کربناتی و ماسه‌سنگی خرد شده و توسط غربال‌های (الک) شماره ۵۰ (۲۹۷ میکرومتر - اندازه شن و ماسه متوسط) و شماره ۷۰ (۲۱۰ میکرومتر - اندازه شن و ماسه ریز) مورد غربالگری قرار گرفتند تا اندازه همه



شکل ۱ دستگاه آزمایشگاهی اندازه‌گیری زاویه تماس برای تعیین میزان ترشوندگی  
Fig. 1 Laboratory device for measuring contact angle to determine the wettability

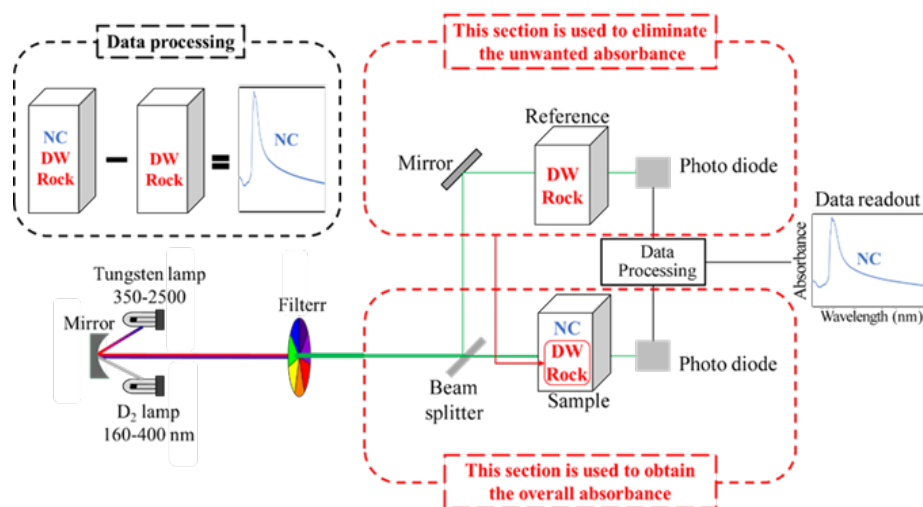
دانه‌های موجود برای انجام آزمون برابر و هرگونه اثر ناهمگنی اندازه حذف شود. در ذرات کربناته برای از بین بردن هرگونه اثر آلودگی سنگ‌شناسانه ماسه‌سنگی در ذرات مورد آزمون به عنوان کربناته خالص، تحت روند شستشوی دوره‌ای با اسید هیدروفلوئوریک و آب مقطر قرار می‌گرفتند تا ماسه‌سنگ از کربناته شسته شود و کربناته خالص استحصال شود. ذرات ماسه‌سنگی نیز برای حذف اثرگذاری ناخالصی‌های کربناته‌ای، تحت روند شستشوی دوره‌ای اسید هیدروکلریک و آب مقطر قرار می‌گرفتند تا آلودگی کربناته‌ای برای آزمایش‌های ماسه‌سنگ حذف شود. با توجه به غلظت‌های دیگر، نانوسیال ppm ۲۰۰ برای اثبات حداکثر نیروی جذب الکترواستاتیک آن با کربناته‌ها و حداکثر نیروی دافع الکترواستاتیک با ماسه‌سنگ‌ها تهیه شده است که از لحاظ نظری بایستی منجر به نشان دادن جذب

و تولوئن کاملاً شسته شدند تا ناخالصی‌های سطحی و گردوغبار حاصل از برش از بین بروند. سپس در درون محفظه تجمع قرار داده شدند و با اعمال فشار psi ۱۰۰۰ نفت به محفظه تزریق شد و سپس در کوره با دمای ۸۰ درجه قرار داده شد. قطعه‌های نازک سنگ در این شرایط به مدت ۲۰ روز نگهداری شدند که به خوبی پیر شوند. کلیه این کارها برای این است که به شرایط نفت‌دوستی سنگ مخزن واقعی شبیه شوند. بعد از اینکه قطعات نازک سنگ‌ها آماده شد، می‌توان ترشوندگی را در حضور نفت خام و نانوسیال مورد نظر محاسبه کرد. بدین منظور قطعات در ظروف شیشه‌ای کوچک که پر از نانوسیال مورد نظر با غلظت مشخص است قرار داده می‌شود. قطعات با کمی فاصله از انتهای ظرف شیشه‌ای قرار گرفته‌اند و سپس نفت خام از سوزن تزریق شده و باتوجه به اینکه



نانوسیال عبور می‌دهد و بالعکس. فرایند کلی انجام آزمون جذب نانوکامپوزیت به همراه نحوه کالیبراسیون با استفاده از این دستگاه در شکل ۲ توضیح داده شده است. طیف‌سنجی از محدوده طول موج ۳۸۰ تا ۷۸۰ نانومتر که بیانگر نورمرئی و از محدوده طول موج ۱۰ تا ۳۸۰ نانومتر که بیانگر بخش محدوده طول موجی فرابنفش است را پوشش می‌دهد. طول موج‌های بین ۱۵۰ و ۲۰۰ نانومتر و طول موج کوتاه‌تر از ۱۵۰ نانومتر به ترتیب توسط اکسیژن و نیتروژن جذب می‌شوند. اکسیژن و نیتروژن دو ترکیب اصلی هوا هستند و هوا نیز در سطح آزمایش وجود دارد، بنابراین طول موج‌های کوتاه‌تر از ۲۰۰ نانومتر به‌طور تقریبی برای آزمایش‌های طیف‌سنجی جذب کاربردی ندارد [۲۲]. از این رو در این آزمایش تابش‌های الکترومغناطیسی و فعل-وانفعالات مولکول‌ها برای دامنه‌های طیفی بیش از ۲۰۰ نانومتر در نظر گرفته شده است. حد مرز بالایی ۷۸۰ نانومتر انتخاب شده که برای به دست آوردن پوشش کامل طیف نورمرئی باشد. در اینجا همچنین باید گفت اتم‌ها می‌توانند نسبت به تابش و طول موج‌های این محدوده طیفی واکنش نشان دهند.

کم‌تر طول موج‌های موج ساطع شده دستگاه UV/Vis در آزمون سامانه کربناته-نانوسیال نسبت به سامانه ماسه-سنگ-نانوسیال شود. بنابراین، نانوسیال‌های مورد نظر آماده شد و با ذراتی خالص و همگن ماسه-سنگ و کربناته در دو ظرف مجزا مختلط شد. زمان صفر آزمایش لحظه اختلاط نانوسیال و ذرات سنگ تنظیم شده است. در هر اندازه‌گیری، یک مرحله کالیبراسیون برای از بین بردن سایر پارامترهای ناخواسته که منجر به ایراد در تشخیص و ارتباط جذب طیف در سامانه با جذب نانوکامپوزیت در نانوسیال می‌شود، انجام شد. کالیبراسیون سامانه نانوسیال - ذرات ماسه-سنگ سامانه آب مقطر - ذرات ماسه-سنگ انتخاب شد. همچنین برای سامانه نانوسیال - ذرات سنگ کربناته، آب مقطر - ذرات کربناته به عنوان آزمون کالیبراسیون انتخاب شد که به منظور از بین بردن تأثیرات ناخواسته انحلال سنگ یا مواد تشکیل‌دهنده سنگ در طول انجام آزمون است. کالیبراسیون یا از بین بردن جذب ناخواسته در شکل ۲ توضیح داده شده است. دستگاه طیف-سنجی UV-Vis مدل UV-Vis 2800 طراحی شده توسط UNICO برای تعیین طیف‌سنجی



شکل ۲ فرایند انجام آزمون جذب نورمرئی و فرابنفش در سامانه‌های اختلاطی نانوسیال - ذرات سنگ در دما و شرایط محیطی توسط روش انجام کالیبراسیون UV/Vis دستگاه طیف‌سنجی

Fig. 2 Process of performing visible and ultraviolet absorption test in nanofluid-rock mixing systems at environmental temperature and conditions by UV/Vis spectroscopy and calibration method

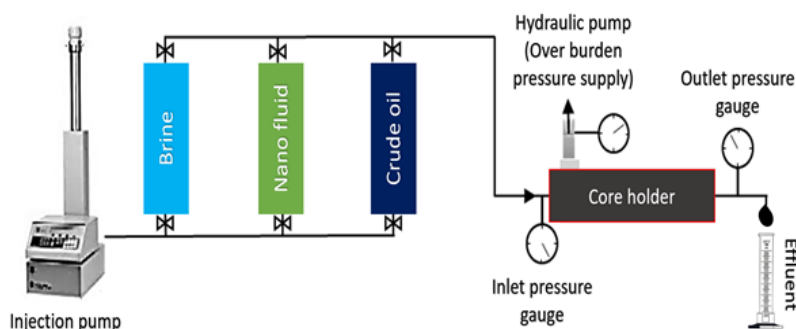
## ۵-۲ آزمایش سیلاب‌زنی شیمیایی مغزه

پس از اندازه‌گیری خصوصیات پتروفیزیکی مغزه‌ها و تثبیت اشباع آب غیر قابل کاهش (Swirr) و اندازه‌گیری میزان نفت درجا (OOIP) و نفت‌دوست کردن نمونه‌های مغزه، سیلاب‌زنی مغزه‌ها در دو مرحله تزریق آب شور ۵۰,۰۰۰ ppm NaCl به عنوان ازدیاد برداشت ثانویه و تزریق نانو سیال به عنوان ازدیاد برداشت ثالثیه انجام شد. در این قسمت سعی بر

جذب اشعه فرابنفش و طیف نورمرئی مورد استفاده قرار گرفت و میزان جذب نانوکامپوزیت موجود در نانوسیال بر روی سطح سنگ با اندازه‌گیری میزان افت دامنه امواج ساطع شده درحین انتقال از قسمت بالای ظرف نمونه نانوسیال تعیین شد؛ زیرا هنگام انجام آزمون جذب ذرات سنگ در پایین ظرف آزمایش قرار گرفته است که جذب نانوکامپوزیت درون نانوسیال بر روی سطح سنگ باعث کاهش غلظت نانوکامپوزیت در نانوسیال می‌شود و میزان طیف بیش‌تری را از

همچنین برای به دست آوردن منحنی نفوذپذیری نسبی استفاده می‌شود. مغزه، نفت‌دوست‌شده کربناته و مغزه نفت‌دوست‌شده ماسه‌سنگی در این آزمایش استفاده شدند که مرحله تزریق آب شور برای هر دو در یک شرایط انجام شد که شرایط ازدیاد برداشت ثانویه برای هر دو یکسان شود.

مشاهده اثربخشی کاهش کشش بین‌سطحی آب و نفت و تغییر میزان ترشوندگی از وضعیت نفت‌دوستی ابتدایی سامانه به حالت آب‌دوستی سامانه بوده است که از طریق آزمایش سیلاب‌زنی مغزه و محاسبه منحنی‌های تراوایی نسبی مشاهده خواهد شد. شکل ۳ طرح‌واره دستگاه سیلاب‌زنی مورد استفاده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، در صورت



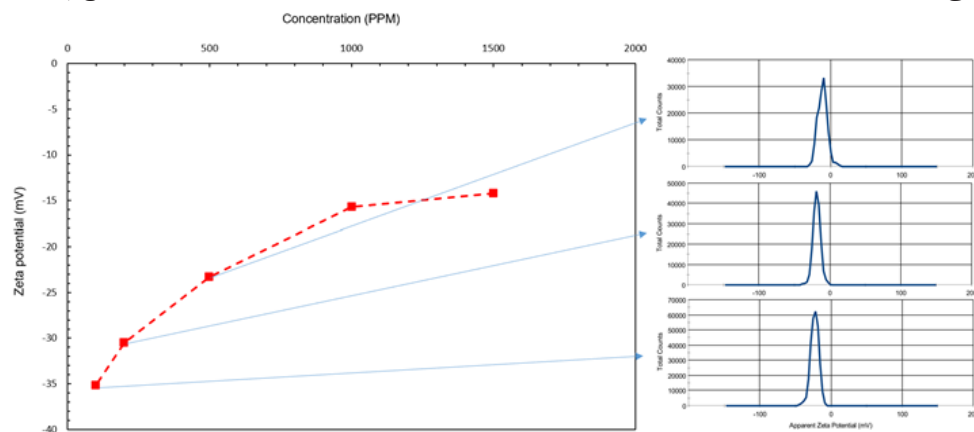
شکل ۳ طرح‌واره دستگاه سیلاب‌زنی  
Fig. 3 Schematic of core flooding device

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ آزمون پتانسیل زتا

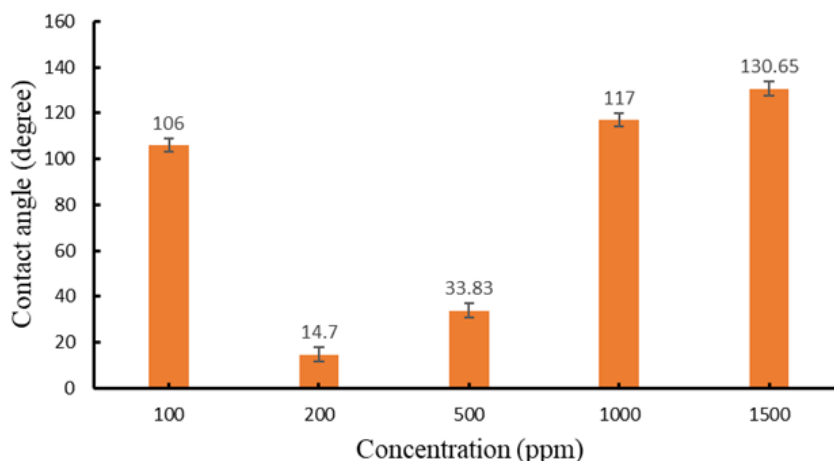
برای ارزیابی پایداری نانوسیال از آزمون پتانسیل زتا استفاده می‌شود. مقادیر مشخص شده توسط آزمون زتا شرایط پتانسیل دولایه الکتریکی ماده را در سیال نشان می‌دهد. افزایش در این مقدار، صرف‌نظر از علامت آن، به معنای افزایش نیروی دافعه بین هر دو نانوماده است و منجر به پایداری بیش‌تر این ماده در محلول آبی که در آن پخش شده، می‌شود. به طور کلی، ۲۵ میلی‌ولت پتانسیل زتا (بدون در نظر گرفتن نشانه آن) می‌تواند به‌عنوان مقدار جداسازی در نظر گرفته شود تا بتواند سطوح کم بار را از سطوح پر بار تشخیص دهد [۲۳، ۲۴]. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، غلظت‌های زیر ۵۰۰ ppm از این مقدار عبور کرده و به همین ترتیب به‌عنوان سطوح پربار طبقه‌بندی

نیاز به تزریق در سامانه، از پمپ هیدرولیک برای انجام فرآیندهای تزریق دقیق استفاده شده است. مایعات لازم برای تزریق به محیط متخلخل تهیه شده و در محفظه‌های انتقال قرار می‌گیرند. تزریق مایع هیدرولیک در پشت پیستونهای محفظه‌های انتقال منجر به تزریق مایع هدف به محیط متخلخل مغزه می‌شود. مغزه در نگهدارنده مغزه قرار داده می‌شود و از اطراف از طریق لاستیک منفردکننده جریان محیطی، جریان سیال از بین دیواره‌های محیط متخلخل و محیط غیرمتخلخل قطع می‌شود. ورودی و خروجی قسمت نگهدارنده مغزه به دستگاه اندازه‌گیری فشار اختلافی مجهز شده است تا اختلاف فشار ورودی-خروجی محیط متخلخل را ثبت کند. سیالات خروجی برای به‌دست آوردن درصد بازیابی نفت و اشیاع لحظه‌ای سیالات برای محاسبه تراوایی نسبی اندازه‌گیری شد. داده‌های این آزمایش



شکل ۴ مقادیر پتانسیل زتا و غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت در نانوسیالات آماده شده  
Fig. 4 Zeta potential at different concentrations of the nanocomposites in prepared nanofluids





شکل ۵ زاویه تماس قطرات نفت در نانوسیال بر روی سطح سنگ کربنات در دما و فشار محیط (اندازه‌گیری زاویه بعد از مدت سه ساعت پایداری قطره روی سطح سنگ) [۱۹]

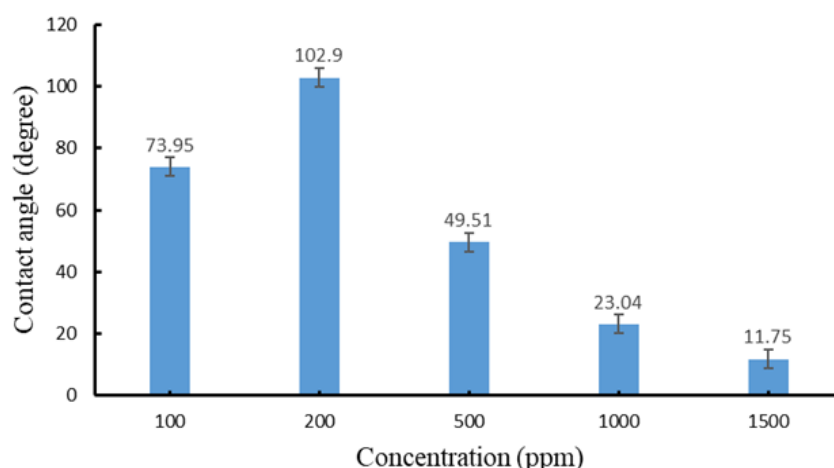
Fig. 5 Contact angle of the oil droplets on the surface of carbonate rock in nanofluid, at ambient temperature and pressure (the angles measured after three hours of droplet stability on the rock surface) [19]

می‌شوند، به این معنی که نانوکامپوزیت سنتز شده در این غلظت‌ها ثبات کلوییدی قانع‌کننده‌ای دارد. ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ به ترتیب منجر به زاویه‌های ۱۰۶ درجه و ۱۴/۷ درجه، ۳۳/۸۳ درجه، ۱۱۷ درجه و ۱۳۰/۶۵ درجه شد. کم‌ترین زاویه تماس ۱۴/۷ درجه، برای غلظت ۲۰۰ ppm به دست آمد.

تغییر شدید ترشوندگی این نانوکامپوزیت از زاویه اولیه ۱۵۱ درجه تا ۱۴/۷ درجه سانتی‌متر از اثرات هماهنگ‌کننده و هم‌افزایی تک‌تک اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت  $\text{PAM/CuO/TiO}_2$  است. این کاهش در زاویه تماس، بهینه‌سازی ۹۰/۳ درصدی از تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوستی را نشان می‌دهد.

### ۲-۳ آزمون‌های تعیین ترشوندگی ۱-۲-۳ نتایج تحلیل ترشوندگی و تغییرات ترشوندگی ۱-۱-۲-۳ کربناته

شکل ۵ زاویه تماس سطح قطعه نازک سنگ کربناته با نفت خام را در غلظت‌های مختلف نانوسیالات نشان می‌دهد. مقدار برای زاویه تماس اولیه در آب مقطر و سطح کربناته پیرشده با نفت، ۱۵۱ درجه محاسبه شد. غلظت نانوکامپوزیت در نانوسیال ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ ppm

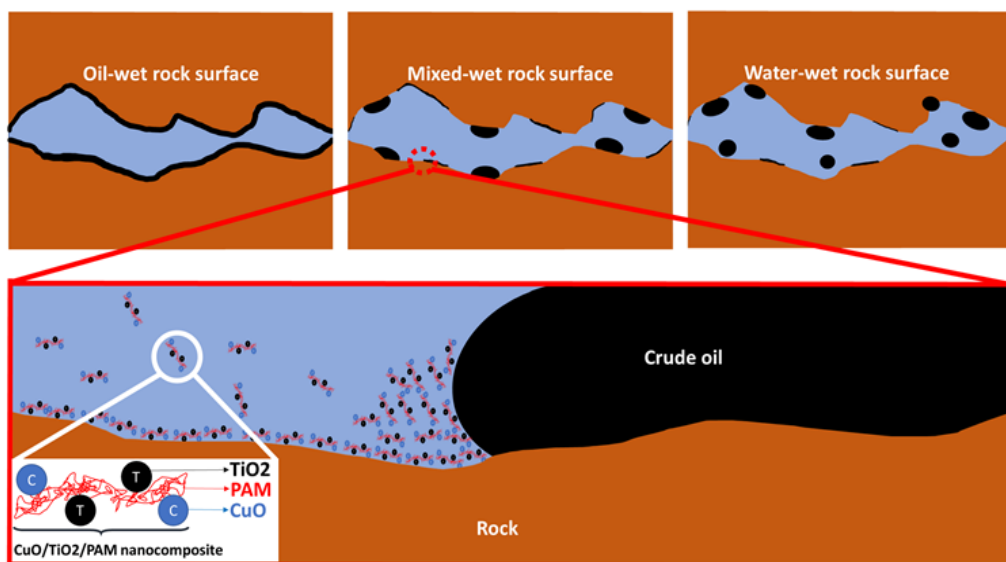


شکل ۶ زاویه تماس قطرات نفت در نانوسیال بر روی سطح سنگ ماسه‌سنگ در دما و فشار محیط (اندازه‌گیری زاویه بعد از مدت سه ساعت پایداری قطره روی سطح سنگ)

Fig. 6 Contact angle of the oil droplets on the surface of sandstone rock in nanofluid, at ambient temperature and pressure (the angles measured after three hours of droplet stability on the rock surface)

## ۳-۲-۱-۲-۳ ماسه‌سنگ

کاربرد نانوکامپوزیت مورد نظر برای مشاهده تغییر ترشوندگی و تمایل به آب‌دوستی در سنگ‌های ماسه‌سنگی نیز در دما و فشار محیطی مورد آزمایش قرار گرفت. ابتدا زاویه تماس در سامانه آب مقطر-نفت خام-ماسه‌سنگ برابر با ۱۳۵/۲۵ درجه محاسبه شد. سپس زاویه تماس نانوسیالات حاوی غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت محاسبه شد که در شکل ۶ گزارش شده



شکل ۷ نحوه عملکرد نانوکامپوزیت در تغییر ترشوندگی در محیط متخلخل  
Fig. 7 The procedure of nanocomposite wettability alteration in porous media

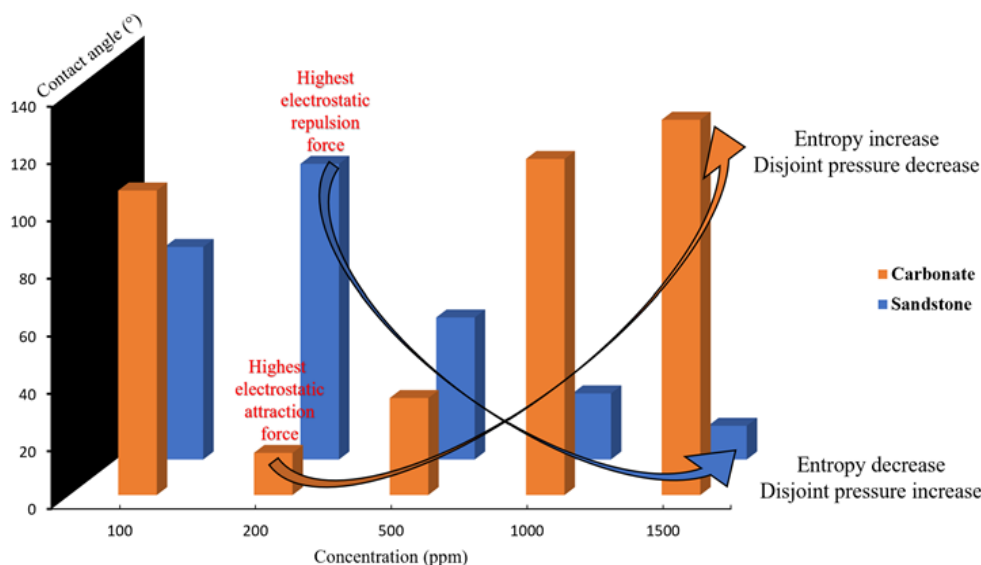
## ۳-۳-۱ سازوکار دولایه الکتریکی

همانطور که توسط چنگارا، نیکوف، واشان، تروخیمچوک و هندرسون (۲۰۰۴) [۲۷] در مورد سازوکار تغییر ترشوندگی سطحی گزارش شده است، نانوسیال‌ها فیلم نازکی از نانومواد را روی سطح جامد ایجاد می‌کنند و قرارگیری نانومواد در این فیلم به صورت قرارگیری در فواصل منظم از هم بر روی سطح سنگ است که این نظم فاصله‌ای ناشی از یکسان بودن نیروی دافعه بین نانومادهای درون سیال است که در پتانسیل زتا مقدار آن مشخص شده است و تمایل به ظاهر شدن لایه‌های منظم نانومواد روی سطح را دارد. این فیلم نازک منتشر شده بر روی سطح سنگ می‌تواند نفت، پارافین و گاز چسبیده به سنگ را از سطح جدا کند. جداسازی این مواد از گرایش نفت‌دوستی سنگ‌ها کم می‌کند و تمایل به سوی آب‌دوستی را ایجاد می‌کند. شدت این پدیده عمدتاً به خواص نانوسیالات و نانوذرات پراکنده، در مقایسه با سنگ مخزن بستگی دارد و این فیلم در نتیجه تغییر در میزان ترشوندگی توسط مواد نانو شکل می‌گیرد. این سازوکار که به آن دولایه الکتریکی یا Electrical Double Layer (EDL) گفته می‌شود در جهت خودبه‌خودی بوده و انرژی آزاد گیبس در سامانه را به

است. زاویه تماس گزارش شده برای غلظت ۱۰۰ ppm، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ به ترتیب ۷۳/۹۵ درجه، ۱۰۲/۹ درجه، ۴۹/۵۱ درجه، ۲۳/۰۴ درجه و ۱۱/۷۵ درجه است. بنابراین، زاویه تماس ۱۱/۷۵ درجه بهترین شرایط را برای تغییر ترشوندگی سنگ‌های ماسه‌سنگی برای افزایش ترشوندگی به سمت آب‌دوستی آن‌ها به وجود می‌آورد. برخلاف کربنات‌ها، غلظت بهینه در ۱۵۰۰ ppm برای ماسه‌سنگ‌ها مشاهده می‌شود. این غلظت بهینه‌سازی ۹۱/۳ درصدی برای تغییر زاویه تماس و بهبود آب‌دوستی را ارائه می‌کند. نحوه عملکرد کلی نانوکامپوزیت در فرایند تغییر ترشوندگی از حالت نفت‌دوستی به حالت آب‌دوستی توسط نانوماده در محیط متخلخل در شکل ۷ نشان داده شده است.

## ۳-۳ بررسی سازوکارها

قبل از هرگونه بحث در مورد سازوکارهایی که باعث تغییر ترشوندگی سنگ‌های مورد بررسی توسط نانوسیالات می‌شود، باید مفاهیم نانوسیالات و تغییر ترشوندگی را توضیح داد. به طور کلی، مایعات حاوی نانومواد پراکنده در دامنه ۱-۱۰ نانومتر به عنوان



شکل ۸ مقایسه زاویه‌های تماس تعادلی حالت برای قطره‌های نفت در سامانه نانوسیال، نفت و سنگ‌های کربناته یا ماسه‌سنگ  
Fig. 8 Comparison of the equilibrium contact angles for oil droplets in the system of nanofluid, oil and carbonate or sandstone rocks

در مخزن فشار بیش‌تری توسط این ماده‌ها ایجاد می‌شود که به این فشار القایی، فشار جدایشی یا Disjoining Pressure می‌گویند. این مواد نانوذرات، ساختارهایی را در نزدیکی قطره‌های نفت در نزدیکی سطح ایجاد می‌کنند که شبیه به گوه است که هر چه اندازه ذرات کم‌تر، غلظت ذرات بیش‌تر و نیروی دافعه بین ذرات بیش‌تر باشد. این گوه تیزتر خواهد شد که افزایش غلظت آنتروپی بیش‌تری را در سامانه ایجاد می‌کند و آنتروپی بیش‌تر نیز گوه را تیزتر می‌کند و نتیجتاً فشار جدایشی را افزایش می‌دهد. در این حالت علامت بودن بار الکترواستاتیکی سطح سنگ و نانوماده‌ها نیروی دافعه بیش‌تری ایجاد می‌کند که باز هم حرکت براونی را زیاد و نهایتاً فشار جدایشی را افزایش می‌دهد. این سازوکار کاملاً برای سنگ ماسه‌سنگی و این نانوکامپوزیت حکم‌فرما است.

### ۳-۳-۴ بررسی مقایسه‌ای رفتار نانوسیال در برابر سنگ کربناته و ماسه‌سنگ

در مطالعه پیشین نویسندگان رسانایی الکتریکی محلول‌های ساخته‌شده با غلظت‌های مختلف گرفته شد و نتیجه داد که محلول ۲۰۰ ppm از نانو کامپوزیت PAM/CuO/TiO<sub>2</sub> نسبت به مابقی غلظت‌ها، آزادسازی یونی بیش‌تری را انجام می‌دهد که الکترولیت قوی‌تری را ایجاد می‌کند. پس بار منفی شدید ایجاد شده در غلظت ۲۰۰ ppm باعث شد نانوسیال در این غلظت به‌عنوان الکترولیت قوی عمل کنند. دو سازوکار ذکر شده در آنتروپی در تضاد با یکدیگر هستند؛ به صورتی که ایجاد دولایه الکتریکی نیازمند بار الکترواستاتیکی مخالف سنگ و نانوماده است و

سمت صفر می‌برد که پایداری در سامانه کسب شود [۲۸]. اما افزایش آنتروپی در سامانه مخالف ایجاد این دولایه می‌شود که باعث تخریب یا عدم ایجاد این لایه می‌شود؛ اما در صورتی که انرژی خودبه‌خودی ایجاد این لایه، بیش‌تر از انرژی تخریب آن توسط افزایش آنتروپی باشد، دولایه الکتریکی تشکیل خواهد شد. دلیل اصلی ایجاد انرژی تولید دولایه روی سنگ، مخالف بودن بار الکترواستاتیکی سطحی سنگ با بار نانو ماده است که در سنگ‌های کربناته این شرایط ایجاد می‌شود. طبق گفته‌های آویارد، بنکس، کلینت، (۲۰۰۳) [۲۹] ویژگی‌های سطح سنگ، درجه حرارت مایعات پایه، سطح شوری و به‌ویژه غلظت، ماهیت و اندازه نانوذرات بر پیشرفت این فیلم تشکیل‌شده تأثیر می‌گذارد.

### ۳-۳-۲ سازوکار فشار جدایشی

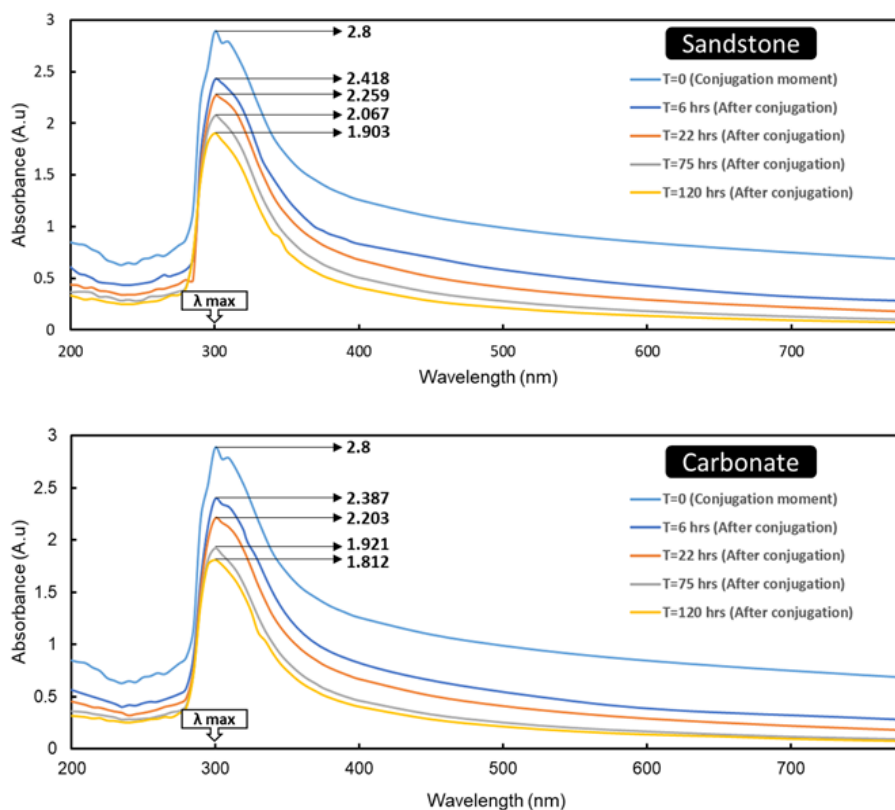
در تحقیق دیگری که حاصل مطالعه مک الفرش و همکاران (۲۰۱۲) [۳۰] بود دریافت شد که با نانو کردن ماده‌ها سطح ویژه آن‌ها افزایش پیدا می‌کند و به همین علت حرکت براونی (Brownian motion) ماده‌ها در ابعاد نانو نسبت به ابعاد ماکرو آن‌ها بسیار بیش‌تر است. بنابراین در استفاده در ابعاد نانو از ذرات این مواد حرکت براونی (که حرکات تصادفی نانوذرات معلق در مایع است) بسیار بیش‌تری را ایجاد می‌کنند. نیروی دافعه الکترواستاتیکی بیش‌تر این ذرات که از پتانسیل زتا ناشی می‌شود این عامل را تشدید می‌کند. افزایش این حرکت در ابعاد نانو ایجاد می‌شود و نتیجتاً این حرکت-ها، نیروهای بیش‌تری را وارد سامانه می‌کنند. در نتیجه ثابت بودن سطح سنگ

می‌شود هیچ نانوماده‌ای حتی به سطح نزدیک نشود که باعث می‌شود در این حالت ضعیف‌ترین حالت آبدوستی ایجاد شود. اما با افزایش غلظت آنتروپی زیاد می‌شود و حرکت براونی زیاد می‌شود و نتیجه می‌شود که فشار جدایشی زیاد شود و گوه تیزتر شود و نهایتاً تغییر ترشوندگی به سمت آبدوستی با این سازوکار در افزایش غلظت قوی‌تر شود. بنابراین، در ماسه‌سنگ، افزایش غلظت فراتر از ۲۰۰ ppm باعث افزایش فشار جدایشی و کاهش زاویه تماس می‌شود؛ به طوری که کم‌ترین زاویه تماس و کارآمدترین مقدار در غلظت ۱۵۰۰ ppm به‌دست آمد.

### ۳-۵ نتایج آزمون طیف سنجی جذب اشعه فرابنفش-نورمرئی (UV-Vis)

اندازه‌گیری با نمونه‌برداری از قسمت بالایی مایعات ظرف انجام شده است. هر آزمایش با کالیبراسیون مناسب انجام شد، یعنی هر آزمایش آزمون جذب نانوسیال - سنگ با استفاده از آزمون آب مقطر - سنگ با هدف از بین بردن هرگونه اثر انحلالی ذرات سنگ یا اثرات ناخواسته دیگر در اندازه‌گیری‌ها کالیبره شد. شکل ۹ طیف جذب UV-Vis را برای ترکیب ماسه‌سنگ و کربنات با ۲۰۰ ppm نانوسیال غلیظ نشان می‌دهد. مشاهدات جذب باید در طول موجی بررسی شود که

آنتروپی حداقلی را احتیاج دارد که طبق شکل ۸ در غلظت ۲۰۰ ppm نانوسیال (که بالاترین الکترولیت در این غلظت است) دارای بار مخالف با سنگ کربناته است (زیرا بار نانوسیال منفی و بار سطح سنگ کربناته مثبت است)، بنابراین در این غلظت با ایجاد قوی‌ترین حالت EDL ترشوندگی را بسیار بهبود بخشیده است اما با افزایش غلظت، آنتروپی سامانه زیاد می‌شود و ایجاد EDL به مشکل بر می‌خورد و در غلظت‌های بالا عملاً ایجاد EDL غیرممکن است و در ترشوندگی بهبودی را نمی‌تواند ایجاد کند. پس لزوم ایجاد EDL توسط نانوماده بر روی سنگ ایجاد الکترولیت توسط نانوسیال است و علاوه بر این شرط، بایستی بار الکترواستاتیکی سنگ با بار نانوسیال مخالف باشد و همچنین آنتروپی سامانه حداقلی باشد. تنها در این شرایط دولایه الکتریکی ایجاد خواهد شد و در غیر این صورت سازوکار تغییر ترشوندگی نانوماده فشار جدایشی خواهد بود. همان‌طور که در شکل ۸ پیدا است برای ماسه-سنگ‌ها بار الکترواستاتیکی سطحی سنگ با بار نانوسیال یکسان است که باعث عدم احراز شرایط EDL می‌شود و نتیجتاً سازوکار فشار جدایشی روی کار می‌آید. در غلظت ۲۰۰ ppm نانوسیال در قوی‌ترین حالت الکترولیت خود است و بارهای الکترواستاتیکی نانوسیال و سنگ یکسان و هر دو منفی هستند که باعث

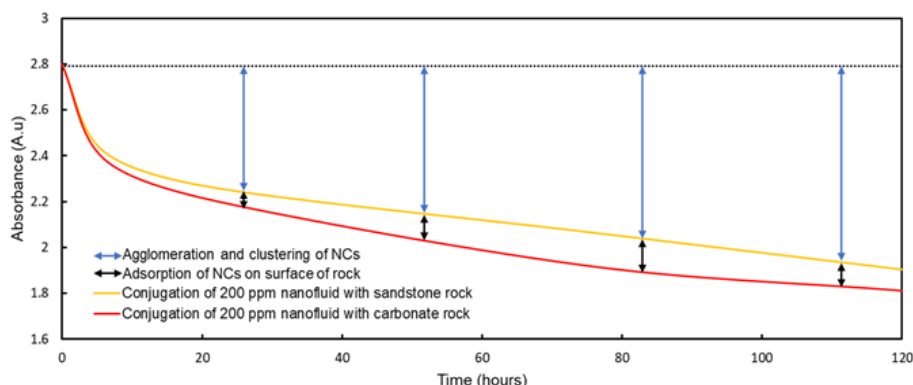


شکل ۹ نتایج طیف جذبی امواج فرابنفش و مرئی برای غلظت ۲۰۰ ppm نانوسیال و سنگ‌شناسی‌های کربناته و ماسه‌سنگ در شرایط محیطی و دمای محیطی ۲۶ درجه سانتی‌گراد در پنج زمان مختلف بعد از لحظه اختلاط

Fig. 9 Results of the ultraviolet and visible wave absorption spectra for 200 ppm nanofluid and carbonate and sandstone lithologies under ambient conditions and ambient temperature of 26 °C at five different times after mixing

می‌شود. بنابراین نانوکامپوزیت کم‌تری در محیط مورد آزمون وجود دارد که جذب طیفی را انجام دهد. بنابراین با توجه به شکل ۱۰ متوجه خواهیم بود که میزان طیفی کربناته‌ها نسبت به ماسه‌سنگ‌ها کم‌تر است که این نکته بیانگر این است که در سیستم نانوسیالی که در اختلاط با کربناته‌ها بوده عاملی باعث جذب نانوکامپوزیت بر روی خود شده که غلظت نانوکامپوزیت

جذب حداکثری در آن طول موج اتفاق افتاده باشد. این طول موج با لانندای حداکثری ( $\lambda_{max}$ ) نشان داده می‌شود. لانندای حداکثری در اینجا همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، ۳۰۰ نانومتر برای نانوکامپوزیت PAM / CuO / TiO<sub>2</sub> است. مطالعات بایستی در این طول موج تفسیر شود. در شکل ۹ مقادیر جذب امواج در زمان‌های مختلف پس از اختلاط سیال و



شکل ۱۰ میزان جذب طیفی برای طول موج ۳۰۰ نانومتر در دو سامانه اختلاطی نانوسیال - ماسه‌سنگ/کربناته بر حسب زمان از لحظه اختلاط در شرایط محیطی و دمای محیطی ۲۶ درجه سانتی‌گراد

Fig. 10 Spectral absorption for a wavelength of 300 nm in two nanofluid-sandstone / carbonate mixing systems in terms of passed time after the moment of mixing under ambient conditions and ambient temperature of 26 °C

کم‌تری در نانوسیال مشاهده می‌شود. در ماسه‌سنگ‌ها نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین نانوماده و سطح سنگ ماسه‌سنگ وجود دارد که در این غلظت هیچ کلئیدی از نانوکامپوزیت حتی نمی‌تواند نزدیک سطح سنگ شود چه بسا بر روی آن جذب شود که باعث می‌شود از غلظت نانوکامپوزیت در نانوسیال به این دلیل کاسته نشود و در نتیجه اختلاط ماسه‌سنگ و نانوسیال جذب طیفی بیش‌تری را نسبت به کربناته‌ها گزارش می‌دهد که به علت بیش‌تر بودن تعداد نانوکامپوزیت‌های جذب نشده در محلول نانوسیال ماسه‌سنگی نسبت به کربناته‌ای است. برای هر دو اختلاط ماسه‌سنگ/کربناته و نانوسیال ۲۰۰ ppm علاوه بر اثر جذب روی سطح سنگ، عامل به هم پیوستن نانوماده‌ها و رسوب نیز باعث کاهش غلظت نانوماده در نانوسیال و نتیجتاً کاهش جذب طیفی در آزمایش و نتایج می‌شود. این اثر از نوع سنگ مستقل بوده و در هر دو اختلاط نشان داده شده در شکل ۱۰ برای نانوسیال ۲۰۰ ppm یکی است.

### ۳-۶ نتایج آزمون سیلاب‌زنی شیمیایی مغزه‌ها

برای بررسی دینامیک عملکرد نانوسیال، از آزمون سیلاب‌زنی استفاده شده است. مغزه سنگ کربناته و ماسه‌سنگی مورد استفاده ابتدا به طور کامل شسته شده است و پس از خشک کردن کامل، توزین شده است. سپس با اختلاف وزن مغزه در حالت اشباع کامل با آب، حجم فضای خالی و به تبع آن تخلخل

سنگ در ازای طول موج‌های مختلف نشان داده شده است. اگر ردیابی میزان جذب موج با طول موج ۳۰۰ نانومتر برای هر سنگ‌شناسی ماسه‌ای و کربناته‌ای بر حسب زمان رسم شود، شکل ۱۰ حاصل می‌شود که بیانگر کاهش زیاد جذب موج در مراحل ابتدایی و کاهش با روند کم‌تر در مراحل انتهایی است. دلیل این مهم کلوخه شدن زود هنگام ذرات درشتی که در مراحل ساخت نانوسیال توسط دستگاه فراصوت موفق به شکست کامل کلوخه خود نشده بودند؛ زیرا دلیل فرایند کلوخه شدن چسبندگی ذرات به همدیگر توسط نیروهای ضعیفی است که منجر به بالا رفتن اندازه تا مجتمع‌های میکرونی می‌شود. همچنین ناخالصی‌های حتی اندک موجود باعث می‌شوند که در مراحل ابتدایی سریعاً ته‌نشین شوند. به صورت کلی تمامی مواردی که عملکردی شبیه سیال کلئیدی نداشته باشد (زیرا در سامانه مورد بررسی فقط نانوکامپوزیت عاری از هرگونه ماده دیگری بررسی شده است که به همین علت، انتظار سامانه کلئیدی را داریم)، در مراحل ابتدایی رسوب خواهد کرد و دیگر از دید فرستنده و گیرنده دستگاه جذب طیفی خارج خواهد شد.

همان‌طور که در بخش قبلی توضیح داده شد، نانوسیالات ۲۰۰ ppm حالت دافعه الکترواستاتیک با ماسه‌سنگ و جاذبه الکترواستاتیک با کربناته را نشان می‌دهد؛ بنابراین در این غلظت روی کربناته‌ها جذب بسیار بالایی دارد. جذب بالای نانوکامپوزیت روی کربناته‌ها باعث کاهش غلظت نانوکامپوزیت در نانوسیال

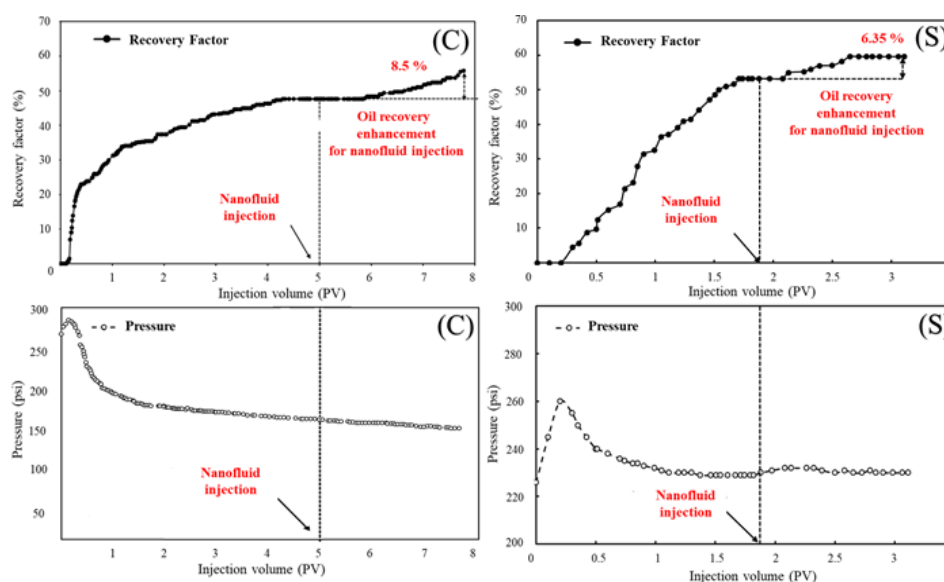
جدول ۴ مشخصات مغزه‌های مورد استفاده در سیلاب‌زنی  
Table 4 Specifications of used cores in flooding experiments

| Injection rate<br>(cc/min) | Permeability<br>(md) | Irreducible<br>water<br>saturation<br>(%) | Pore volume<br>(cc) | Porosity (%) | Plug<br>diameter<br>(cm) | Plug length<br>(cm) | Brine<br>flooding-oil<br>recovery (%) | Plug      |
|----------------------------|----------------------|-------------------------------------------|---------------------|--------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|
| 0.5                        | 13.4                 | 47                                        | 33.06               | 37           | 3.65                     | 8.50                | 53.2                                  | Sandstone |
| 0.5                        | 16                   | 41                                        | 20.21               | 24           | 3.65                     | 8.50                | 48                                    | Carbonate |

شور تا حدی ادامه می‌یابد که مطمئن شویم دیگر در اثر تزریق آب شور به عنوان یکی از روش‌های سیلاب‌زنی معمول، تولید نفتی نخواهیم داشت تا در مرحله ثالثیه، هرچند تولید انجام شد حاصل از عملکرد نانوسیال باشد. در این آزمون تزریق با دبی ۵/۱ سی‌سی بر دقیقه انجام می‌شود. در مرحله تولید ثانویه نهایتاً برای ماسه‌سنگ و کربناته شاهد بوده‌ایم. سیلاب‌زنی شیمیایی کربناته با نانوسیال ۲۰۰ ppm و سیلاب‌زنی شیمیایی ماسه‌سنگی با نانوسیال ۱۵۰۰ ppm انجام می‌گیرد تا اثر گذاری کاهش تنش بین‌سطحی آب - نفت و تغییر ترشوندگی اعمالی توسط نانوکامپوزیت استفاده شده تحلیل شود. کاهش تنش بین‌سطحی در مطالعه پیشین نویسندگان بررسی شده است که به دلیل عدم ایجاد ابهام در اینجا نیز گزارش می‌شود. میزان تنش بین‌سطحی برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ ppm به ترتیب برابر ۲۵/۲۳، ۱۵/۶۰، ۲۴/۲۸، ۲۹/۳۳ و ۲۵/۳۶ است.

اندازه‌گیری شده است. مشخصات کامل نمونه مغزه در جدول ۴ آورده شده است.

در این آزمایش ابتدا مغزه را با نمونه آب سازندی اشباع می‌کنیم. سپس با تزریق نفت، مغزه را به اشباع آب کاهش نیافتنی می‌رسانیم. برای اینکه مغزه مورد نظر تقریباً در شرایط مخزن واقعی قرار گیرد به مدت ۲۰ روز در نمونه نفت خام پیر می‌شود. بعد از گذشت این مدت دوباره تزریق نفت انجام می‌شود تا اطمینان حاصل شود که به اشباع آب کاهش نیافتنی رسیده‌ایم. با جمع‌آوری حجم آب خروجی در تزریق نفت و با داشتن حجم کل، مقدار اشباع آب کاهش نیافتنی به دست می‌آید. در مرحله اول تزریق که بیانگر تولید ثانویه است، تزریق آب شور انجام می‌شود. درواقع هدف از این مرحله این است که نسبت به حدکثر بازده با تزریق آب سازندی مطمئن شویم. بعد از این مرحله، تزریق نانو سیالات در بهترین غلظت (غلظت بهینه) که در آزمون‌های زاویه تماس و کشش سطحی بهترین نتیجه را داده است انجام می‌شود. تزریق آب



شکل ۱۱ نمودارهای بازیابی نفت و فشار بر حسب میزان سیال تزریقی در فشار ۱۴/۷ پوند بر اینچ مربع و دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد، (ک) بیانگر سامانه سیلاب‌زنی کربناته و (م) بیانگر سامانه سیلاب‌زنی ماسه‌سنگ است.

Fig. 11 Diagrams of the oil recovery and pressure curves in terms of the injected fluid amount at a pressure of 14.7 pounds per square inch and a temperature of 26 ° C, (C) represent the carbonate system and (S) represent the sandstone system.

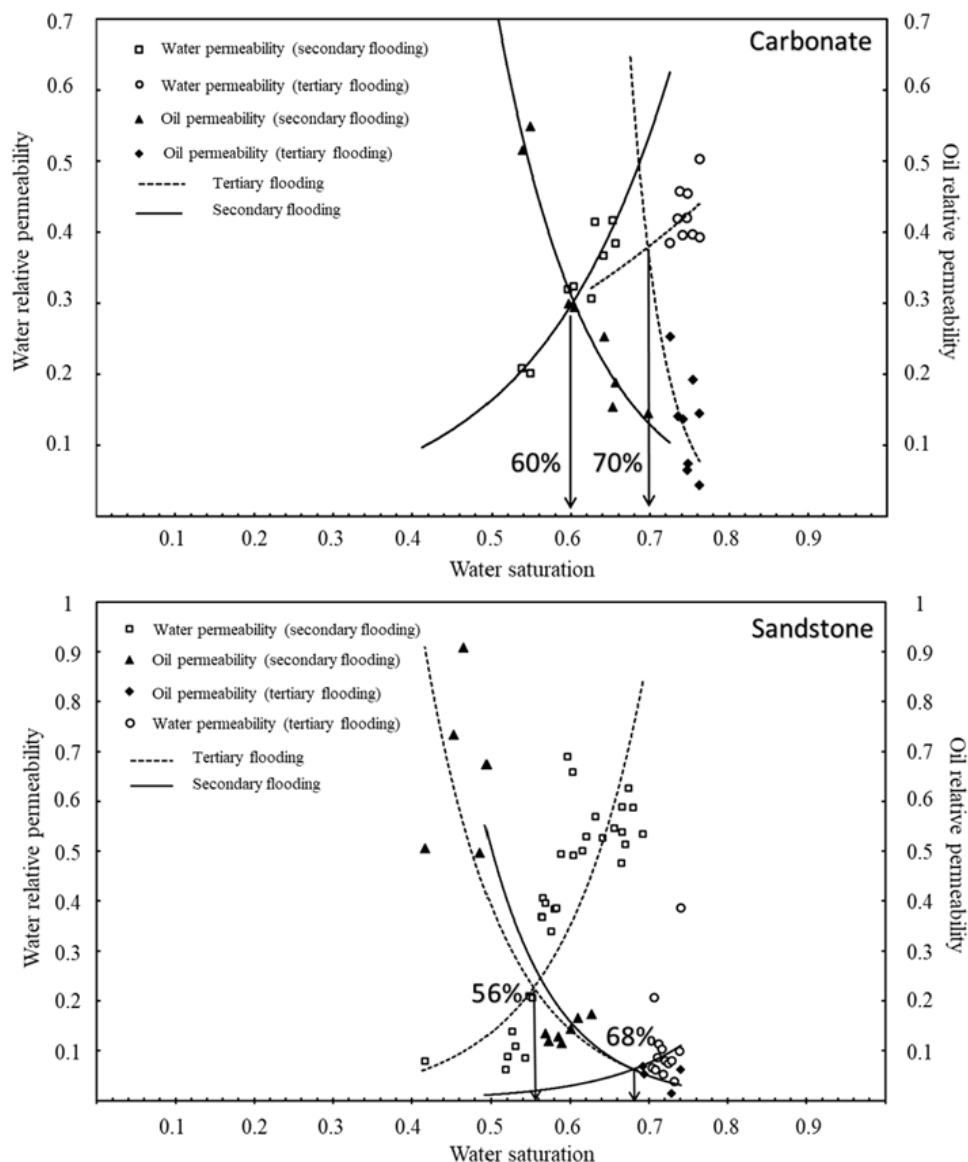


شکل ۱۱ بیانگر نتایج سیلاب‌زنی شیمیایی نانوسیل‌ها در سامانه‌های کربناته و ماسه‌سنگی را نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل ۱۱ قابل مشاهده است تزریق نانوسیل با غلظت ۲۰۰ در سنگ کربناته به عنوان ازدیاد برداشت ثالثیه باعث افزایش بازیابی نفت به میزان ۸/۵ درصد شده است که در مقایسه با سیلاب‌زنی شیمیایی نانوسیل با غلظت ۱۵۰۰ در سامانه ماسه‌سنگی که بازیافت نفت را ۶/۳۵ درصد افزایش داده است عملکرد بهتری داشته است. دلیل این عملکرد بهتر را می‌توان به کم‌تر بودن تنش بین‌سطحی در حالت تزریق با سامانه نانوسیلی ۲۰۰ نسبت داد. نمودارهای تغییرات فشاری تولید را با نمودارهای تولید نفت به خوبی تأیید می‌کنند. به‌منظور بررسی تغییر ترشوندگی و اثرگذاری ماده در این بحث با استفاده از داده‌های فشار و تزریق، با استفاده از روش (JBN-

شکل ۱۲ منحنی‌های تراوایی نسبی برای دو فرایند ازدیاد برداشت ثانویه و ثالثیه برای دو سامانه سنگ‌شناسی کربناته و ماسه‌سنگی نسبتی برای هر مرحله از تزریق رسم شده است. شکل ۱۲ نشان‌دهنده منحنی‌های تراوایی نسبی برای تزریق ثانویه (خطوط تیره) و تزریق ثالثیه (خط چین) است. با بررسی این نمودارها می‌توان دریافت که بر اثر تزریق نانوسیل باعث تغییر ترشوندگی مغزه شده است که با جابه‌جایی تقاطع منحنی‌ها به سمت راست می‌توان به این نکته دست پیدا کرد.

#### ۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از نانوکامپوزیت جدیدی که در مطالعه قبل طراحی و سنتز شد، با هدف بررسی سازوکارهای حاکم بر تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته و ماسه‌سنگ، آزمایش‌هایی طراحی و انجام شد. ابتدا با داده‌های مطالعه قبل ترشوندگی و تنش



شکل ۱۲ منحنی‌های تراوایی نسبی برای دو فرایند ازدیاد برداشت ثانویه و ثالثیه برای دو سامانه سنگ‌شناسی کربناته و ماسه‌سنگی  
Fig. 12 Relative permeability curves for two secondary and tertiary flooding processes for two carbonate and sandstone lithology systems

غلظت بهینه ۱۵۰۰ ppm برای ماسه‌سنگ‌ها نشان داد که تزریق این نانوسیال در ماسه‌سنگ‌ها نسبت به ازدیاد برداشت ثانویه قابلیت ازدیاد برداشت تا ۶/۳۵ درصد را دارا هستند.

(۸) تراوایی‌های نسبی برای ازدیاد برداشت ثانویه و ثالثیه برای سامانه‌های کربناته و ماسه‌سنگی تغییر ترشوندگی به سمت آبدوستی را تأیید کرد و نشان داد در هر دو تزریق ثالثیه کربناته و ماسه‌سنگی نقطه تقاطع نسبت به حالت ازدیاد برداشت ثالثیه در اشباع آب بالاتر قرار می‌گیرند.

بین‌سطحی در غلظت‌های مختلف گزارش و در این مطالعه تحلیلات حاکم بر سازوکارهای آن انجام شد. به منظور تأیید سازوکار اثر گذاری مختلف، دو غلظت ۲۰۰ و ۱۵۰۰ نانوسیال آزمون جذب طیفی بر روی دو سامانه کربناته و ماسه‌ای انجام شد. همچنین آزمون‌های جابه‌جای دینامیک سامانه نانوسیال-نفت-سنگ (کربناته/ماسه‌سنگی) به منظور تأیید اثرگذاری ماده در فرایند ازدیاد برداشت شیمیایی و ایجاد نمودارهای تراوایی نسبی بر روی ماده انجام شد که نتایج زیر به‌طور خلاصه بیان شده است:

(۱) در سنگ‌های کربناته، غلظت اقتصادی ۲۰۰ ppm منجر به کاهش قابل توجهی از زاویه تماس می‌شود. به طور خاص، باعث کاهش ۹۰/۳ درصدی زاویه تماس از ۱۵۱ درجه اولیه به ۱۴/۷ درجه می‌شود. بنابراین، این نانوکامپوزیت نشان‌دهنده تغییر ترشوندگی قوی برای کربنات‌های نفت‌دوست است.

(۲) در سنگ ماسه‌سنگ، در غلظت ۱۵۰۰ ppm بیش‌ترین میزان تغییر ترشوندگی از نفت‌دوستی به آبدوستی را نشان می‌دهد که زاویه تماس را به ۱۱/۷۵ رساند و ۹۱/۳ درصد کاهش در زاویه تماس را نشان داد. بنابراین، استفاده از غلظت ۱۵۰۰ ppm از این نانوکامپوزیت می‌تواند حتی در محدوده کم بار و بدون اضافه کردن هیچ گونه تثبیت‌کننده، حالت ترشوندگی آبدوست را در ماسه‌سنگ ایجاد کند.

(۳) لزوم ایجاد EDL توسط نانوماده بر روی سنگ به منظور تغییر ترشوندگی ایجاد الکترولیت توسط نانوسیال است و علاوه بر این شرط، بایستی بار الکترواستاتیکی سنگ با بار نانوسیال مخالف باشد و همچنین آنتروپی سامانه حداقلی باشد. این حالت برای نانو کامپوزیت  $\text{PAM/CuO/TiO}_2$  و سنگ کربناته صادق است.

(۴) در صورتی که نانوسیال، الکترولیت ایجاد نکند یا بار نانوسیال با بار الکترواستاتیکی سطح سنگ یکسان باشد نانوسیال تنها توسط سازوکار فشار جدایشی به تغییر ترشوندگی می‌پردازد. هر چه غلظت ماده بیش‌تر شود آنتروپی بالاتر، گوه تیزتر و فشار جدایشی بیش‌تر و تغییر ترشوندگی بیش‌تر خواهد بود.

(۵) آزمون جذب طیفی با تعیین میزان نانوکامپوزیت باقی‌مانده در نانوسیال بعد از اختلاط نانوسیال با سامانه‌های سنگی نشان داد که جذب نانوکامپوزیت بر روی سطح کربناته اتفاق می‌افتد و روی سطح ماسه‌سنگی، جذبی وجود ندارد.

(۶) آزمون دینامیک سیلاب‌زنی شیمیایی نانوسیال در غلظت بهینه ۲۰۰ ppm برای کربناته‌ها نشان داد که تزریق این نانوسیال در کربناته‌های نسبت به ازدیاد برداشت ثانویه قابلیت ازدیاد برداشت تا ۸/۵ درصد را دارا هستند.

(۷) آزمون دینامیک سیلاب‌زنی شیمیایی نانوسیال در

## مراجع

- [1] Zhu, D., Wei, L., Wang, B., Feng, Y., Aqueous Hybrids of Silica Nanoparticles and Hydrophobically Associating Hydrolyzed Polyacrylamide used for EOR in High-Temperature and High-Salinity Reservoirs, *Energies*, 2014 ,3871-3858 ,(6)7.
- [2] Cheraghian, G., Hendraningrat, L., A Review on Applications of Nanotechnology in the Enhanced Oil Recovery Part B: Effects of Nanoparticles on Flooding, *International Nano Letters*, 2014 ,10-1 ,(1)6.
- [3] Ding, H., Rahman, S., Experimental and Theoretical Study of Wettability Alteration during Low Salinity Water Flooding- A State of the Art Review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520 2017 ,639-622.
- [4] Rezvani, H., Riazi, M., Tabaei, M., Kazemzadeh, Y., Sharifi, M., Experimental Investigation of Interfacial Properties in the EOR Mechanisms by the Novel Synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chitosan Nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 544 2018 ,27-15.
- [5] Isari, A., Eslahati, M., Feasibility Investigation of A Novel Natural Surfactant Extracted from Eucalyptus Leaves for Enhanced Oil Recovery of Carbonates: Experimental Study, *Petroleum and Chemical Industry International*, 5-1 ,(1)1 2018.
- [6] Abhishek, R., Kumar, G. S., Sapru, R. K., Wettability Alteration in Carbonate Reservoirs using Nanofluids, *Petroleum Science and Technology*, 2015 ,801-794 ,(7)33.
- [7] Almahfood, M., Bai, B., The Synergistic Effects of Nanoparticle-Surfactant Nanofluids in EOR Applications, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018 ,210-196 ,171.
- [8] Kazemzadeh, Y., Sharifi, M., Riazi, M., Rezvani, H., Tabaei, M., Potential Effects of Metal Oxide/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites in EOR Processes at Different Pressures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559 2018 ,384-372.
- [9] Negin, C., Ali, S., Xie, Q., Application of Nanotechnology for Enhancing Oil Recovery-A Review, *Petroleum*, 2016 ,333-324 ,(4)2.
- [10] Nowrouzi, I., Manshad, A. K., Mohammadi, A. H., Effects of TiO<sub>2</sub>, MgO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on Wettability Alteration and Oil Production under Carbonated Nano-Fluid Imbibition in Carbonate Oil Reservoirs, *Fuel*, 2020 ,116110 ,259.
- [11] Assef, Y., Arab, D., Pourafshary, P., Application of Nanofluid to Control Fines Migration to Improve the Performance of Low Salinity Water Flooding and Alkaline Flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014 ,340-331 ,124.
- [12] Kapusta, S., Balzano, L., Te Riele, P. M., Nanotechnology Applications in Oil and Gas Exploration and Production, In *International Petroleum Technology Conference*, OnePetro, 2011.
- [13] Maghzi, A., Kharrat, R., Mohebbi, A., Ghazanfari, M. H., The Impact of Silica Nanoparticles on the Performance of Polymer Solution in Presence of Salts in Polymer Flooding for Heavy Oil Recovery, *Fuel*, 123 2014 ,132.
- [14] Salem Ragab, A. M., Hannora, A. E., A Comparative Investigation of Nano Particle Effects for Improved Oil Recovery-Experimental Work. In *SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference*, Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [15] Seid Mohammadi, M., Moghadasi, J., Naseri, S., An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*, 26-18 ,(2)3 2014.
- [16] Roustaei, A., Moghadasi, J., Iran, A., Bagherzadeh, H., Shahrabadi, A., An Experimental Investigation of Polysilicon Nanoparticles' Recovery Efficiencies through Changes in Interfacial Tension and Wettability Alteration, In *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, OnePetro, 2012.
- [17] Shah, R. D., Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils, In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Society of Petroleum Engineers, 2009.
- [18] Wu, W., He, Q., Jiang, C., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, *Nanoscale Research Letters*, 2008 ,415-397 ,(11)3.
- [19] Bahraminejad, H., Khaksar Manshad, A., Riazi, M., Ali, J. A., Sajadi, S. M., Keshavarz, A., CuO/TiO<sub>2</sub>/PAM as a Novel Introduced Hybrid

- Agent for Water—Oil Interfacial Tension and Wettability Optimization in Chemical Enhanced Oil Recovery, *Energy & Fuels*, 11(11), 10547-10560, 2019.
- [20] Haddad, Z., Abid, C., Oztop, H. F., Mataoui, A., A Review on How the Researchers Prepare Their Nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences*, 2014, 189-168, 76.
- [21] Nowrouzi, I., Manshad, A. K., Mohammadi, A. H., Effects of Dissolved Binary Ionic Compounds and Different Densities of Brine on Interfacial Tension (IFT), Wettability Alteration, and Contact Angle in Smart Water and Carbonated Smart Water Injection Processes in Carbonate Oil Reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 92-83, 254.
- [22] John, P. S., Winefordner, J. D., Silver, W. S., Microdetermination of Dissolved Oxygen in Water by a Rapid Spectrophotometric Method, *Analytica Chimica Acta*, 1964, 55-49, 30.
- [23] Yu, W., Xie, H., A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 17.
- [24] Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Greenberg, J. M., van Dishoeck, E. F., The Infrared Band Strengths of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> in Laboratory Simulations of Astrophysical Ice Mixtures, *arXiv Prepr. astro-ph/1994*, 9409076.
- [25] Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F. B., Ruiz, M. A., Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids, *Energy & Fuels*, 2013, 3665-3659, (7)27.
- [26] Khairul, M. A., Shah, K., Doroodchi, E., Azizian, R., Moghtaderi, B., Effects of Surfactant on Stability and Thermo-Physical Properties of Metal Oxide Nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 787-778, 98.
- [27] Chengara, A., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Trokhymchuk, A., Henderson, D., Spreading of Nanofluids Driven by the Structural Disjoining Pressure Gradient, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 201-192, (1)280.
- [28] Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A., Arya, S., Comparative Study of Using Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery: Wettability Alteration of Carbonate Rocks, *Energy & Fuels*, 2015, 2119-2111, (4)29.
- [29] Aveyard, R., Binks B. P., Clint J. H., Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 546-503, 100, 2003.
- [30] Mcelfresh, P. M., Olguin, C., Ector, D., The Application of Nanoparticle Dispersions to Remove Paraffin and Polymer Filter Cake Damage, In *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Society of Petroleum Engineers, 2012.