

اصلاح سطح نانوذرات SiO_2 و TiO_2 و کاربرد آن در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن نفت دوست

رضا کیانی زاده^{*}، محمدرضا عادل زاده^۱، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه

چکیده

بسیاری از بزرگ‌ترین میادین نفتی دنیا کربناته هستند که اکثر آنها به‌طور طبیعی نفت دوست می‌باشند. روش‌های متداول ازدیاد برداشت نفت در این مخازن بازده کمتر از ۱۰ درصدی دارد. بنابراین ازدیاد برداشت از آنها نیازمند توسعه‌ی فن آوری‌های جدید است؛ یکی از روش‌های جدید بهبود و افزایش ازدیاد برداشت از مخازن استفاده از نانوذرات جهت تغییر ترشوندگی سنگ از نفت دوست به آب دوست است که سبب تسهیل فرآیند جداسازی سیال هیدروکربنی از سنگ مخزن شده و تولید را افزایش می‌دهد. این پژوهش اثر نانوذرات TiO_2 و SiO_2 اصلاح شده بر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته را بررسی می‌کند. برای این منظور در ابتدا نانوذرات اکسید تیتانیوم و سیلیکا به‌روش سل ژل سنتز شده و برای بهبود خواص آب دوستی آنها از اتصال عاملی و سرمایه‌ی بعد از اتمام هیدرولیز استفاده شده است. ساختار نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی^۲ (SEM) بررسی گردیده است. نانوذرات TiO_2 و SiO_2 سنتز شده به ترتیب قطرهای ۳۵ و ۲۰ نانومتر دارند. سپس با استفاده از این نانوذرات نانوسیالاتی با غلظت‌های مختلف تهیه شده‌اند و زاویه‌ی تماس قطره‌ی نرمال هپتان با سنگ در حضور آب قبل و بعد از قراردادن سنگ‌ها در نانوسیال اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که در ابتدا زاویه‌ی تماس نرمال هپتان با سنگ صفر درجه است و پس از قراردادن سنگ در نانوسیال SiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های ۰/۲۳۳، ۰/۰۷ و ۰/۳۳، زاویه‌ی تماس به ترتیب تا 123° ، 125° و 155° تغییر کرده و پس از قراردادن سنگ در نانوسیال TiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های مشابه زاویه‌ی تماس به ترتیب تا 151° ، 135° و 115° تغییر کرده است؛ بنابراین نانوذرات مذکور توانایی تغییر ترشوندگی سنگ کربناته از حالت نفت دوست به آب دوست را دارند و می‌توانند جهت ازدیاد برداشت نفت به کار روند.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۵/۱۰/۱۹

تاریخ ارسال به داور: ۹۵/۱۰/۱۱

تاریخ پذیرش داور: ۹۵/۱۲/۱۰

واژگان کلیدی:

ازدیاد برداشت نفت، نانوسیال، مخازن کربناته، تغییر ترشوندگی، زاویه‌ی تماس

مقدمه

کرده یا کشش سطحی بین سیال تزریقی و نفت کاهش می‌یابد. سورفکتانت‌ها برای کاهش کشش سطحی بین نفت و آب به کار می‌روند اما به‌علت هزینه‌ی زیاد و جذب سطحی به سطح سنگ، استفاده از آنها محدود شده است [۳ و ۴]. همچنین استفاده از آنها در محیط‌های با شوری و دمای زیاد چالش برانگیز است [۵]. پلیمرها برای افزایش تحرک پذیری^۷ و بازده جاروب زنی به کار می‌روند. تقریباً تمام پروژه‌های تزریق پلیمر در مخازن ماسه سنگی به کار رفته و مخازن کربناته همچنان چالشی بزرگ در انجام این فرآیند محسوب می‌شوند [۶]. با توجه به اینکه تنها افزایش مقدار کمی در ضریب ازدیاد برداشت نفت منجر به افزایش سود میلیارد دلاری خواهد شد انگیزه‌ی بسیار زیادی برای توسعه‌ی روش‌های نوین برداشت نفت باقی مانده در این مخازن به وجود آمده است. یکی از روش‌های بهبود بازده در فرآیند سیلاب زنی با آب، تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت دوست به آب دوست است [۷ و ۸].

بسیاری از بزرگ‌ترین میادین نفتی دنیا کربناته هستند که اکثر آنها به‌طور طبیعی شکاف دار^۳، نفت دوست^۴ و با نفوذپذیری کم^۵ می‌باشند. برداشت نفت از این مخازن محدود به استخراج نفت به دام افتاده در سازندهای با نفوذپذیری کم است [۱]؛ بیشتر مخازن کربناته ترجیحاً نفت دوست هستند و در سیلاب زنی معمول آب در این مخازن، سیال پیشران از میان کانال‌های به وجود آمده در اثر نسبت تحرک پذیری نامطلوب به سمت چاه تولیدی حرکت کرده و از کنار مقدار زیادی از نفت مخزن عبور کرده و آنها را پوشش نمی‌دهد. بنابراین بازده روش سیلاب زنی با آب در این مخازن نسبتاً کم است. وجود شکاف‌ها می‌تواند بازده جاروب زنی^۶ سیال تزریقی را کاهش دهد و در نتیجه برداشت نفت از مخازن کربناته کاهش می‌یابد [۲].

بازده روش سیلاب زنی با آب را می‌توان با مواد شیمیایی مثل سورفکتانت‌ها، حلال‌ها و پلیمرها افزایش داد. با افزودن این مواد به سیال تزریقی، ترشوندگی سنگ به سمت آب دوستی بیشتر تغییر

* نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (kian6262@yahoo.com)

همکاران تغییر ترشوندگی سنگ از حالت مایع دوست به حالت گاز دوست توسط نانوذرات و سورفکتانت‌ها را بررسی کردند [۱۲]؛ همچنین موسوی و همکاران اثر نانوذرات سیلیکای فلئورینه را بر تغییر ترشوندگی مخازن گاز میعانی بررسی کرده و نشان دادند این نانوذرات توانایی تغییر ترشوندگی سنگ از حالت مایع دوست به حالت گاز دوست را دارند [۲۲].

استفاده از نانوذرات ممکن است محدودیت‌هایی به وجود آورد؛ مثلاً تهیه نانوسیال پایدار نیازمند استفاده از پایدارکننده‌ها و مواد افزودنی است یا ممکن است نانوذرات به خوبی جذب سطح سنگ نشوند تا خاصیت آنرا به حالت آب دوستی تغییر دهند؛ با اصلاح سطح نانوذرات می‌توان این مشکلات را بهبود بخشید و خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی را در سطح آنها ایجاد کرد، با تغییر شیمیایی در سطح نانوذرات می‌توان از آگلومره شدن آنها جلوگیری کرده و ویژگی‌های آنها را بهبود بخشید [۲۳-۲۵].

در این مقاله برای تغییر ترشوندگی سنگ کربناته از نانوذرات سیلیکا و اکسید تیتانیوم و اصلاح سطح آنها جهت افزایش آب دوستی استفاده شده است. سطح نانوذرات را می‌توان توسط روش‌های مختلفی اصلاح کرد. در این پژوهش از اتصال‌های عاملی با استفاده از Tween80 و سرمایش پس از هیدرولیز برای این منظور استفاده گردیده است. اندازه و شکل نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) بررسی شده است؛ سپس با استفاده از این نانوذرات نانوسیالاتی با غلظت‌های مختلف تهیه شده و پس از قرار دادن سنگ‌ها در نانوسیالات ترشوندگی سنگ از حالت نفت دوست به آب دوست تغییر یافته است. برای تعیین ترشوندگی سنگ از اندازه‌گیری زاویه تماس قطره‌ی نفت با سنگ در حضور آب در غلظت‌های مختلف استفاده شده است.

۱- مواد و روش‌ها

۱-۱- مواد

تیتانیوم ایزوپروپوکساید^{۱۳} (TTIP) (۹۸٪)، نیتریک اسید^{۱۴} (۶۵٪)، اتانول (۹۹/۵٪)، نرمال هپتان^{۱۵} (۹۹٪)، آمونیاک (۲۵٪) و Tween 8017 که همگی از شرکت Merck خریداری شده‌اند در آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس نرمال هپتان (C10H22) به‌عنوان نماینده‌ی نفت استفاده می‌شوند.

۲- سنتز نانوذرات آب دوست به روش سل ژل

۲-۱- سنتز نانوذرات TiO₂

در این پژوهش نانوذرات به روش سل ژل سنتز شده‌اند. این روش که شامل واکنش‌های هیدرولیز و تراکم پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی است روشی مطمئن برای سنتز اکسیدهای فلزی بسیار ریز می‌باشد. برای تهیه نانوذرات TiO₂ به روش سل ژل ابتدا محلولی شامل ۱۰ میلی‌لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) (۹۸٪) در اتانول تهیه

بیش از ۸۵ درصد از مخازن ایران کربناته هستند که اکثر آنها به‌طور طبیعی نفت دوست می‌باشند. در این مخازن تراوایی نسبی فاز آب زیاد و تراوایی نسبی فاز نفت کم بوده و کارآیی روش سیلاب‌زنی آبی در این دسته از مخازن کم است [۷ و ۹].

یکی از ایده‌های جدیدی که برای تولید بیشتر نفت مطرح شده تغییر ترشوندگی سنگ‌های نفت دوست به آب دوست است [۱۰]. اگر بتوان با روشی، سطوح سنگ مخزن را آب دوست کرد، با نفوذ بیشتر آب در خلل و فرج، تراوایی فاز آب کاهش و تراوایی فاز نفت افزایش می‌یابد که این پدیده منجر به ازدیاد برداشت نفت خواهد شد [۱۱ و ۱۲].

نانوذرات نسبت به حجم بسیار زیادی دارند که باعث می‌شود انرژی سطحی زیادی داشته باشند و می‌توانند پس از جذب شدن نشان روی یک سطح جامد، انرژی سطحی و ترشوندگی سیستم را تغییر دهند [۱۳].

موفقیت سیلاب‌زنی با نانوسیال به عوامل بسیاری مانند غلظت نانوذرات در سیال پایه، نوع، اندازه و شکل نانوذرات، نوع سیال پایه، pH، دما، مواد افزودنی و حلال بستگی دارد که باید همه‌ی این عوامل بررسی شوند. در سال‌های اخیر مطالعات آزمایشگاهی برای بررسی عملکرد این مواد در فرآیند ازدیاد برداشت آغاز شده اما استفاده از نانوسیال مناسب و مقدار بهینه و عوامل مؤثر بر آن نیازمند بررسی بیشتری است [۱۴ و ۱۵].

جو^۱ و همکاران جهت تغییر ترشوندگی سطح ماسه سنگ، جذب نانوذرات آب دوست پلی‌سیلیکون را بررسی کرده و نتیجه گرفتند که این نانوذرات عوامل مؤثری جهت ازدیاد برداشت نفت هستند [۱۶-۱۸]. هندرانینگر^۹ و همکاران از نانوذرات آب دوست سیلیکا برای ازدیاد برداشت در مخازن ماسه سنگی استفاده کردند و متغیرهای مؤثر بر فرآیند ازدیاد برداشت مثل اندازه و غلظت نانوذرات، ترشوندگی اولیه سنگ و دما را بررسی کرده و نتیجه گرفتند که با افزایش دما و کاهش اندازه‌ی نانوذرات، ازدیاد برداشت افزایش می‌یابد [۵ و ۱۴]. کریمی و همکاران اثر نانوذرات ZrO₂ بر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته را بررسی کرده و نشان دادند که این نانوذرات توانایی تغییر ترشوندگی سنگ کربناته از حالت شدیداً نفت دوست به حالت شدیداً آب دوست را دارند [۱۹]. گیرالدو^{۱۰} و همکاران اثر نانوذرات Al₂O₃ را بر تغییر ترشوندگی ماسه سنگ با ترشوندگی میانگین را بررسی کرده و نشان دادند این نانوذرات توانایی تغییر ترشوندگی سنگ از حالت نفت دوست به آب دوست را دارند [۲۰]. صفری^{۱۱} و همکاران اثر جذب نانوذرات آب دوست پلی‌سیلیکون را در تغییر ترشوندگی سطح ماسه سنگ بررسی کرده و نتیجه گرفتند که نانوذرات پلی‌سیلیکون عامل مؤثری برای ازدیاد برداشت نفت با تزریق آب هستند. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری، نانوذرات پلی‌سیلیکون روی دیواره‌ی حفرات مشاهده شدند [۲۱]. فنگ^{۱۲} و

۲-۲- سنتز نانوذرات SiO₂

برای سنتز نانوذرات SiO₂ در ابتدا ۲ میلی لیتر از TEOS در ۵ میلی لیتر اتانول خالص حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از مگنت شدیداً هم زده می شود. سپس برای افزایش سرعت هیدرولیز، محلولی شامل ۲/۷ میلی لیتر آمونیاک در اتانول به آن اضافه می شود و این محلول به مدت دو ساعت در دمای ۶۰°C هم زده می شود. پس از آن Tween80 به محلول اضافه شده و به مدت ۲ ساعت دیگر هم زده می شود. محصول نهایی به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرارداد شده و سپس برای حذف حلال ها به مدت ۲۴ ساعت در گرمکن قرار داده می شود که در نهایت نانوذرات سیلیکای آب دوست به دست می آیند.

۲-۳- تهیه نانوسیالات

نانوسیالات حاوی سوسپانسیون از نانوذرات در یک سیال پایه هستند. برای تهیه نانوسیال، نانوذرات به شکل پودر با آب یون زدایی شده مخلوط می شوند و توسط امواج فراصوت پایدار خواهند شد. در این آزمایش ها شش نانوسیال با غلظت های حجمی مختلف تهیه شده اند. مقدار نانوذرات استفاده شده برای هر دو نوع نانوذرات سیلیکا و اکسید تیتانیوم ۰/۳۳، ۰/۰۷، ۰/۰۳۳ درصد وزنی بوده که در جدول ۱- مشاهده می کنید.

سوسپانسیون های نانوذرات در ابتدا با استفاده از هیتر استیرر به مدت یک ساعت در دمای ۵۰°C هم زده می شود و سپس با استفاده از هموژنایزر به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شده و در حدود یک ساعت با استفاده از حمام فراصوت مقدار توده ای شدن آنها کاهش یافته و از پخش شدن ذرات پودری در محلول آبی اطمینان حاصل می گردد.

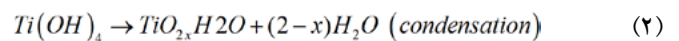
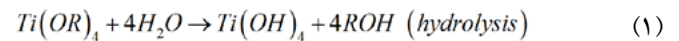
۳- آماده سازی سنگ ها

سنگ مورد استفاده در این آزمایش ها، نمونه ی مغزه ی اخذ شده از سازند کربناته است و در آزمایشگاه به صورت ورقه هایی مربع شکل به طول ۳ سانتی متر و ضخامت ۲ میلی متر تهیه شده و سطح آنها جهت اندازه گیری زاویه ی تماس کاملاً صیقلی و

می شود. در اینجا اتانول نقش مایعی را دارد که با ذرات جامد کلوییدی، سوسپانسیونی پایدار را جهت تشکیل سل فراهم می کند. زمانی که محلولی شامل ۳ میلی لیتر اسید نیتریک در آب دی یونیزه شده تحت هم زدن شدید در دمای ۶۰°C به آن اضافه می شود فرآیند هیدرولیز آغاز می گردد. هیدرولیز TTIP یک محلول شیری رنگ به وجود می آورد. برای اصلاح سطح نانوذره ی و تولید نانوذره ی آب دوست، مقداری Tween80 (HLB=۱۵) به عنوان سورفکتانت غیریونی به محلول اضافه می شود. این ملکول سورفکتانت شامل دو قسمت مجزای ساختمانی است؛ یک قسمت آب دوست (چربی گریز) و یک قسمت آب گریز (چربی دوست). قسمت آب گریز اکثر سورفکتانت ها شامل یک زنجیره ی هیدروکربنی است که معمولاً شامل ۱۸-۱۲ کربن و به صورت آروماتیک است.

سر آب دوست به سمت آب جهت گیری کرده و سر آب گریز به سمت خارج از آب جهت گیری می کند و در نتیجه سورفکتانت ها در سطح تجمع یافته و آنرا تحت تأثیر قرار می دهند. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۸۰-۷۰ درجه، با هدف جداسازی کامل ناخالصی های آلی در گرمکن قرار داده می شود تا مایعات آن بخار شود. رسوبات حاصل، با آب مقطر و اتانول شسته شده و به مدت ۳ ساعت در یک گرمکن در دمای ۸۰°C خشک می شود و یک پودر سفید به دست می آید. در نهایت پودر به حاصل به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۸۰۰°C کلسینه می شود. هدف از کلسینه کردن آنست که هم زمان با تهیه ی سل، مواد آلی دیگری هم استفاده گردد که باید از نانوذرات جدا شوند.

آماده سازی کلئوئید TiO₂ در مقیاس نانومتر می تواند از طریق هیدرولیز و تراکم آلکوکسید تیتانیوم در یک محیط آبی انجام گردد. در حضور آب، آلکوکسیدها هیدرولیز می شوند و برای تشکیل یک شبکه ی اکسیدی سه بعدی ترکیب می گردند. این واکنش ها را می توان به صورت زیر نشان داد:



که R اتیل، ایزوپروپیل، n بوتیل و ... است. کاتیون های چهار ظرفیتی به اندازه های اسیدی هستند که جوانه زنی هیدروکسید پایدار Ti(OH)₄ نمی افتد.

طبق واکنش ۲- مولکول های آب همیشه بار جزئی مثبت دارند. بنابراین واکنش های اکسایش و کاهش می توانند به طور هم زمان طی هسته زایی و رشد برای تشکیل اکسید آبی (TiO₂·nH₂O) پیش روند. در اینجا عدد n تعداد مولکول های آب وابسته به شرایط آزمایش است.

۱ | نانوسیالات تهیه شده برای تغییر ترشوندگی سنگ

غلظت (%wt)	نانوذرات
۰/۰۳۳	TiO ₂ اصلاح شده
۰/۰۷	
۰/۳۳	SiO ₂ اصلاح شده
۰/۰۳۳	
۰/۰۷	
۰/۳۳	

جامد-مایع (θ) بیان می‌شود [۲۶ و ۲۷]. زاویه‌ی تماس بزرگی خاصیت ترشوندگی را نشان می‌دهد. با کاهش زاویه‌ی تماس، ترشوندگی سیال



شکل ۱ | دستگاه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس

همگن شده است. سپس نمونه‌ها با تولوئن و آب مقطر شسته شده، در گرمکن با دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌شوند، در درون نانو سیالات داخل ظروف در بسته‌ی پلاستیکی قرار داده می‌شوند. درب ظرف را محکم می‌بندند و به مدت ۴۸ ساعت در گرمکن با دمای 80°C قرار می‌دهند تا نانوذرات جذب سطح سنگ شوند و سطوح آن را از نفت دوستی به آب دوستی تغییر دهند. سپس نمونه‌ها در دمای 60°C به مدت یک ساعت خشک می‌شوند و برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس آماده می‌گردند.

۴- اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس

جهت بررسی تأثیر جذب نانوذرات در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از آزمایش زاویه‌ی تماس استفاده شده است. در این آزمایش زاویه‌ی تماس نرمال هپتان (در حضور آب) با سطح سنگ مخزن قبل و پس از اصلاح ترشوندگی توسط عکس برداری، اندازه‌گیری شده است.

برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس نفت با سطح سنگ در حضور آب از دستگاه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس شامل یک دوربین Canon 700D و یک محفظه برای قرار دادن سنگ و قطره‌ی نفت استفاده شده است. برای هر نمونه سنگ زاویه‌ی تماس چهار نقطه‌ی مختلف اندازه‌گیری شده و مقدار میانگین آنها گزارش گردیده است. در شکل ۱- تصویر دستگاه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس نشان داده شده است.

۵- بحث و نتایج

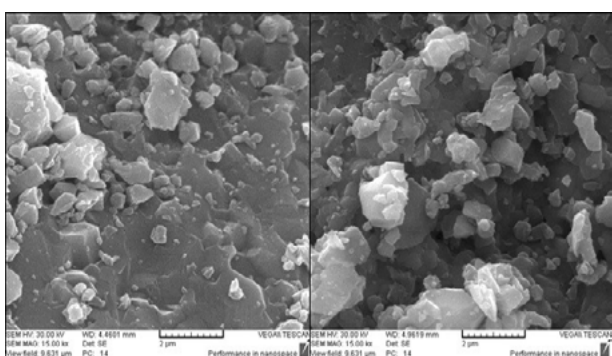
۵-۱- بررسی شکل و اندازه‌ی نانوذرات

تصویر SEM برای بررسی ساختار نانوذرات به کار برده می‌شود. شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات TiO_2 سنتز شده که در دمای 800°C کلسینه شده‌اند را نشان می‌دهد. قطر میانگین این نانوذرات ۳۵ میلی‌متر است. شکل ۳- تصویر SEM نانوذرات SiO_2 سنتز شده را نشان می‌دهد که به شکل کروی و با قطر میانگین ۲۰ میلی‌متر هستند.

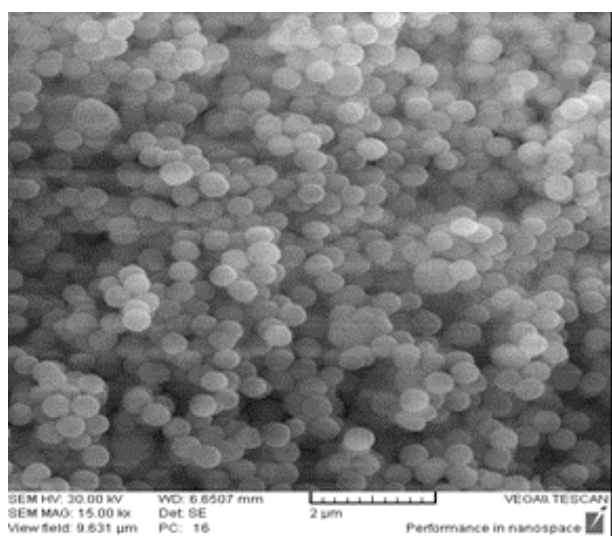
۵-۲- ترشوندگی سطح سنگ کربناته قبل از اصلاح

ترشوندگی با نانوسیال

همان‌طور که گفته شد یکی از روش‌ها بهبود ازدیاد برداشت از مخازن کربناته‌ی نفت دوست، تغییر ترشوندگی سنگ مخزن آن از نفت دوست به آب دوست است. ترشوندگی یک سیستم سیال-سنگ مخزن به صورت توانایی پخش شدن یک سیال روی سطح سنگ در حضور سیال دیگر تعریف می‌شود. ترشوندگی نه تنها تعیین کننده‌ی توزیع اولیه‌ی سیال است؛ بلکه یک عامل اصلی در نحوه‌ی جریان سیال در مخزن است و نقش مهمی در تولید نفت و گاز دارد. معمولاً این تمایل به پخش شدن با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس سطح



شکل ۲ | SEM نانوذرات TiO_2 سنتز شده و کلسینه شده در دمای 800°C



شکل ۳ | SEM نانوذرات SiO_2 سنتز شده

کربناته بار الکتریکی کاملاً منفی کربنات و کاملاً مثبت کلسیم دارد؛ مولکول‌های آب بار جزئی مثبت و جزئی منفی دارند. رزین‌ها و آسفالتین مولکول‌هایی با یک سر قطبی (با بار کاملاً منفی) و یک سر غیرقطبی هستند. سنگ‌های کربناته در رقابت مولکول‌های آب با بعضی مولکول‌های یک سر قطبی موجود در نفت (رزین‌ها و آسفالتین) تمایل به جذب این مولکول‌ها دارند. پس از جذب این سر قطبی مولکول، روی سطح سنگ، سر دیگر آن (که غیرقطبی بوده) سایر مولکول‌های غیرقطبی نفت را جذب می‌کند و بدین‌صورت تمایل سنگ کربناته جهت نفت‌دوستی افزایش می‌یابد؛ بنابراین می‌توان گفت سنگ‌های کربناته نفت‌دوست بوده و تراوایی نسبی آب در آنها زیاد و تراوایی نسبی نفت کم است و کارایی روش سیلاب‌زنی آبی در این دسته از مخازن کم است [۲۹]. شکل ۶- جذب مولکول‌های قطبی موجود در نفت توسط سطح سنگ کربناته را نشان می‌دهد.

حفرات سنگ توزیع قطری کمتر از میکرون تا نانومتر دارند. با توجه به آنکه نانوذرات قطری از یک تا ۱۰۰ نانومتر دارند، از کوچک‌ترین اندازه‌ی حفرات کوچک‌تر بوده و به‌علت سبکی زیاد، مستقل از نیروی جاذبه، به‌صورت معلق در سیال تزریقی باقی‌مانده و وارد لایه‌های کم‌تراوا با نفوذپذیری در حد میکرودراسی می‌شوند، این ذرات در برخورد با فاز ناپوسته (مانند سنگ و نفت) یک فیلم نازک تشکیل می‌دهند و با وارد کردن فشار بر سطح جدایی دو فاز موجب جدایش نفت از سطح سنگ و خروج نفت از حفرات ریزتر به حفرات بزرگ‌تر و رانده شدن نفت به مسیرهای بزرگ‌تر و در نتیجه تولید بیشتر خواهد شد. بنابراین مواد مذکور گزینه‌ی مناسبی برای تغییر ترشوندگی هستند [۳۰ و ۳۱].

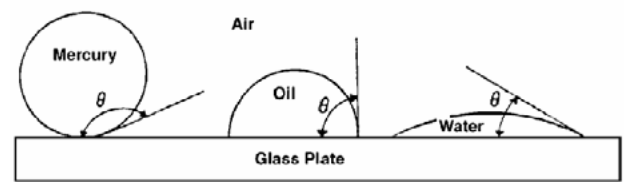
برای بررسی اثر نانوذرات روی تغییر ترشوندگی سطح سنگ کربناته نانو سیالات با غلظت‌های مختلف (که در بخش قبل گفته شد) تهیه گردیده و سنگ‌ها در آنها قرار داده شد. سپس سنگ مخزن به مدت دو روز درون نانو سیالات تهیه گردیده قرار

مایع افزایش می‌یابد. زاویه‌ی تماس صفر درجه بیانگر ترشوندگی کامل است و زاویه‌ی تماس ۱۸۰ درجه معرف غیر ترشوندگی مطلق است (شکل ۴- [۷]؛ خاصیت ترشوندگی سنگ‌های مخزن نسبت به سیالات اهمیت خاصی دارد؛ زیرا توزیع این سیالات در محیط متخلخل تابعی از خاصیت ترشوندگی است. در اثر نیروهای جاذبه، فاز ترکنده به اشغال منافذ کوچک تر سنگ و فاز غیر ترکنده به اشغال کانال‌های بازتر تمایل دارد [۲۸].

قبل از اصلاح ترشوندگی سنگ مخزن قطرات نرمال هپتان در حضور آب روی سنگ مخزن قرار داده شد و مشاهده گردید که قطرات نفت به سرعت روی سطح سنگ پخش شدند که نشان‌دهنده‌ی نفت‌دوستی شدید سنگ است. در این حالت زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سطح سنگ صفر درجه است (شکل ۵-).

۳-۵- ترشوندگی سطح سنگ کربناته پس از اصلاح ترشوندگی با نانو سیال

سنگ‌های کربناته به‌طور طبیعی نفت‌دوست هستند. سطح سنگ



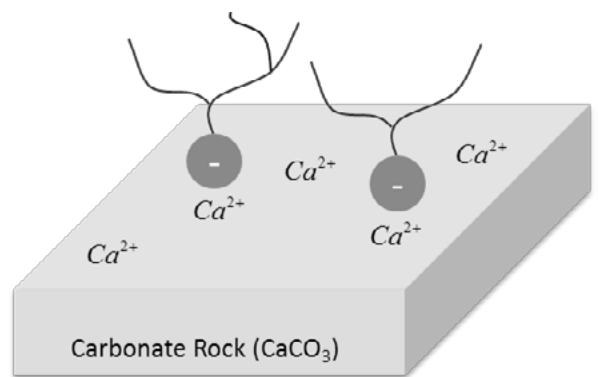
شکل ۴ | نمایش خاصیت ترشوندگی



شکل ۵ | اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سنگ در حضور آب قبل از جذب نانوذرات به سطح سنگ (e,d,c,b:a) مراحل تزریق قطره از زیر با استفاده از سرنگ، روی سطح سنگ

شکل ۶ | زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سطح سنگ در حضور آب پس از جذب نانوذرات به سطح سنگ

غلظت (% wt)	زاویه‌ی تماس (درجه)	نانوذرات
۰/۰۳۳	۱۵۱	TiO ₂ اصلاح شده
۰/۰۷	۱۳۵	
۰/۳۳	۱۱۵	
۰/۰۳۳	۱۲۳	SiO ₂ اصلاح شده
۰/۰۷	۱۲۵	
۰/۳۳	۱۵۵	



شکل ۶ | جذب مولکول‌های قطبی موجود در نفت توسط سطح سنگ کربناته

داده شد و آزمایش زاویه‌ی تماس با قطرات نرمال هپتان روی آن انجام گردید. جدول-۲ زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سطح سنگ در حضور آب پس از جذب نانوذرات به سطح سنگ را نشان می‌دهد.

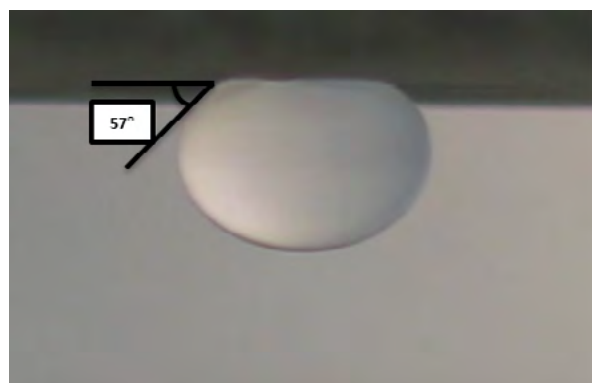
پس از قرار دادن سنگ در نانوسیال SiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های 0.07% ، 0.33% و 0.7% زاویه‌ی تماس به ترتیب تا 123° ، 125° و 155° تغییر کرده است (جدول-۲). غلظت 0.33% از این نانوذرات قادر است خاصیت ترشوندگی را از شدیداً نفت‌دوست به حالت کاملاً آب‌دوست تغییر دهد (شکل-۷).

پس از قرار دادن سنگ در نانوسیال TiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های 0.07% ، 0.33% و 0.7% زاویه‌ی تماس به ترتیب تا 151° ، 135° و 115° تغییر کرده است؛ زمانی که 0.33% از این نانوذرات به کار می‌رود بیشترین تغییر در زاویه‌ی تماس مشاهده می‌شود که دلیل آن افزایش تشکیل نانوساختارها روی سطح سنگ است (شکل-۸). بنابراین نانوذرات مذکور با جذب روی سطح سنگ کربناته توانایی تغییر ترشوندگی سنگ کربناته را از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست دارند و می‌توانند جهت ازدیاد برداشت نفت به کار روند. در واقع زمانی که یک سنگ آب‌دوست است یعنی در حضور نفت تمایل آب برای چسبیدن به سطح سنگ بیشتر از نفت بوده و در نتیجه در حفرات ریز و اطراف سنگ‌ها آب وجود خواهد داشت. این کار منجر به رانده شدن نفت از حفرات ریزتر به حفرات بزرگ‌تر و همچنین رانده شدن نفت به مسیرهای بزرگ‌تر و در نتیجه افزایش تولید نفت می‌شود [۳۲ و ۱۶].

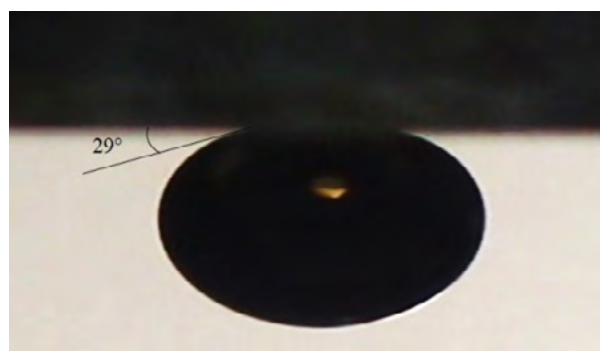
تغییر خاصیت ترشوندگی سنگ با این نانوذرات به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات TiO_2 و SiO_2 است. در این فرآیند مولکول‌های آب حفرة‌های اکسیژن سطح نانوذرات را اشغال کرده و گروه OH تولید می‌کنند که سبب به وجود آمدن سطح آب‌دوست می‌شود (شکل-۹). تعادل گروه هیدروکسیل و اکسیژن در سطح نانوذرات ترشوندگی سطح را کنترل می‌کند [۳۳]. جذب نانوذرات سیلیکا و اکسید تیتانیوم توسط سطح سنگ کربناته در شکل-۱۰ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

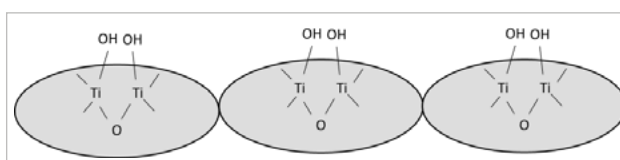
این پژوهش یک روش جدید و مؤثر در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته‌ی نفت‌دوست با استفاده از نانوذرات اصلاح شده‌ی SiO_2 و TiO_2 ارائه می‌دهد. جذب این نانوذرات می‌تواند برای تشکیل یک سطح زبر با انرژی سطحی بالا برای دیواره‌های داخلی میکرو کانال‌های پیچیده و غیرقابل مشاهده مثل محیط متخلخل سنگ‌ها به کار رود. این سطوح آب‌دوست/نفت‌گریز می‌توانند به طرز چشمگیری منجر به کاهش مقاومت جریان سیال در مخزن شوند. برای بررسی تغییر ترشوندگی



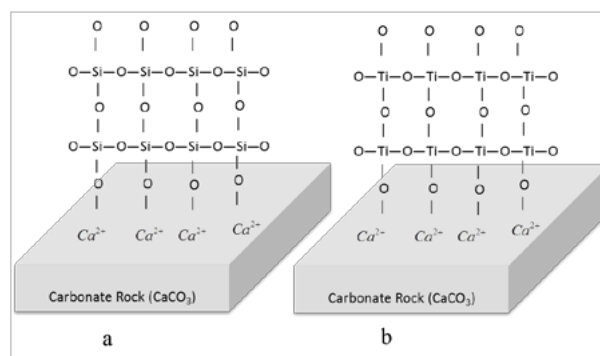
شکل ۷ | اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی نرمال هپتان با سنگ در حضور آب بعد از قرار دادن سنگ در نانوسیال $0.33\% \text{SiO}_2$



شکل ۸ | اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سنگ در حضور آب پس از قرار دادن سنگ در نانوسیال $0.33\% \text{TiO}_2$



شکل ۹ | تولید گروه هیدروکسیل در سطح سنگ در اثر حضور نانوذرات TiO_2 [۷]



شکل ۱۰ | جذب نانوذرات (a) سیلیکا و (b) اکسید تیتانیوم روی سطح سنگ کربناته

از نانوذرات TiO_2 اصلاح شده که با افزایش غلظت نانوسیال تأثیر آن روی تغییر ترشوندگی نیز بیشتر شده، زاویه‌ی تماس از صفر تا ۱۵۱ درجه تغییر کرده است. می‌توان گفت که این نانو سیال که قطر بیشتری دارد در غلظت‌های کمتر عملکرد بهتری روی تغییر ترشوندگی دارد و در صورت استفاده از نانوذرات SiO_2 اصلاح شده که با افزایش غلظت نانو سیال تأثیر آن روی تغییر ترشوندگی افزایش یافته، زاویه‌ی تماس از صفر تا ۱۵۵ درجه تغییر کرده است؛ پس می‌توان نتیجه گرفت که این نوع نانوسیال که قطر کمتری دارد در غلظت‌های بیشتر خاصیت ترشوندگی را بهتر تغییر می‌دهد. به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات اصلاح‌شده‌ی آب‌دوست توانایی تغییر ترشوندگی سنگ از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست را دارند.

سنگ، دو نوع نانوذره‌ی مختلف تهیه شده‌اند. در ابتدا نانوذرات اکسید تیتانیوم و سیلیکا به‌روش سل ژل سنتز شده و برای بهبود خواص آب‌دوستی آنها از اتصال عاملی با استفاده از Tween80 و سرمایش پس از اتمام هیدرولیز استفاده شده که این عوامل بر اندازه و شکل نانوذرات مؤثر است. اندازه و شکل نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مشاهده شده است. نانوذرات TiO_2 و SiO_2 سنتز شده به ترتیب قطر ۳۵ و ۲۰ نانومتر دارند. سپس با استفاده از این نانوذرات نانوسیالاتی با غلظت‌های مختلف تهیه شده‌اند و پس از قرار دادن سنگ‌ها در دمای مخزن ($80^\circ C$) در نانوسیالات زاویه‌ی تماس قطره‌ی نفت با سنگ در حضور آب در غلظت‌های مختلف نانوذرات اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان داد که در صورت استفاده

پانویس‌ها

- | | | |
|---------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1. reza.adelzadeh@gmail.com | 7. mobility ratio | 13. Titanium isopropoxide |
| 2. Scanning Electron Microscope | 8. Ju | 14. Nitric acid |
| 3. Fracture | 9. Hendraningrat | 15. N-Heptan |
| 4. Oil-Wet | 10. Giraldo | 16. Polysorbate 80 |
| 5. Low-permeability | 11. Safari | |
| 6. sweep efficiency | 12. Feng | |

منابع

- [1]. Jarrahan, K., Seiedi, O., Sheykhani, M., Sefti, M. V., and Ayatollahi, S., "Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 410, pp. 1-10, 2012.
- [2]. Anganaei, H., Pourabdollah, K., and Rostami, A., "Experimental Improvement of Nano-Enhanced Oil Recovery Using Nano-Emulsions". *Arabian Journal for Science and Engineering*. Vol. 39,(8), pp. 6453-6461, 2014.
- [3]. Bennetzen, M. V. and Mogensen, K. "Novel applications of nanoparticles for future enhanced oil recovery". in *Society of Petroleum Engineers - International Petroleum Technology Conference 2014, IPTC 2014 - Innovation and Collaboration: Keys to Affordable Energy*. 2014.
- [4]. Hendraningrat, L., Li, S., and Torsæter, O. "Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using Silica Nanoparticles: An experimental investigation". in *Society of Petroleum Engineers - SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, RCSC 2013: New Approaches in Characterisation and Modelling of Complex Reservoirs*. 2013.
- [5]. Hendraningrat, L., Li, S., and Torsæter, O., "A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 111, pp. 128-138, 2013.
- [6]. Yousefvand, H. and Jafari, A., "Enhanced Oil Recovery Using Polymer/nanosilica". *Procedia Materials Science*. Vol. 11, pp. 565-570, 2015.
- [7]. Abhishek, R., Kumar, G. S., and Sapru, R. K., "Wettability alteration in carbonate reservoirs using nanofluids". *Petroleum Science and Technology*. Vol. 33,(7), pp. 794-801, 2015.
- [8]. Ahmadi, M.-A. and Shadzadeh, S. R., "Nanofluid in Hydrophilic State for EOR Implication Through Carbonate Reservoir". *Journal of Dispersion Science and Technology*. Vol. 35,(11), pp. 1537-1542, 2014.
- [9]. Roustaei, A. and Bagherzadeh, H., "Experimental investigation of SiO_2 nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs". *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. Vol. 5,(1), pp. 27-33, 2015.
- [10]. Ayatollahi, S. and Zerafat, M. M. "Nanotechnology-assisted EOR techniques: New solutions to old challenges". in *Society of Petroleum Engineers - SPE International Oilfield Nanotechnology Conference 2012*.

- [11]. Al-Anssari, S., Barifcani, A., Wang, S., Maxim, L., and Iglauer, S., "Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 461, pp. 435-442, 2016.
- [12]. Feng, C., Kong, Y., Jiang, G., Yang, J., and Zhang, Y., "Alteration of porous media wettability to gas-wetting by sol-gel and fluorochemical surfactant". *Petroleum Science and Technology*. Vol. 32,(15), pp. 1898-1904, 2014.
- [13]. Wang, K., Liang, S., and Wang, C., "Research of improving water injection effect by using active SiO₂ nano-powder in the low-permeability oilfield", in *Advanced Materials Research*. pp. 207-212, 2010.
- [14]. Hendraningrat, L. and Torsæter, O., "Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems". *Applied Nanoscience*. Vol. 5,(2), pp. 181-199, 2014.
- [15]. Ponmani, S., Nagarajan, R., and Sangwai, J., "Applications of nanotechnology for upstream oil and gas industry". *Journal of Nano Research*. Vol. 24, pp. 7-15, 2013.
- [16]. Ju, B. and Fan, T., "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media". *Powder Technology*. Vol. 192,(2), pp. 195-202, 2009.
- [17]. Ju, B., Fan, T., and Li, Z., "Improving water injectivity and enhancing oil recovery by wettability control using nanopowders". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 86-87, pp. 206-216, 2012.
- [18]. Ju, B., Fan, T., and Ma, M., "Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles". *China Particology*. Vol. 4,(1), pp. 41-46, 2006.
- [19]. Karimi, A., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Pour Khiabani, N., Darabad, J. B., Azin, R., and Arya, S., "Wettability Alteration in Carbonates using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications". *Energy & Fuels*. Vol. 26,(2), pp. 1028-1036, 2012.
- [20]. Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés, F. B., and Ruiz, M. A., "Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids". *Energy & Fuels*. Vol. 27,(7), pp. 3659-3665, 2013.
- [21]. Safari, M. and Jamialahmadi, M., "Effect of polysilicon nanoparticles on enhanced oil recovery in Iranian oil reservoir". *International Journal of Nano Dimension*. Vol. 3,(3), pp. 199-205, 2013.
- [22]. Mousavi, M. A., Hassanajili, S., and Rahimpour, M. R., "Synthesis of fluorinated nano-silica and its application in wettability alteration near-wellbore region in gas condensate reservoirs". *Applied Surface Science*. Vol. 273, pp. 205-214, 2013.
- [23]. Ahmadi, M. A. and Shadizadeh, S. R., "Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: Enhanced oil recovery implication". *Energy and Fuels*. Vol. 26,(8), pp. 4655-4663, 2012.
- [24]. Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M. M. C. G., and Dutschk, V., "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 413, pp. 273-279, 2012.
- [25]. Zhu, F., Kong, E. S.-W., Zhang, J., and Zhang, Y., "Surface modification of TiO₂ nanoparticles through plasma polymerization of acrylic acid". *Chemical Physics Letters*. Vol. 423,(4-6), pp. 270-275, 2006.
- [26]. Naik, S., You, Z., and Bedrikovetsky, P., "Rate enhancement in unconventional gas reservoirs by wettability alteration". *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 26, pp. 1573-1584, 2015.
- [27]. Liu, X., Kang, Y., Luo, P., You, L., Tang, Y., and Kong, L., "Wettability modification by fluoride and its application in aqueous phase trapping damage removal in tight sandstone reservoirs". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 133, pp. 201-207, 2015.
- [28]. Björn, H., Claudio, C., Mark, S., and Michael, M., "Continuum concepts in nanoscale capillary impregnation". *New Journal of Physics*. Vol. 10,(11), pp. 113022, 2008.
- [29]. Ershadi, M., Alaei, M., Rashidi, A., Ramazani, A., and Khosravani, S., "Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR)". *Fuel*. Vol. 153, pp. 408-415, 2015.
- [30]. Mohammed, M. and Babadagli, T., "Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems". *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 220, pp. 54-77, 2015.
- [31]. Hou, B.-f., Wang, Y.-f., and Huang, Y., "Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants". *Applied Surface Science*. Vol. 330, pp. 56-64, 2015.
- [32]. Kaasa, A. T., "Investigation of how silica nanoparticle adsorption affects wettability in water-wet berea sandstone, An Experimental Study". *Norwegian University of Science and Technology*, 2013.
- [33]. Ehtesabi, H., Ahadian, M. M., Taghikhani, V., and Ghazanfari, M. H., "Enhanced Heavy Oil Recovery in Sandstone Cores Using TiO₂ Nanofluids". *Energy & Fuels*. Vol. 28,(1), pp. 423-430, 2014.