بررسی آزمایشگاهی تزریق نانوسیال گرافن اکساید- هگزا متیل دی سیلازان به مغزه در راستای بهبود بازیافت نفت

احسان جعفربیگی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

احسان کمری پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، *ایران*

فرهاد سلیمی*+ گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

چنگیز کرمی گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

چکیده: یکی از روش های موثر در فرایند ازدیاد برداشت از مخازن نفتی به کارگیری فناوری نانو در راستای تغییرهای ترشوندگی سنگ مخزن می باشد. در این پژوهش ابتدا ترکیب گرافن اکساید- هگزا متیل دی سیلازان (GO-HMDS) سنتز شد و در ادامه به منظور بررسی تغییرهای ترشوندگی سنگ مخزن کربناته به کار گرفته شد. با استفاده از آنالیزهای وزنی) بر روی تغییرهای ترشوندگی سنگ مخزن با استفاده از آنالیزهای پتانسیل زتا، کشش بین سطحی و زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. به طوری که با استفاده از آنالیزهای پتانسیل زتا، کشش بین سطحی و زاویه تماس نانوسیال SdD برای بررسی تغییر ترشوندگی به در این کار اثر غلظت GO-HMDS (۵۰/۰۰، ۲/۰ و ۲/۰ درصد مورد بررسی قرار گرفت. به طوری که با استفاده از آنالیزهای پتانسیل زتا، کشش بین سطحی و زاویه تماس سرود بررسی قرار گرفت. به طوری که با استفاده از آنالیز های کشش بین نمونه یعنی غلظت ۲/۰ درصد وزنی نانوسیال GO-HMDS برای بررسی تغییر ترشوندگی به دست آمد که مقدار مقدار پتانسیل زتا برای این غلظت و محلول SdDH-HMDS برای بررسی تغییر ترشوندگی به دست آمد که مقدار مقدار پتانسیل زتا برای این غلظت و محلول SdDH-HMDS برای بررسی تغییر ترشوندگی به دست آمد که مقدار مقدار پتانسیل زتا برای این غلظت و محلول GO-HMDS برای بررسی تغییر ترشوندگی به دست آمد که مقدار مقدار پتانسیل زا برای این غلظت و محلول GO-HMDS برای برای بررسی تغییر ترشوندگی به دست آمد که مقدار مقدار پتانسیل زا برای این غلظت و محلول GO-HMDS به می برای برای نانو سانگ محزن از مایشهای کشش بین سطحی و زاویه تماس بین سنگ مخزن و محلول GO-HMDS به تمان در غلظت ۲/۰ درصد وزنی به درص آمد به طوری که در این غلظت کشش بنابراین نانو سیال سنتر شده (غلظت ۲/۰ درصد وزنی از محلول GO-HMDS) باعث کاهش کشش بین سطحی از برای باین می ساخی

واژگان کلیدی: نانو سیال گرافن اکساید، زاویه تماس، پتانسیل زتا، ترشوندگی، سنگ کربناته، کشش بین سطحی

KEYWORDS: Graphene oxide Nanofluid, Contact Angle, Zeta potential, Wettability, Carbonate Rock, Interfacial Tension (IFT).

⁺Email: f.salimi@iauksh.ac.ir

مقدمه

با توجه به کاهش تولید نفت در بسیاری از مخازن نفتی، فناوریهای پیشرفتهای برای ادامه تولید نفت و بازیافت بیشتر نفت درجای اولیه لازم است [1]. در بین این روشها استفاده از فناوری نانو برای ازدیاد برداشت نفت به عنوان روند جدیدی در نظر گرفته می شود [۴–۲]. نتیجه های نهایی مطالعه های گوناگون نشان دادهاند که نانوذرهها میتوانند ترشوندگی سنگ را تغییر دهند، و در این رابطه تغییر ترشوندگی سنگ مکانیسم مهمی در ازدیاد برداشت نفت از مخازن است [۱۲–۵]. در ازدیاد برداشت شیمیایی، بازیافت نفت با تزریق مواد شیمیایی خاص بهدست میآید. این مواد شیمیایی به منظور بهبود نسبت جابهجایی به منظور کاهش کشش بین سطحی و یا تغییر ترشوندگی سنگ تزریق می شوند [۱۸–۱۳]. نسبت جابهجایی در کل، نسبت جابهجایی فاز (آب) به جابهجایی فاز (نفت) است. به طوری که نسبت جابهجایی کمتر از ۱ با استفاده از پلیمرهای محلول در آب بهدست میآید [۲۱–۱۹]. در ضمن بیشتر نفت با توجه به نیروهای مویینگی بالا به دام افتاده و فشار مویینگی تحت تأثير ترشوندگی و کشش بين سطحی آب- نفت قرار گرفته است [۲۲]. استفاده از نانوتکنولوژی امکان حل مشکلهای گوناگونی در صنعت نفت و گاز را فراهم میکند [۲۴،۲۳]. نانو سیالات را میتوان به صورت نانوذرههای معلق (به طور اسمی ۱-۱۰۰ نانومتر) را در مایعهای پایه معرفی کرد [۲۲]. نانو سیالات از مخلوط کلوئیدی از نانو ذرهها در یک مایع تشکیل شده است، که نقش مهمی در عملکرد انتقال گرما در یک سامانه گرمایی ایفا میکنند [۲۶]. از طرفی کشش بین سطحی نیز یکی از مهم ترین ویژگیهایی است که بر خاصیت ترشوندگی سنگ تاثیر می گذارد [۲۷]. نانو ذرهها مي توانند يک اثر قوى بر كشش بين سطحى داشته باشند [٢٨]. در این راستا اندازهگیری زاویه تماس هم رایجترین روش برای تعیین ترشوندگی سطح میباشد [۳۲–۲۹]. *شادی زاده* و *امیر پور* در سال ۲۰۱۹ میلادی در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از انواع گوناگونی از سورفکتانت به بررسی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن پرداختند. آنان با استفاده از انواع غلظتهای گوناگون سورفکتانتهایی، مانند سورفکتانتهای آنیونی، کاتیونی و غیر یونی از روش آزمایش زاویه تماس به این نتیجه رسیدند که سورفکتانت کاتیونی زاویه تماس را نسبت به سایر سورفکتانتها به حالت آب دوستی تغییر میدهد [۳۳]. علی و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی [۳۴] مطالعههای کاهش کشش بین سطحی و تغییرهای ترشوندگی را با تزریق نانوسیال پلیمری با شوری کم را در مقیاس یک مغزه

کربناته انجام دادند. به طوری که این نانوسیال پلیمری باعث کاهش چشمگیری در کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی شدید سنگ به سمت آبدوستی با تغییر زاویه تماس از ۱۳۷۰ به ۳۴۰ درجه شد. که این باعث افزایش بیش تر بازیافت نفت به میزان ۱۹/۲۸٪ از نفت درجای اولیه شد. *اوگولو* و همکاران اثر روی، نیکل، منیزیم، آهن، قلع، زیرکونیوم، سیلیکون دی اکساید و اکسید آلومینیوم را بر روی بازيافت نفت مطالعه كردند. آنها به اين نتيجه رسيدند كه سیلیکون دی اکساید و آلومینیوم اکسید بهترین عامل برای ازدیاد برداشت نفت میباشند. همچنین سیلیکون دی اکساید علاوه بر کاهش کشش بین سطحی آب و نفت نیز باعث تغییر ترشوندگی سنگ شد در حالی که اکسید آلومینیوم باعث کاهش ویسکوزیته نفت شد [۳۵]. *الانصاری و همکاران* تغییرهای ترشوندگی سنگ مخزن کربناته نفت دوست را بهوسیله نانوسیال سیلیکا بررسی و تشریح کردند [۳۶]. در مطالعه دیگر روستایی و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی بر روی بررسی نانوذرههای پلی سیلیکون به این نتیجه رسیدند که این ذرهها توانایی افزایش جابهجایی را در مقیاس منافذ از روش کاهش کشش بین سطحی و تغییرهای ترشوندگی دارند. و باعث تغییرهای ترشوندگی سنگ ماسه سنگی از حالات خنثی یا حد وسط به آب دوست شد. در مطالعه آنان کشش بین سطحی آب-نفت در هنگام روبهرو شدن با نانو ذرهها، از مقدار ۲۶/۳ mN/m به ۲/۵۵ mN/m و ۱/۷۵ mN/m کاهش یافت [۳۷]. در بررسی پژوهشهای منتشر یافته در رابطه با گرافن اکساید، نشاندهنده تاثیر مثبت آن در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن است. ولی آزمایشهای محدودی بر روی تاثیر اصلاح سطحی این ماده بر ازدیاد برداشت نفت صورت گرفته است. از طرفی نتیجههای مطالعههای صورت گرفته نشان داده که عامل دار کردن گرافن اکساید در حضور سایر ترکیبها تاثیر بسزایی بر روی تغییر ترشوندگی سنگ نداشته است. بنابراین در این پژوهش با استفاده از یک فرایند پیچیده در حضور یک ترکیب جدید تحت عنوان هگزا متیل دی سیلازان به اصلاح سطحی نانو گرافن اکساید به منظور بالا بردن کارایی آن در تغییر ترشوندگی سنگ پرداخته شده است. این ماده برای اولین بار سنتز شده و بررسی اثر تزریق نانوسیال گرافن اکساید- هگزا متیل دی سیلازان بر نمونه مغزه در یکی از مخازن غرب کشور صورت گرفته است. در این رابطه آزمایشهای متعددی همچون آزمایش پتانسیل زتا، کشش بین سطحی، زاویه تماس برای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و افزایش آبدوستی آن و همچنین چگونگی عملکرد جذب نانو ذره بر سطح سنگ مورد بررسی

قرار گرفت. این پژوهش، در ازدیاد برداشت نفت چشماندازی واضحتر با به کارگیری این نانوذرهها ترسیم میکند تا به صورت دقیقتر و کاربردی تر در این عرصه امکان استفاده از آن مشخص شود.

بخش تجربی مواد شیمیایی

در این مطالعه گرافیت، سولفوریک اسید، پتاسیم کلرات، نیتریک اسید، فسفریک اسید، سولفونیک اسید، نیتریت سدیم، اسید فرمیک، اتانول، متانول، هيدروكلريك اسيد، سديم كلريد، تولوئن، تيونيل کلرید، هگزا متیل دی سیلازان، دی کلرومتان، ۴-آمینو بنزن سولفونيک اسيد، تيونيل کلريد، سديم دو دسيل بنزن سولفونات، دی کلرو متان، اتیلن گلیکول و سدیم دو دسیلیل بنزن سولفونات با خلوص آزمایشگاهی همه از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. همچنین از نمونه نفت خام متعلق به یکی از میادین نفتی در غرب ایران به منظور انجام فرایند پیر کردن سنگ کربناته استفاده شده است. چگالی و ویسکوزیته نفت مذکور به ترتیب ۶/۸۳۱ gr/cm و ۱۵/۴۱ cp و درجه API برابر ۳۸/۷ استفاده شده است. سنگ مخزن مورد استفاده در این پژوهش نیز سنگ مخزن کربناته میباشد. بنابراین نمونههای سنگ به صورت مغزه استوانهای به طول حدود ۵/۱۰۵cm آماده کرده و سپس به وسیله دستگاه برش آزمایشگاه به صورت مقاطعی به قطر حدود ۲ cm و ضخامت حدود ۳/۸۰۰ mm برش زده شد. در ضمن مغزه دارای تراوایی md/۴۸۳ md/۰، تخلخل ۲۲/۶۱۳٪ و با حجم خلل و فرج ml ۱۳/۰۵ می باشد. همچنین پایداری نانوسیالات با استفاده از دستگاه پتانسیل زتا در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در مقدارهای گوناگون pH محاسبه می شود.

دستگاهها

در این مطالعه برای اندازه گیری مواد مورد نیاز برای ساخت محلولها از دستگاههایی نظیر میله سنجش فراصوت مدل (USH1200) با توان ۲۰۰۷ و فرکانس ۲۵ KHz ۲۵، حمام فراصوت مدل Grant XB6، ات پلیت و مگنت (هیتر همزن مغناطیسی) مدل RH Basic۲، ات پلیت و مگنت (هیتر همزن مغناطیسی) مدل و آون آزمایشگاهی مدل ۶۰۰۶ دور در دقیقه مدل RTA Notofix ۳۲۵ به کار گرفته شده است. در این رابطه از دستگاهای پراش اشعه ایکس مدل iltima iv مواد سنتزی و همچنین برای ایرای آنالیز و شناسایی ساختار مواد سنتزی و همچنین برای اندازه گیری پتانسیل زتا از دستگاه

ساخت شرکت Malvern و از طرفی برای اندازه گیری زاویه تماس و کشش بین سطحی از دستگاه IFT700-32175 ساخت کشور فرانسه بهره برده شده است.

سنتز نانو گرافن اکساید

در این آزمایش از روش شناخته شده هامر استفاده شده است [۳۹،۳۸]، در این رابطه به طور مختصر، ۳۶۰ میلی لیتر سولفوریک اسید و ۴۰ میلی لیتر فسفریک اسید در هم مخلوط شدند. و سپس مخلوط را در یک حمام یخ قرار داده و مقدار ۱۸ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به آن افزوده شد. در ادامه در دمای ۲۵۵۲ مقدار ۳ گرم پودر گرافیت به تدریج به آن افزوده و به مدت ۱۶ ساعت به طور یکنواخت همزده شد. سپس، به آرامی هیدروژن پراکسید تا زمانی که رنگ مخلوط به مخوده شد. سپس، به آرامی هیدروژن پراکسید تا زمانی که رنگ مخلوط به مخلوط سرد شده، افزوده شد. مخلوط آماده شده را دو بار با آب به مخلوط سرد شده، افزوده شد. مخلوط آماده شده را دو بار با آب تا نمکها و اسیدهای اضافی از آن زدوده شده و سرانجام در آون خشک شد. در آخر ۱ گرم از گرافن اکسید خشک شده را به اس ۲۰۰۰ تا نوای و پس از دو ساعت همزدن، آن را به مدت آب دیونیزه افزوده و پس از دو ساعت همزدن، آن را به مدت گرافن اکساید در آب بهدست آید.

عاملدار كردن نانو گرافن اكسايد

به منظور بازدهی بیشتر و عاملدار نمودن گرافن اکساید در مرحله اول باید در ابتدا نمک ۴ سولفوبنزن دیازونیوم سنتز شده شود. برای انجام فرایند فوق به طور خلاصه مقدار ۶/۲ گرم ۴–آمینوبنزن سولفونیک اسید در ۳۵۰ میلیلیتر آب حل شده و سپس ۲۹ میلیلیتر از هیدروکلریک اسید (۲۰٪) به محلول اضافه میشود. در ادامه ۲۵ گرم نیتریت سدیم در ۱۰ میلیلیتر آب حل کرده و آن را به صورت قطرهای به محلول در دمای ۵–۰ درجه سلسیوس اضافه میشود. با افزودن نیتریت سدیم، محلول روشنی به دست میآید. سپس پس از هم زدن یک ساعت دیگر در همان درجه گرما، مقدار رسوب سفید نمک پرای آماده شدن فرایند اول عاملدار شدن نانوگرافن اکساید مورت گرفت تا به نوعی بتوان از آن به عنوان محلول اولیه برای عاملدار شدن گرافن اکساید نام برد [۴۰۴]. به منظور انجام فرایند عاملدار شدن در مرحله اول، مقدار ۱ گرم سدیم دو دسیل بنزن سولفونات (SDBS) به منظور انجام یک فرایند عاملی خوب



برای گرافن اکساید، این سورفکتانت به پراکندگی گرافن اکساید در حضور نمک ۴-سولفوبنزن دی آزونیوم اضافه شد. در این مرحله به منظور آماده سازی کامل ترکیب GO-DS، ۲ گرم نانو گرافن اکساید در ۲۰۰ میلیلیتر آب پراکنده میشود. و نانو گرافن اکساید مورد اصلاح سطحی قرار گرفته میشود. و در اینجا در مرحله اول فرایند اصلاح سطحی شده ترکیب GO-DS آماده می شود. که در ترکیب فوق GO مخفف گرافن اکساید، D مخفف دی آزونیوم و نقاط S به گروههای سولفونیک مربوط میباشد. در این مطالعه برای انجام مرحله دوم از یک مسیر جدید برای افزودن گروههای سولفونات بیشتر به GO-DS و تهیه یک گرافن اکساید عاملدار شده جدید و موثر به نام GO-HMDS استفاده شده است. به طوری که در این راستا برای عاملدار کردن GO-DS ابتدا گروههای OH با استفاده از تیونیل کلرید با کلر جایگزین کرده و سپس مخلوط واکنش در مدت زمان ۷۲ ساعت بهطور مداوم در شرایط رفلکسینگ همزده می شود. مقدار اضافی تیونیل کلرید با روش تقطیر از فراورده جامد جدا می شود. در مرحله بعدی، ماده جامد سیاه رنگ (GO-DS-Cl) در دمای ۵-۰ درجه سلسیوس با ۱۰ میلیلیتر از ترکیب جدید هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) و ۴۵ میلی لیتر دی کلرومتان مخلوط می شود. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در حالت همزدن نگهداری می شود تا واکنش به صورت کامل در آید. این محلول سیاه در نتیجه سانتریفوژ شده، و با آب و اتانول شسته می شود. سپس فراورده جامد در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در فر خشک می شود. در این رابطه ۰/۷ گرم از این ماده خشک شده در ۵۰ میلیلیتر دی کلرومتان

پخش کرده و سپس تحت مخلوط شدن در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تحت هم زدن قرار داده تا واکنش به صورت کامل انجام گیرد. سوسپانسیون گرافن اکساید عاملدار شده همگن متعاقباً سانتریفیوژ شده، و برای تمیز کردن این فراورده جامد آن را با آب و اتانول چندین بار شسته و سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. بنابراین فراورده نهایی به عنوان GO-HMDS نام گذاری شده است. در این رابطه ساختار نهایی سنتز شده این ترکیب جدید در شکل ۱ نشان داده شده است.

آناليزها

اندازهگیری پتانسیل زتا، زاویه تماس و کشش بین سطحی

برای انجام آنالیزهای فوق در ابتدا طول و قطرهای کربناته یس از سه بار اندازه گیری در جهتهای متفاوت، به ترتیب اندازه گیری شد. سیس نیمی از نمونه مغزه کربناته با استفاده از دستگاه آسیاب گلولهای پودر کرده و سپس آن را از الک ۵ μm عبور داده تا از اندازه و یکنواخت بودن مورد نظر اطمینان بهدست آید. در این رابطه نیمه دوم مغزه به چند قسمت با ضخامت یکسان برش داده و پس از صیقل دادن سطوح آنها، در آزمایشهای زاویه تماس و کشش بین سطحی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور آزمایش پتانسیل زتا در ابتدا نفت مرده مخزن را با برشهای مغزه کربناته در تماس قرار داده شد. سپس پودر و برشهای مغزه کربناته درون محفظه مخصوص پیر کردن برای نزدیک شدن شرایط آنها به شرایط مخزنی قرار داده شدند. همچنین به مدت ۵ هفته سیلندر و محتویات آن در فشار ۵۵۰psi و دمای C°۹۰ قرار داده شد. پس از این زمان، میزان ۰/۰۵ از پودر کربناته با نانوسیال در تماس قرار داده شد. برای رسیدن به یکنواختی بیشتر توسط دستگاه آلتراسونیک مرحله همگن سازی آن انجام شد. سپس پس از گذشت ۴۸ ساعت، برای رسیدن محلولها به شرایط تعادل، یتانسیل زتای نمونهها در شرایط محیط با از استفاده دستگاه Zetasizer اندازه گیری شد. برای انجام آزمایش ها زاویه تماس و کشش بین سطحی، برش های نمونه مغزههایی که دوران پیرشدگی را سپری کردهاند به کار برده شده است. به طوری که نمونه مغزه در دستگاه زاویه تماس قرار گرفته و اطراف نمونهها از محلول نانوسیال GO-HMDS پر کرده می شود. در این رابطه برای تست زاویه تماس، نمونه نفتی از زیر دستگاه به سامانه تزریق شد و قطره به گونهای که حالت ترشوندگی نمونه سنگ مخزن کربناته حفظ شود در زیر نمونه قرار گرفت. با گذشت زمان تغییرهای زاویه تماس در حضور نانوسیال ثبت شد. همچنین برای اندازه کشش

علمی – پژوهشی





شکل ۲ – الف) شماتیک چگونگی اندازه گیری زاویه تماس، ب) چگونگی اندازه گیری کشش بین سطحی در حضور نانوسیال



شکل ۳ – الف) طیف XRD نانو ذرههای گرافن اکساید، ب) نانو ذرههای گرافن اکساید عاملدار شده

بین سطحی از روش قطره آویز بهره برده شده است، به طوری که قطره نفت به عنوان قطره معلق سيال محيطى محلول نانوذرهها مىباشد. اين دستگاه متصل به دوربين با قابليت زوم بالاست که تصویرهای ثبت شده را به رایانهای که به آن متصل است منتقل می کند، سیس توسط نرمافزار مربوطه محاسبهها صورت گرفته و مقدار کشش بین سطحی را مشخص می کند. از طرفی این دستگاه دارای ویژگیهایی از قبیل؛ مجهز به نرمافزار برای محاسبه اطلاعات به صورت آنلاین و دوربین با قدرت تفکیک بالا می باشد. در آخر، آزمایش به مدت ۲۴ تا ۴۷ ساعت، البته برای زمانی که هیچ تغییری در کشش بین سطحی و زاویه تماس ایجاد نشود، ادامه پیدا می کند. سپس توسط دستگاه، زاویه های مربوط به سطح سنگ/ نفت/نانوسیال و همچنین کشش بین سطحی نفت و آب اندازه گیری شدند. برای اندازه گیری كشش بين سطحي آب و نفت ميبايست از لوله U شكل استفاده کرد (به علت دانسیته کمتر نفت نسبت به محلول آبی). در شکل ۲ الف و ب شماتیک چگونگی اندازه گیری زاویه تماس و کشش سطحی در حضور نانوسیال نشان داده شده است.

نتيجهها وبحث

ويژگىها نانو گرافن اكسايد

الگوی XRD از نانو ذرههای گرافن اکساید در شکل ۳ الف نشان داده شده است. در شکل ۳ الف اوج مشخصه گرافن اکساید

علمی - پژوهشی

۲۷/۰۳ = ۲۵ درجه میباشد، به طوری که نانو گرافن اکساید بر اساس قانون براگ ($n\lambda = 2dsin$) دارای ۳ لایه گرافن اکساید با فاصله بین لایهای ۲۳/۰ نانومتر میباشد. از طرف دیگر در شکل ۳ ب گرافن اکساید که توسط ساختار جدید مورد اصلاح سطحی قرار گرفته شده را نشان میدهد. همانگونه که در شکل ۳ ب دیده میشود ساختار گرافن اکساید از حالت مورفی تغییر پیدا کرده و به سمت بلوری رفته، که این نشان میدهد با عاملدار کردن گروههای گوناگون روی سطح نانو گرافن اکساید فاصله بین لایهها بیشتر شده و میتوان نتیجه گرفت که گروههای عاملی به خوبی روی سطح قرار گرفتهاند.

طیف FT-IR گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل دار شده در شکل ۴ الف و ب نشان داده شده است. در شکل ۴ الف سیگنال نشان داده شده در بازه ¹⁻۲۰۰ مربوط به حضور ²gs در ساختار ترکیب سنتز شده می باشد. این سیگنال بیانگر وجود نانو گرافن اکساید در ترکیب می باشد [۴۱]. از سوی دیگر سیگنال ¹⁻۲۲۴/۲۶ cm مربوط به گروههای O-C و سیگنال ¹⁻۲۳۸۷/۷۴ مربوط به گروههای مامی H-O می باشد. در شکل ۴ ب همچنین حضور گروههای عاملی سولفونیک اسید در حضور ترکیب SDBS در ساختار GO-DS توسط سیگنال های ۱۰۰۸، ۱۰۰۲ و ¹⁻۲۱ نشان داده شده است [۴۲]. سیگنال موجود در بازه ¹⁻۲۰۵ مطابق با سیگنال N-M می باشد. در این رابطه ظاهرا یک باند تقریبا به صورت گسترده در بازه

| پتانسیل زتا (mV) | pН | نوع |
|------------------|----|---|
| -۲۵/۲ | ٣ | ۰/۰۵ نانو سیال GO-HMDS + ۲۰۵ درصد وزنی پودر سنگ |
| -٣1/Y | ۶ | ۰/۱ نانو سیال GO-HMDS + ۲۰۵ درصد وزنی پودر سنگ |
| -775 | ٩ | ۰/۲ نانو سیال GO-HMDS + ۲۰۰۵ درصد وزنی پودر سنگ |

جدول ۱ - اندازه گیری پتانسیل زتا با استفاده از نانوسیال GO-HMDS



شکل ۴ - الف) طیف FT-IR از نانو ذرههای گرافن اکساید، ب) نانو ذرههای گرافن اکساید- هگزا متیل دی سیلازان

C-N که نشاندهنده سیگنال کشش پیوندی برای C-N است. علاوه بر این حضور گروههای آمین در ساختار گرافن اکساید است. علاوه بر این حضور گروههای آمین در ساختار گرافن اکساید توسط سیگنالهای ۲۰۰۵ تا ۲۴۷۷/۲۷ تایید شد [۴۵–۴۱]. مهچنین سیگنالهای ۱۱۵۷/۰۱ و ۲۰۱۰ حضور گروههای سولفونیک در سطح IN۵۷/۰۱ و تایید می کند. سیگنال مربوط به Si-O در بازه ۲۰۰۱ میباشد. بنابراین، ساختار GO-HMDS توسط تجزیه و تحلیل نمودار FT-IR نشان داده شد. در نتیجه با توجه به ساختار سنتزی، این نانوسیال میتواند عملکرد موثری در بازیافت نفت از خود نشان دهد.

بررسی تاثیر نانو سیال GO-HMDS بر تغییر ترشوندگی تاثیر نانوسیال GO-HMDS بر پتانسیل زنا

جدول ۱ اندازه گیری های پتانسیل زتا برای نانو سیال سنتز شده و پودر سنگ ۲۰/۵ درصد وزنی با غلظتهای گوناگون مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. به طوری که افزودن ۲۰/۵ درصد وزنی پودر سنگ ب نانوسیال GO-HMDS با غلظتهای ۲۰/۵ ۱/۰ و ۲/۰ درصد وزنی مقدارها پتانسیل زتا با PH های ۳ ، ۶ و ۹ را به ترتیب ۲۵/۲–، ۲۰/۳– و ۳۶– افزایش می دهد، که این بدان معناست که نانوسیال GO-HMDS تغییرهای ترشوندگی قویی به دلیل حضور گروههای عاملی بیش تر بر روی ساختار آن دارا می باشد. همچنین با افزایش H بار سطحی GO-HMDS در مقدارهای PH اصلی منفی تر می شود که منجر به کاهش مقدار بالقوه زتا می شود. همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده، نانوسیال ۲/۰ درصد وزنی



شکل ۵ - زاویه تماس در شرایط اولیه

پایداری خوبی دارد. ولی از طرفی نانوسیال ۰/۰۵ درصد وزنی GO-HMDS در معرض ناپایداری با زمان است، زیرا پتانسیل زتا آن در لبه است. بر اساس نتیجههای بهدست آمده، نانوسیال ۲/۰ درصد وزنی GO-HMDS دارای بالاترین پایداری است. از طرفی هم نتیجهها نشان داد این نانوسیال به مدت ۳۵ ساعت در محلول پایدار است.

اثر غلظت GO-HMDS بر زاویه تماس سنگ مخزن

به منظور آماده سازی سنگ و اطمینان از نفت دوست بودن آن پس از تمیزسازی آن، به مدت ۳ هفته مقطع سنگ مخزن را در نفت خام مخزن قرار داده تا سنگ نفت دوست شود. به طوری که پس از مدت زمان ۳ هفته زاویه تماس سنگ مخزن اندازه گیری شد. همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود زاویه تماس آب با سنگ مخزن در مجاورت قطره نفت ۱۶۱۰ می باشد در این حالت سنگ مخزن نفت دوست شده است.

سپس نمونه سنگ با غلظتهای ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد وزنی در محلولهای GO-HMDS قرار داده شد. در ادامه آنالیز زاویه



شکل ۶ - تاثیر غلظت GO-HMDS بر کاهش زاویه تماس



شکل ۷ - کمینه زاویه تماس در حضور GO-HMDS

تماس برای تمام نمونهها صورت گرفت. با افزایش درصد وزنی GO-HMDS مطابق شکل ۶ زاویه تماس سنگ با آب کاهش یافته است. این نشاندهنده تغییر ترشوندگی سنگ از نفت دوستی به سمت آبدوستی است. بهطوری که با افزایش آب دوستی سنگ مخزن، میزان تولید نفت افزایش خواهد یافت. در این رابطه مقدار نانوسیال با غلظت ۰/۰ درصد وزنی به عنوان مقدار بهینه بهدست آمد. که در این مقدار کمترین مقدار زاویه تماس مشاهده میشود. با توجه به نتیجهها میتوان دریافت که مقدار زاویه تماس پس از قرار دادن سنگ در محلول CO-HMDS با غلظتهای ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی به ترتیب برابر با ۵۷۸ و ۰۷۰ بهدست آمد. همچنین با توجه به شکل ۷ کمترین میزان زاویه تماس سنگ در محلول ۰/۰ درصد وزنی GO-HMDS به مقدار ⁶۴۴ بهدست آمده است.

تاثیر ترکیب GO-HMDS بر کشش بین سطحی

پس از تعیین تغییرهای ترشوندگی با استفاده از GO-HMDS لازم است تا مکانیسم موثر دیگر در افزایش میزان برداشت نفت یعنی کشش بین سطحی محلول متشکل از GO-HMDS و نفت مخزن مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور در درصدهای وزنی ۲۰/۵، ۲/۱ و ۲/۲ میزان کشش بین سطحی اندازهگیری شد. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می شود با افزودن درصد بیش تری از GO-HMDS کشش بین سطحی آب و نفت مخزن کاهش محسوسی داشته است.



شکل ۸ - کشش بین سطحی بر حسب درصد وزنی برای محلول GO-HMDS

در نتیجههای آزمایشها دیده می شود GO-HMDS در هر دو مکانیسم مربوط به افزایش برداشت نفت یعنی تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی رفتار مشابهی از خود نشان داده است. در واقع GO-HMDS با واکنش دادن با نفت باعث کاهش کشش بین سطحی و به افزایش میزان آب دوستی سنگ مخزن کمک می کند.

اما نکته دارای اهمیت همانگونه که در شکلها دیده می شود غلظت بهینه GO-HMDS است. کم ترین مقدار کشش بین سطحی در غلظت بهینه ۰/۲ درصد وزنی از نانوسیال GO-HMDS برابر ۱۲/۹ mN/m

از سوی دیگر مکانیسم احتمالی جذب نانوذرههای GO-HMDS در سطح سنگ کربنات با توجه به وجود گروههای هیدروکسیل و سیلسیم روی سطح سنگ کربناته و همچنین گروههای (هیدروژن، اکسیژن، سیلسیم و سولفونیک) موجود در ساختار نانوذره GO-HMDS تمایل به انجام فعل و انفعال دارند. با توجه به این توضیحها نانوسیال GO-HMDS روی سطح کربناته جذب شده و باعث ایجاد تغییر ترشوندگی آن به سمت آبدوستی میشود. روند این فرایند باعث تولید بهتر نفت میشود. بنابراین وقتی که سطح سنگ کربناته با استفاده از این گروههای آبدوست پوشیده میشود، در این حالت یک فیلم آبی مثلثی شکل به وجود میآید. و قطرههای نفت تحت تاثیر آن فیلم آبی قرار گرفته و باعث جدا شدن آنها از سطح سنگ مخزن میشود. در این رابطه مکانیسم جذب نانوذره با سنگ مخزن کربناته مطابق شکل ۹ میباشد.

نتيجهگيري

به کارگیری نانوسیالات یکی از موثرترین روشها در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به سمت آب دوستی است. در این مطالعه، نانو گرافن اکساید با استفاده از روشهامر سنتز شده و با ترکیب جدید HMDS مورد



شکل ۹ - مکانیسم جذب نانوذره سنتز شده بر سطح سنگ کربناته

اصلاح سطحی قرار گرفته به طوری که طیف FT-IR حضور گروه Si- و گروه سولفونیک در ساختار GO-HMDS را تأیید میکند. در ضمن با افزایش غلظت GO-HMDS در بازه مورد آزمایش تا ۰/۲ درصد وزنی، زاویه تماس سنگ مخزن و آب از ۱۶۱۰ به ۴۴° رسید. در واقع با افزایش درصد وزنی GO-HMDS زاویه تماس کاهش یافته و سنگ آب دوستتر شد. در حالی که میتوان گفت حضور یافته و سنگ آب دوستتر شد. در حالی که میتوان گفت حضور میشود. با افزایش درصد وزنی نانوسیال GO-HMDS کشش بین سطحی آب و نفت به میزان چشمگیری کاهش مییابد. در واقع

برای کشش بین سطحی نیز یک غلظت بهینه از GO-HMDS وجود دارد که در آن بیشترین میزان کاهش کشش بین سطحی اتفاق میافتد که در این پژوهش در غلظت ۰/۲ درصد وزنی GO-HMDS با بهينه غلظت ٢/٢ درصد وزني بيش ترين كاهش کشش بین سطحی ایجاد شد. نکته دارای اهمیت در این پژوهش این است که نانوسیال GO-HMDS در هر دو مکانیسم تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی موثر عمل میکند که این امر تاثیر به سزایی در افزایش بازیافت نفت خواهد داشت. همچنین اندازه گیری پتانسیل زتا نشان داد که نانوسیال ۰/۲ درصد وزنی با PH= ۶ دارای بالاترین پایداری در میان نانوسیالها است که همان گونه که انتظار می رود، مطابق با نتیجههای کشش بین سطحي و زاویه تماس مي باشد. به عبارت دیگر، پايدارترين نانوسيال ۰/۲ درصد وزنی GO-HMDS بود، که با پایین ترین کشش بین سطحی و زاویه تماس معرفی شد. از سوی دیگر هماهنگی بین ساختار سنگ و گروههای عاملی موجود در ساختار نانوذره بیانگر موثر بودن این نوع نانوذره جدید در راستای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و افزایش بهرهوری تولید است.

تاريخ دريافت : ۱۶ / ۰۲ / ۰۴۰۰ ؛ تاريخ پذيرش : ۰۸ / ۰۶ / ۱۴۰۰

مراجع

- [1] Dahle G.S., Investigation of how Hydrophilic Silica Nanoparticles Affect Oil Recovery in Berea Sandstone, Master thesis, *Petroleum Engineering and Applied Geophysics*, Trondheim, (2014).
- [2] Ju B., Shugao D., Zhian L., Tiangoa Z., Xiatao S., Xiaofeng Q., A Study of Wettability and Permeability Change Caused by Adsorption of Nanometer Structured Polysilicon on the Surface of Porous Media, SPE Journal., Melbourne, Australia, 8–10 October, (2002).
- [3] Rezaei-Namin A., Rashidi A., Gharesheikhlou A.A., Ghasemy E., Jalilian M., Experimental Application of Functionalized N-Doped Graphene for Improving Enhanced Oil Recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 581: 123-801 (2019).
- [4] Radnia H., Rashidi A., Nazar A.R.S., Eskandari M.M., Jalilian M., A Novel Nanofluid based on Sulfonated Graphene for Enhanced Oil Recovery, *Journal of Molecular Liquids*, 271: 795-806 (2018).
- [5] Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyedh U.A., Hussein I.A., Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems, *Polymer Reviews*, 55(3): 491–530 (2015).

- [6] Gong H., Li Y., Dong M., Ma S., Liu W., Effect of Wettability Alteration on Enhanced Heavy Oil Recovery by Alkaline Flooding, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 488: 28–35 (2016).
- [7] Bayat M., Lashkarbolooki M., Hezave A.Z., Ayatollahi S., Investigation of Gas Injection Flooding Performance as Enhanced Oil Recovery Method, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 29: 37–45 (2016).
- [8] Lu T., Li Z., Li S., Wang P., Wang Z., Liu S., Enhanced Heavy Oil Recovery after Solution Gas Drive by Water Flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 137: 113–124 (2016).
- [9] Liyanage P.J., Lu J., Arachchilage G.W.P., Weerasooriya U.P., Pope G.A., A Novel Class of Large-Hydrophobe Tristyrylphenol (TSP) Alkoxy Sulfate Surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **128**: 73–85 (2015).
- [10] Goudarzi A., Delshad M., Mohanty K. K., Sepehrnoori K., Surfactant Oil Recovery in Fractured Carbonates: Experiments and Modeling of Different Matrix Dimensions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **125**: 136–145 (2015).
- [11] Wang C., Li X., Li P., Niu Y., Interactions between Fluorinated Cationic Guar Gum and Surfactants in the Dilute and semi-Dilute Solutions, *Carbohydrate Polymers*, 99: 638–645 (2014).
- [12] Rostami A., Zargar G., Takassi M.A., Moradi S., Jabari B., Evaluation of a New Agent for Wettability Alteration during Enhanced Oil Recovery, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **39(5)**: 333-341 (2020).
- [13] Olajire A.A., Review of ASP EOR (Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery) Technology in the Petroleum Industry: Prospects and Challenges, *Energy*, 771: 963–982 (2014).
- [14] Kamari A., Gharagheizi F., Shokrollahi A., Arabloo M., Mohammadi A.H., Integrating a Robust Model for Predicting Surfactant-Polymer Flooding Performance, *Journal of Petroleum Science* and Engineering, 137: 87–96 (2016).
- [15] Bikkina P., Wan J., Kim Y., Kneafsey T.J., Tokunaga T.K., Influence of Wettability and Permeability Heterogeneity on Miscible CO₂ Flooding Efficiency, *Fuel*, 166: 219–226 (2015).
- [16] Ahmadi M.A., Shadizadeh S.R., Implementation of a Highperformance Surfactant for Enhanced Oil Recovery from Carbonate Reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110: 66–73 (2013).
- [17] Ahmadi M.A., Shadizadeh S.R., Experimental Investigation of Adsorption of a New Nonionic Surfactant on Carbonate Minerals, *Fuel*, **104**: 462–467 (2013).
- [18] Zendehboudi S., Ahmadi M.A., Rajabzadeh A.R., Mahinpey N., Chatzis I., Experimental Study on Adsorption of a New Surfactant onto Carbonate Reservoir Samples-Application to EOR, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **91(8)**: 1439–1449 (2013).
- [19] Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyedh U.A., Hussein I.A., Y Feng., Rheological Properties of Thermoviscosifying Polymers in High-temperature and High-salinity Environments, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(7): 1194–1200 (2015).

- [20] Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyedh U.A., Hussien I.A., Pabon M., Evaluation of Rheological and Thermal Properties of a New Fluorocarbon Surfactant-Polymer System for EOR Applications in High-Temperature and High-Salinity Oil Reservoirs, *Journal of Surfactants and Detergents*, 17(5): 985–993 (2014).
- [21] Wang Y., Feng Y., Wang B., Lu Z., A Novel Thermoviscosifying Water-Soluble Polymer: Synthesis and Aqueous Solution Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **116(6)**: 3516– 3524 (2010).
- [22] Wu Y., Shuler P.J., Blanco M., Tang Y., Goddard-III W.A., An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates with Model Compounds, SPE Journal, 13(1): 26– 34 (2008).
- [23] Lan Q., Yang F., Zhang S., Liu S., Xu J., Sun D., Synergistic Effect of Silica Nanoparticle and Cetyltrimethyl Ammonium Bromide on the Stabilization of O/W Emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **302(1-3):** 126–135 (2007).
- [24] Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P., Nanoparticle Technology for Heavy Oil In-Situ Upgrading and Recovery Enhancement: Opportunities and Challenges, *Applied Energy*, 133: 374–387 (2014).
- [25] Bhuiyan M.H.U., Saidur R., Amalina M.A., Mostafizur R.M., Islam A., Effect of Nanoparticles Concentration and their Sizes on Surface Tension of Nanofluids, *Procedia Engineering*, 105: 431–437 (2015).
- [26] Taylor R., Coulombe S., Otanicar T., Phelan P., Gunawan A., Lv W., Rosengarten G., Prasher R., Tyagi H., Small Particles, Big Impacts: A Review of the Diverse Applications of Nanofluids, *Journal of Applied Physics*, **113**(1): 011301 (2013).
- [27] Gräfe W., A Simple Quantum Mechanical Model for the Contribution of Electronic Surface States to Surface Stress, Strength and Electrocapillarity of Solids, *Journal of Materials Science*, 48(5): 2092-2103 (2013).
- [28] Zargartalebi M., Barati N., Kharrat R., Influences Ofhydrophilic and Hydrophobic Silica Nanoparticles on Anionic Surfactant Properties: Interfacial and Adsorption Behaviors, *Journal* of Petroleum Science and Engineering, **119**: 36–43 (2014).
- [29] Morrow N., Wettability and Its Effect on Oil Recovery, Journal of Petroleum Technology.,
 42(12): 1476–1484 (1990).
- [30] Ali J.A., Kolo K., Khaksar-Manshad A., Stephen K.D., Potential Application of Low-Salinity Polymeric-Nanofluid in Carbonate Oil Reservoirs: IFT Reduction, Wettability Alteration, Rheology and Emulsification Characteristics, *Journal of Molecular Liquids*, 284: 735-747 (2019).
- [31] Ali J.A., Kolo K., Khaksar-Manshad A., Mohammadi A.H., Recent Advances in Application of Nanotechnology in Chemical Enhanced Oil Recovery: Effects of Nanoparticles on Wettability Alteration, Interfacial Tension Reduction, and Flooding, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4): 1371-1383 (2018).

[۳۲] علائی م.، افضلی تبار م.، رشیدی ع.، تعیین نانوساختار کربنی برتر برای سنتز سیلیکا نانوهیبرید برای ازدیاد برداشت از مخازن نفت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (**۴) ۰۴:** ۲۱۵ تا ۲۲۳ (۱۳۹۸).

- [33] Jalali A., Firozjaii A.M., Shadizadeh S.R., Experimental Investigation on New Derived Natural Surfactant: Wettability Alteration, IFT Reduction, and Core Flooding in Oil Wet Carbonate Reservoir, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 45(2): 4282-4292 (2019).
- [34] Ali J.A., Kolo K., Khaksar-Manshad A., Stephen K.D., Potential Application of Low-Salinity Polymeric-Nanofluid in Carbonate Oil Reservoirs: IFT Reduction, Wettability Alteration, Rheology and Emulsification Characteristics, *Journal of Molecular Liquids*, 284: 735-747 (2019).
- [35] Ogolo N.A., Olafuyi O.A., Onyekonwu M.O., Enhanced Oil Recovery using Nanoparticles, SPE Journal, Al-Khobar, Saudi Arabia, 8–11 April, (2012).
- [36] Al-Anssari S., Barifcani A., Wang S., Maxim L., Iglauer S., Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate by Silica Nanofluid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 461: 435–442 (2016).
- [37] Roustaei A., Moghadasi J., Bagherzadeh H., Shahrabadi A., An Experimental Investigation of Polysilicon Nanoparticles' Recovery Efficiencies through Changes in Interfacial Tension and Wettability Alteration, SPE Journal, Noordwijk, Netherlands, 12–14 June, (2012).
- [38] Yoo M.J., Park H.B., Effect of Hydrogen Peroxide on Properties of Graphene Oxide in Hummers Method, Carbon, 141: 515-522 (2019).
- [39] Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.W., Voon C.H., Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*, 184: 469-477 (2017).
- [40] Peng C., Xiong Y., Liu Z., Zhang F., Ou E., Qian J., Xiong Y., Xu W., Bulk Functionalization of Graphene using Diazonium Compounds and Amide Reaction, *App. Sur. Sci.*, 280: 914-919 (2013).
- [41] Tuteja S.K., Kukkar M., Suri C., Paul A., Deep A., One Step in-Situ Synthesis of Amine Functionalized Graphene for Immunosensing of Cardiac Marker cTnI, *Biosens Bioelectron*, 66: 129–135 (2015).
- [42] Mondragon R., Julia J.E., Barba A., Jarque J.C., Characterization of Silica–Water Nanofluids Dispersed with an Ultrasound Probe: A Study of their Physical Properties and Stability, *Powder Technol.*, 224: 138–146 (2012).
- [43] Chai H., Lin Y., Evans D. G., Li D., Synthesis and UV Absorption Properties of 2-Naphthylamine-1,5-Disulfonic Acid Intercalated Zn-Al Layered Double Hydroxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 2855–2860 (2008).
- [44] Refat M.S., Adam A.M.A., Sharshar T., Saad H.A., Eldaroti H.H., Utility of Positron Annihilation Lifetime Technique for the Assessment of Spectroscopic Data of Some Charge-Transfer Complexes Derived from N-(1-Naphthyl)Ethylenediamine Dihydrochloride, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc., 122: 34-47 (2014).
- [45] Radnia H., Solaimany-Nazar A.R., Rashidi A.M., Experimental Assessment of Graphene Oxide Adsorption onto Sandstone Reservoir Rocks through Response Surface Methodology, *Journal* of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 8080: 34-45 (2017).