

# کنترل تولید شن: کاربرد هیدروژل ها، روشی نوین در مخازن نفتی

سمیرا زرگری مرنندی، محسن وفایی سفتی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مهسا باغبان صالحی\*+

پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

عاصفه موسوی مقدم

بخش مهندسی شیمی، دانشگاه مالایا مالزی، مالزی

احمد دادوند کوهی

بخش مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

**چکیده:** توانایی کنترل تولید شن در چاه‌های مخازن نفتی در تمام دنیا چالش بزرگ صنعتی به شمار می‌رود. از این رو همواره تلاش می‌شود تا با به کارگیری روش‌های گوناگون، از میزان تولید شن کاسته و به میزان تولید نفت افزوده شود. در این پژوهش برای استحکام سازند به منظور کنترل تولید شن، از روش شیمیایی تزریق هیدروژل به دست آمده از پلی اکریل آمید سولفونه آب کافت شده به عنوان پلیمر و کروم (III) استات به عنوان عامل شبکه‌ساز، با قابلیت تزریق پذیری در مخزن، استفاده شد. این روش اگرچه در بندش، روشی شناخته شده است اما در کنترل تولید شن روشی نوین محسوب می‌شود. به منظور انتخاب و طراحی ساختار هیدروژل مناسب با تأکید بر پارامترهای زمان بندش، طول عمر، قابلیت تزریق پذیری به بستر شنی و استحکام هیدروژل، آزمایش‌های بطری، رئولوژی و مقاومت فشاری طراحی و انجام شد. سرانجام کارایی هیدروژل‌های انتخاب شده به منظور کاهش تولید شن در سامانه سیلاب‌زنی بستر شنی بررسی شد. براساس نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها، مقاومت فشاری بستر شنی، پس از تزریق ۱ pV هیدروژل، به‌طور متوسط ۲۰ برابر افزایش یافت. افزون بر آن تزریق هیدروژل کاهش ۹۰٪ تولید شن را به دنبال داشت. این در حالی است که تغییر تراوایی بستر شنی نسبت به آب ۷۷ برابر و نسبت به نفت ۴ برابر کاهش یافت. بنابراین با توجه به کاهش شدید تراوایی بستر شنی نسبت به آب، هیدروژل می‌تواند با کارایی دوگانه کاهش تولید آب و کنترل تولید شن در مخازن نفت و گاز مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژل؛ زمان بندش؛ تولید شن؛ رئولوژی؛ استحکام هیدروژل؛ سیلاب‌زنی مغزه.

**KEYWORDS:** Hydrogel; Gelation time; Sand production; Rheology; Gel strength; Coreflooding.

+E-mail: m.bsalehi@ccerci.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

## مقدمه

تولید شن در طول مدت بهره‌برداری از مخزن، باعث بروز مشکل‌هایی از جمله آسیب به تأسیسات درون چاهی و برون چاهی، کاهش نرخ تولید، بسته شدن لوله تولیدی، از بین رفتن دیواره چاه و در حالت‌های شدید و کنترل نشده باعث از دست رفتن چاه می‌شود. معلق بودن ماسه در سیال تولیدی موجب افزایش چگالی سیال شده در نتیجه برای تولید، اختلاف فشار بالاتری مورد نیاز است. بنابراین تولید ماسه منجر به کاهش تولید هیدروکربن و در نتیجه کاهش ضریب بازیافت نفت از مخزن می‌شود. مبنای کنترل تولید ماسه بر درجا نگه‌داشتن دانه‌های ماسه است. به‌طور کلی سه روش برای کنترل ماسه وجود دارد [۳-۱] که عبارتند از: کاهش نیروی کششی، روش‌های مکانیکی و روش‌های شیمیایی. کاهش نیروهای کششی وارد بر دانه‌های ماسه ساده‌ترین روش برای کنترل شن است. در این روش با کم نمودن نرخ تولید یا افزایش سطح مقطع جریان، اصطکاک حرکت سیال درون روزنه‌های سازند کاهش یافته و در نتیجه از تولید شن جلوگیری می‌شود [۴]. در روش‌های مکانیکی از یک غشای متصل به دیواره چاه، برای مهار نمودن تولید ماسه استفاده می‌شود. غشا در محلی که سرعت سیال به بیش‌ترین مقدار خود رسیده است (دهانه چاه)، از تولید ماسه جلوگیری می‌کند. تفاوت روش‌های مکانیکی در نوع فیلتر کاربردی، است. روش مکانیکی شامل روش‌های استفاده از توری، آستری شکاف‌دار، گراول پک، توری قابل انبساط و غیره است [۵]. بیش‌تر روش‌های مکانیکی زمان‌بر بوده و در نتیجه منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شوند. در روش شیمیایی با هدف افزایش استحکام سازند، تزریق مواد در اطراف دهانه چاه انجام می‌شود. مواد تزریقی همانند چسب عمل کرده و از حرکت دانه‌های ماسه جلوگیری می‌کنند. شایان توجه است که مهم‌ترین مشکل در این روش کاهش تراوایی بستر ناشی از پر شدن قسمتی از فضای روزنه‌های سازند توسط مواد تزریق است [۶]. روش‌های شیمیایی به‌طور کلی به دو گروه تقسیم می‌شوند: ۱- شن پوشیده با رزین به عنوان فیلتر ته چاهی (بدون نصب توری)، ۲- استحکام‌افزایی درجا با تزریق سیال استحکام‌دهنده. در این روش از طریق سوراخ‌کاری‌های انجام گرفته، سیال به درون منفذهای سازند تزریق و پس از پوشاندن ذره‌های شن و ماسه، مانع از حرکت شن در طول عملیات بهره‌برداری می‌شود. این روش می‌بایست در زمان معین یعنی پیش از آن‌که تولید از حد معینی فراتر رود، استفاده شود [۷].

به‌طور کلی این روش به دو صورت اکسیداسیون نفت خام [۳] و تزریق مواد پلیمری و غیر پلیمری به داخل سازند، قابل انجام است [۸-۱۱]. تاکنون رزین‌ها بیش‌ترین کاربرد را در زمینه کنترل تولید شن داشته‌اند. رزین‌ها پلیمرهای مایع با قابلیت تغییر فاز به حالت جامد هستند. با وجود استفاده فراوان از رزین‌ها به عنوان سیال استحکام‌دهنده، تمایل این مواد به کاهش چشمگیر تراوایی سازند، استفاده از این روش را در هاله‌ایی از ابهام قرار داده است. همچنین از دیدگاه محیط زیستی [۱۲] و هزینه، رزین‌ها دلخواه نبوده و از نظر عملیاتی، جاگذاری درست و مناسب آن‌ها به درون سازند بسیار مشکل است. ایمنی نامطلوب سیال ناشی از اسید و حلال‌ها، و مشکل‌های همراه با تجهیزهای سطحی و سامانه‌های پمپی از جمله محدودیت‌های استفاده از رزین‌ها است [۱۳]. افزون بر آن تزریق محلول رزین با گر انرژی بالا به داخل سازند با توجه به محدودیت زمان پمپاژ، منجر به ناکارآمدی عملیات در سازندهایی با تراوایی کم‌تر از ۵۰ میلی داری خواهد شد [۱۴]. بدین منظور در این پژوهش، عملکرد هیدروژل‌های پلیمری پلی آکریل آمید - کروم (III) استات به عنوان ماده شیمیایی، که در دهه‌های اخیر به عنوان یک ماده کارآمد در کاهش تولید آب نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۹-۱۵]، برای اثر بخشی به عنوان یک استحکام‌دهنده نوین با هدف کاهش تولید شن مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل وجود عامل شبکه‌ساز در هیدروژل‌های پلیمری مقاومت این مواد در برابر تنش‌های قوی ناشی از پمپاژ و افت فشار، دماهای بالا، شوری زیاد و محیط‌های شیمیایی قوی (حضور  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$ ) بیش‌تر است. از سویی هیدروژل‌ها میزان جذب بالاتری نسبت به پلیمرها داشته و لایه‌های ضخیم‌تری بر روی سنگ تشکیل می‌دهند [۲۰]. در حقیقت هیدروژل‌ها با توجه به غلظت کم، گر انرژی قابل پذیرش و قابلیت تزریق‌پذیری به درون مخزن، تشکیل ژل در محل تماس با شن و در نتیجه جلوگیری از حرکت شن و کمک به کاهش تولید آب، نسبت به سایر روش‌ها از برتری‌های ویژه‌ای برخوردار هستند. مهم‌ترین پارامتر در این روش زمان بندش هیدروژل است که می‌توان آن را در یک بازه زمانی از یک ساعت تا چندین هفته بنا بر نیاز طراحی کرد [۲۱]. یکی دیگر از شاخص‌های مهم به منظور بررسی کارایی هیدروژل در کاهش تولید شن، تعیین استحکام سازند به واسطه تزریق این مواد است. به منظور ارزیابی استحکام مکانیکی، از مقاومت فشاری تک محوره استفاده می‌شود. این مقاومت بالاترین تنشی است که سنگ در طول مدت فشار تک محوری، می‌تواند متحمل شود.

زمان بندش و استحکام نمونه توسط روش کدبندی سیدانسک [۲۲] با وارونه کردن بطری و بر اساس میزان حرکت ژلانت درون بطری، از A تا J کدبندی می‌شود. هر کد بیانگر درجه‌ای از استحکام است [۲۳].

### تجهیزها

در این پژوهش از تجهیزهای زیر استفاده شده است: دستگاه پرس: این دستگاه به صورت هیدرولیکی دستی قابل استفاده بوده و دارای ظرفیت ۵۰ تن فشار و مجهز به یک قالب استوانه‌ای است (ساخت شرکت: شهاب ماشین). این قالب به طول ۴ اینچ و قطر ۱/۵ اینچ بوده و به منظور ساخت بستر شنی طراحی شده است.

دستگاه سی تی اسکن (CT): تصویرهای سی تی اسکن بدون تخریب در سنگ، مطالعه ساختار داخلی آن را در جهت‌های گوناگون و در مقاطع عرضی و طولی فراهم می‌کند. در این پژوهش به منظور اطمینان از تزریق کامل هیدروژل در بستر شنی از تصویرهای CT بستر شنی ساخته شده پیش و پس از تزریق هیدروژل استفاده شد.

دستگاه رئومتر MCR300: ویژگی‌های ویسکو الاستیک ژلانت توسط این رئومتر و در حالت بسامد ثابت با ژئومتری صفحه - صفحه با سطح صیقلی<sup>(۱)</sup>، قطر ۵۰ mm و با فاصله<sup>(۲)</sup> ۳ cm اندازه‌گیری شد.

سامانه سیلاب‌زنی مغزه: به منظور شبیه سازی محیط مخزن و بررسی کارایی هیدروژل در کنترل و کاهش تولید شن و تعیین تأثیرگذاری آن بر کاهش تراوایی، این سامانه طراحی و استفاده شد. شما و اجزای دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده است.

### تهیه بستر شنی

یکی از بخش‌های مهم این پژوهش ساخت یک بستر شنی مناسب برای انجام آزمایش‌های مربوط به سیلاب‌زنی مغزه است. از آنجایی که دانستن مقاومت اولیه بستر شنی و یکسان بودن نمونه‌ها از لحاظ استحکام از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، از دستگاه پرس برای ساخت بستر در شرایط یکسان از لحاظ فشار و اندازه، استفاده شد. برای ساخت بستر شنی مناسب از نظر استحکام اولیه، آزمایش‌های بسیاری در شرایط گوناگون انجام شد. دانه‌بندی ماسه و فشار دستگاه پرس از جمله عامل‌های تأثیر گذار

زمانی که بیش‌ترین تنش به سنگ اعمال شود، سازند استحکام مکانیکی خود را از دست داده و مرحله دوم تولید شن، یعنی انتقال ذره‌ها توسط جریان سیال، آغاز می‌شود. هرچه کمیت مقاومت فشاری بیش‌تر باشد شن و ماسه پایدارتر خواهد بود. در این پژوهش، هیدروژل مناسب با تأکید بر زمان بندش، استحکام، قابلیت تزریق و طول عمر مناسب بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های بطری، مقاومت فشاری و رئولوژی، طراحی، و پس از اطمینان از پوشش کامل بستر شنی توسط دستگاه سی تی اسکن، کارایی ژل پلیمر در سامانه سیلاب‌زنی بستر مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به حجم انبوه فعالیت‌ها و گستردگی مطالب طرح شده در این باره، برای درک بهتر و بیش‌تر موضوع، نمودار بلوکی که به نوعی بیانگر فرایند پیاده‌سازی و اجرای آزمایش‌ها است در شکل ۱ آورده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده

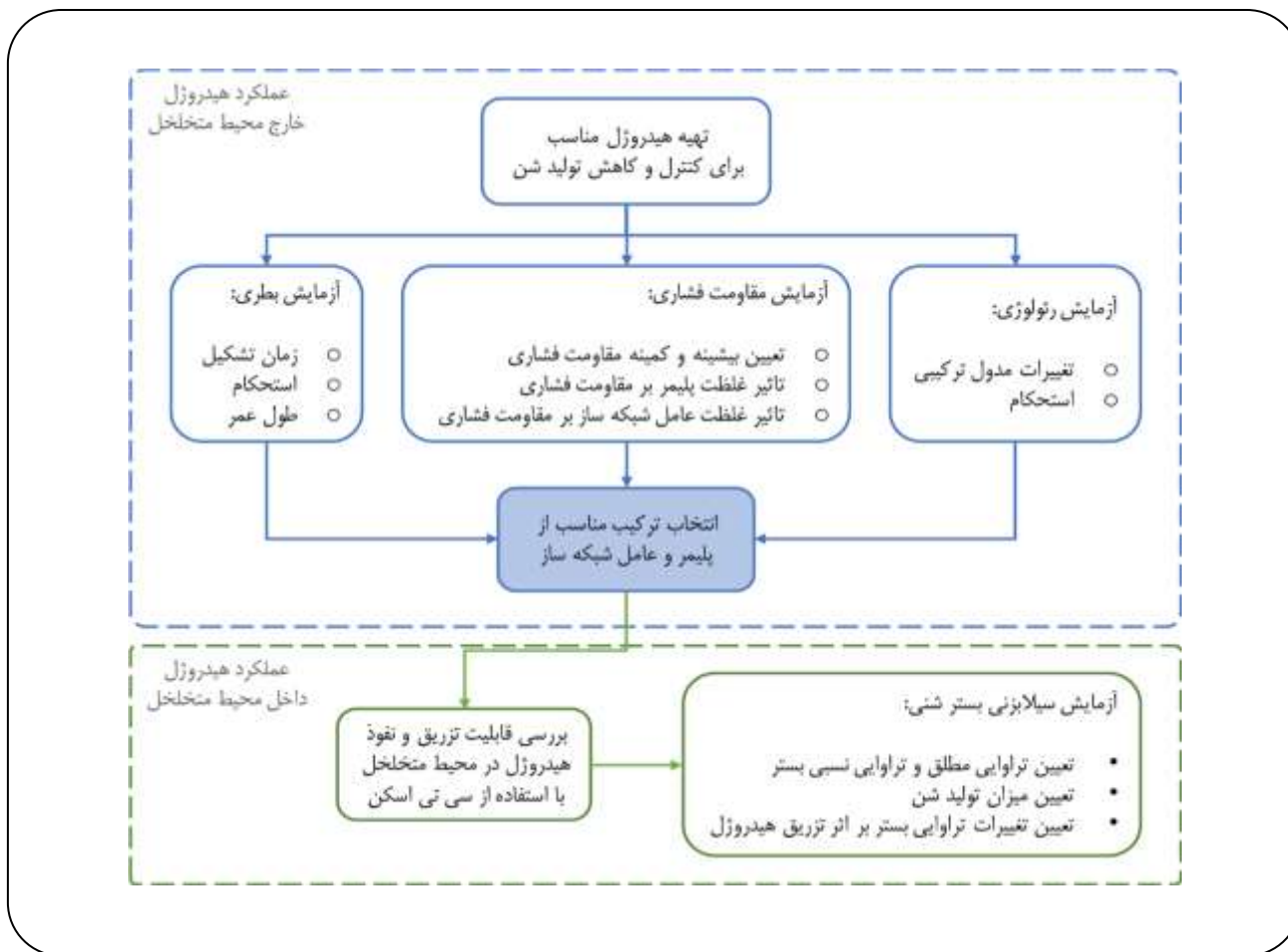
در این پژوهش از کوپلیمر پلی اکریل آمید سولفونه آب کافت شده (کوپلیمر اکریل آمید و نمک سدیم Acrylamido Propyl Sulfonated Acid) از شرکت SNF فرانسه با نام تجاری AN125 و میزان آب کافت ۲۵٪ و وزن مولکولی ۸ میلیون دالتون استفاده شده است. این نوع کوپلیمرها دارای مقاومت دمایی بالاتری نسبت به پلیمرهای معمولی پلی اکریل آمید بوده و همچنین نسبت به یون‌های دو ظرفیتی (کلسیم و منیزیم) موجود در آب سازند، مقاومت بالاتری را از خود نشان می‌دهند. از استات کروم (III)  $(Cr(CH_3COO)_3)$  فرآورده‌ی شرکت Carlo Erba ایتالیا به عنوان عامل شبکه‌ساز و از آب دو بار تقطیر (Distilled Water) به عنوان حلال برای تهیه هیدروژل‌ها و از یون‌های  $NaCl$ ،  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ،  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ ،  $NaHCO_3$  و  $NH_4Cl$  (فرآورده‌ی شرکت Merck آلمان) به منظور ساخت آب سازند، استفاده شد.

#### آماده سازی هیدروژل‌ها

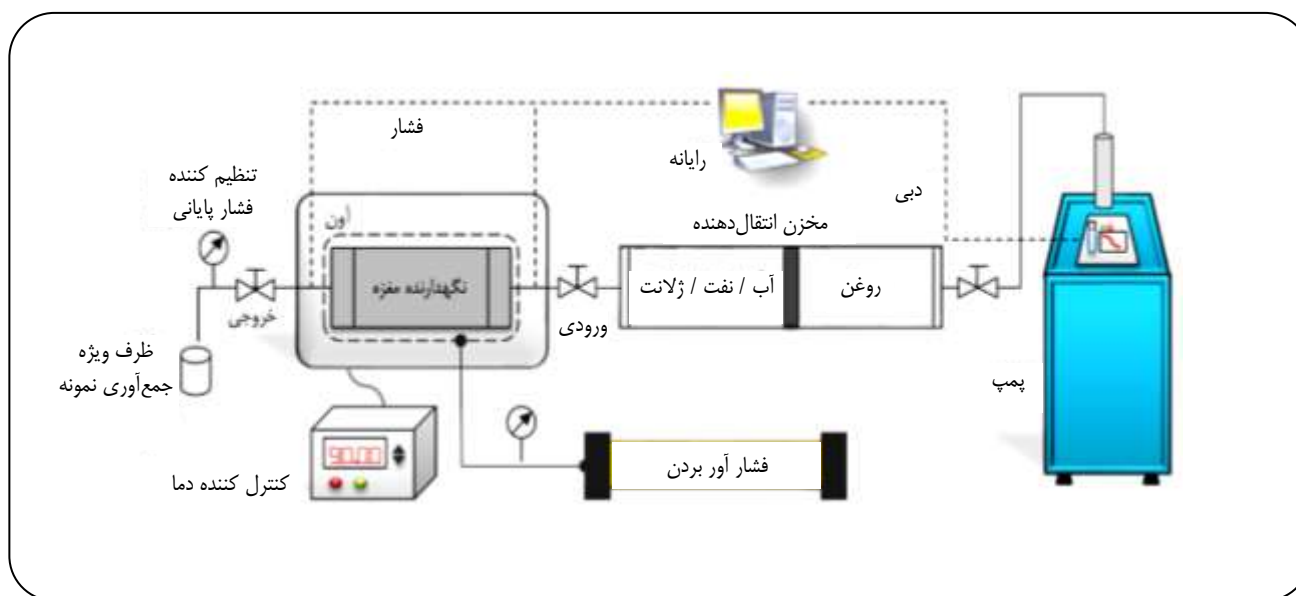
در ابتدا پودر پلیمر با آب مقطر تا غلظت مشخصی حل شده و سرانجام یک محلول همگن به دست می‌آید. در ادامه عامل شبکه‌ساز با غلظت معین به محلول افزوده و با مگنت هم‌زده می‌شود. محلول به دست آمده که ژلانت نامیده می‌شود در لوله آزمایش ریخته شده و پس از قرارگیری در آون در دمای ۹۰ درجه سلسیوس،

(۱) Smooth Surface

(۲) Gap



شکل ۱- فرایند پیاده سازی و اجرای آزمایش ها.



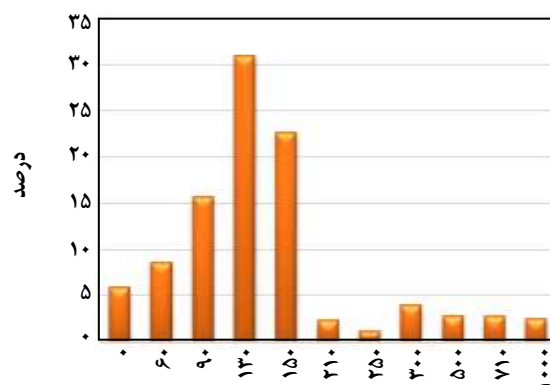
شکل ۲- شمای سامانه سیلابی بستر شنی.

سرانجام به منظور خشک کردن، نمونه داخل آون در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. نمونه‌های ساخته شده در فشار یک بار مقاومت بسیار ناچیزی داشتند به طوری که قرارگیری بسترها در داخل نگهدارنده فیزیکی را با مشکل روبه‌رو می‌ساخت. افزون بر آن بر اثر تزریق سیال (آب) در مغزه ساختار آن به طور کامل گسیخته شده و در نتیجه امکان ادامه‌ی آزمایش میسر نبود. نمونه ساخته شده تحت فشار ۲bar هم از لحاظ استحکام اولیه و هم از لحاظ پایداری در برابر تزریق سیال، شرایط مناسبی داشت. به بیان دیگر با وجود حفظ ساختار در برابر جریان سیال، قادر به تولید شن نیز بود. برای بررسی میزان تولید شن نمونه‌هایی با فشارهای بالاتر ساخته شد. نتیجه‌ها نشان داد که نمونه‌ها در برابر جریان سیال مقاومت بالایی داشته و در نتیجه تولید شن در مقابل جریان در نمونه‌های ساخته شده در فشارهای بیش‌تر از ۲ بار دیده نشد. از آنجا که برای انجام آزمایش‌های بررسی تولید شن، داشتن دو شرط حفظ استحکام اولیه و تولید شن در مقابل جریان سیال، الزامی است، فشار ۲ بار دلخواه ارزیابی و سرانجام برای ساخت بستر شنی انتخاب شد. در شکل (۳- ب) نمونه بستر شنی ساخته شده تحت فشار ۲ بار نشان داده شده است.

#### مرحله‌های آزمایش سیلاب‌زنی مغزه

در این پژوهش به منظور ارزیابی هیدروژل‌های پلیمری در کاهش تولید شن و ماسه در چاه‌های نفتی، و تأثیر آن بر تراوایی بستر، از سامانه سیلاب‌زنی مغزه استفاده شد. شایان به ذکر است که معیار موفقیت عملکرد هیدروژل افزون بر کنترل و کاهش تولید شن، حفظ تراوایی محیط متخلخل در مقابل عبور نفت است. در نتیجه حفظ تراوایی نفت پس از تزریق هیدروژل، پایداری شن استحکام یافته در برابر جریان سیال و همچنین مقاومت فشاری به دست آمده از تزریق هیدروژل از جمله پارامترهای مهمی است که در این پژوهش به آن پرداخته شده است.

به منظور انجام آزمایش سیلاب‌زنی بستر شنی، ابتدا بستر شنی ساخته شده داخل نگهدارنده فیزیکی قرار گرفته و سپس فشار طبقاتی ۲۰ bar برای جلوگیری از کانال زدن آب و یا هیدروژل بر آن اعمال می‌شود. برای حفظ دمای آزمایش از ژاکت گرمایی در ۹۰ درجه سلسیوس استفاده شد. آب سازند ساخته شده در شدت جریان‌های گوناگون تزریق و در هر شدت جریان افت فشار به دست آمده ثبت می‌شود. با استفاده از رابطه داری (معادله (۱))، تراوایی مطلق (تراوایی مطلق توانایی یک سنگ یا محیط متخلخل



اندازه ذره‌ها (میکرومتر)

(الف)



(ب)

شکل ۳- الف: توزیع دانه‌بندی ماسه. ب: بستر شنی ساخته شده.

بر مقاومت و یا استحکام بستر به‌شمار می‌رود. انتخاب دانه‌بندی و توزیع آن، بر اساس آنالیز دانه‌بندی یکی از مخزن‌های نفتی کشور با مشکل تولید شن بالا، صورت پذیرفت و فشار متراکم کردن مخلوط ماسه و آب به‌عنوان پارامتر متغیر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور نمونه‌ها تحت فشارهای ۱ تا ۱۰ bar ساخته شد و از نظر استحکام مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ساخت بستر شنی در ابتدا مقدار معینی ماسه با توزیع دانه‌بندی مشخص (شکل ۳- الف) با آب مخلوط و داخل قالب استوانه‌ای ریخته شد. سپس به مدت ده دقیقه تحت فشار مناسب (دارای استحکام اولیه برای جای‌گیری در نگهدارنده مغزه و افزون بر آن قابلیت تولید شن)، قرار داده شد.

به عنوان کنترل کننده تولید شن، از نتیجه‌های آزمایش‌های بطری، مقاومت فشار و رئولوژی استفاده شد.

### نتیجه‌های آزمایش بطری

در این مرحله فرایند ژل شدن توسط روش بطری، در غلظت‌های گوناگون از کوپلیمر (۵۵۰۰، ۷۵۰۰، ۹۵۰۰ و ۱۱۰۰۰ ppm) و نسبت عامل شبکه‌ساز به کوپلیمر (۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۲۰) مورد ارزیابی قرار گرفت. در طول یک ماه میزان استحکام هیدروژل‌های ساخته شده کدبندی (جدول ۱) و ژل‌های مطلوب از دیدگاه استحکام، زمان بندش مناسب و طول عمر کافی مشخص شد. استحکام هیدروژل، بصورت کدهای الفبایی A, B, C, D, E (ژل روان)، F, G, H (ژل غیر روان)، I و J (ژل سفت) در جدول ۱ بیان شده است. در این پژوهش کد H به عنوان هیدروژل مناسب از نظر استحکام معرفی می‌شود. در پایان با استفاده از نتیجه‌های آزمون بطری، نمودار فازی نمونه‌های ساخته شده تهیه شد (جدول ۲). با توجه به نتیجه‌های به دست آمده با افزایش زمان، غلظت پلیمر و نسبت پلیمر به عامل شبکه‌ساز، استحکام هیدروژل‌های ساخته شده افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود هر ترکیبی نمی‌تواند یک هیدروژل مستحکم (کد H-I) را تشکیل دهد و برای تشکیل یک شبکه مستحکم به یک، کم‌ترین غلظت از پلیمر، (غلظت بحرانی) نیاز است که برای پلیمر مورد استفاده ۵۵۰۰ ppm تعیین شد. سرانجام بر اساس نتیجه‌های بطری، نسبت ۱:۵ و ۱:۲ عامل شبکه‌ساز به کوپلیمر در غلظت‌های ۷۵۰۰، ۹۵۰۰ و ۱۱۰۰۰ ppm از کوپلیمر، به عنوان گزینه‌ای مناسب برای ساخت هیدروژل انتخاب شد. غلظت ۵۵۰۰ ppm از کوپلیمر به علت طولانی بودن زمان بندش هیدروژل (در حدود ۳۰ روز) مورد استفاده قرار نگرفت.

### اثر غلظت پلیمر و عامل شبکه‌ساز بر مقاومت فشاری

به منظور بررسی مقاومت فشاری هیدروژل پلیمری با ترکیب‌های ۷۵۰۰، ۹۵۰۰ و ۱۱۰۰۰ ppm از کوپلیمر و نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر ۱:۵، برای هر سه غلظت انتخابی، و همچنین غلظت کوپلیمر ۹۵۰۰ ppm با سه نسبت ۱:۲، ۱:۵ و ۱:۱۰ از عامل شبکه‌ساز، با حجم مشخص ۱ pv و شدت جریان ۵۰ mL/h به بستر شنی اشباع از آب سازند تزریق شد. پس از گذشت زمان مورد نظر برای تشکیل شبکه هیدروژل در دمای ۹۰ درجه سلسیوس،

در عبور دادن سیال از خودش است وقتی که فقط یک سیال در سنگ موجود است) نمونه محاسبه می‌شود [۲۴-۲۶].

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

در این رابطه k تراوایی بر حسب دارسی، Q شدت جریان بر حسب (mL/min)،  $\mu$  گرانیوی سیال بر حسب (cp)، L طول بستر شنی بر حسب (cm)، A سطح مقطع بستر شنی بر حسب (cm<sup>2</sup>) و  $\Delta P$  اختلاف فشار بر حسب (atm) است. پس از پایان تزریق آب، نفت با شدت جریان‌های گوناگون تزریق و با استفاده از اختلاف فشارهای به دست آمده، میزان تراوایی مؤثر نفت با به کارگیری رابطه دارسی محاسبه می‌شود. با تقسیم تراوایی مؤثر نفت به تراوایی مطلق طبق معادله (۲)، تراوایی نسبی نفت در آب اشباع همزاد محاسبه می‌شود. و همین سناریو برای آب تکرار می‌شود.

$$\frac{k_{effo}}{k_{abs}} = k_{ro} \quad , \quad \frac{k_{effw}}{k_{abs}} = k_{rw} \quad (2)$$

برای محاسبه فضای خالی (تخلخل) بستر، آب یکی از مخزن‌های ایران، تا حدی که نمونه به طور کامل اشباع شود، به داخل بستر شنی تزریق شد. با توجه به حجم آب تزریق شده مقدار حجم منفذها<sup>(۱)</sup> (pv) بستر شنی محاسبه شد (۳۰ mL = ۱pv). در ادامه پس از آماده سازی بستر، هیدروژل با ترکیب طراحی شده، حجم مشخص ۱ pv و شدت جریان ۵۰ mL/h به بستر شنی اشباع از آب سازند تزریق می‌شود. شایان توجه است که شدت جریان تزریق می‌بایست به اندازه‌ای باشد که تخریب ساختار بستر شنی صورت نگیرد. پس از گذشت زمان مورد نظر برای تشکیل شبکه مستحکم هیدروژل (براساس نتیجه‌های آزمایش بطری)، در دمای ۹۰ درجه سلسیوس هیدروژل به بستر شنی تزریق می‌شود. به منظور بررسی عملکرد هیدروژل در میزان کاهش تراوایی بستر، در ادامه آب سازند و نفت تزریق و تراوایی بستر پس از تزریق هیدروژل نیز محاسبه می‌شود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از تراوایی نمونه پیش و پس از تزریق هیدروژل، میزان حفظ تراوایی نفت قابل محاسبه و بررسی خواهد بود.

### نتیجه‌ها و بحث

به منظور بررسی اثر غلظت کوپلیمر و عامل شبکه‌ساز، بر استحکام و زمان بندش هیدروژل و نقش آن در عملکرد این ماده

(۱) Pore Volume(PV)

جدول ۱- ویژگی های هیدروژل پلیمری در دمای ۹۰°C.

Ac <sub>2</sub> (Cr):Polymer	۱:۲	۱:۵	۱:۱۰	۱:۲۰	۱:۲	۱:۵	۱:۱۰	۱:۲۰	۱:۲	۱:۵	۱:۱۰	۱:۲۰	۱:۲	۱:۵	۱:۱۰	۱:۲۰
زمان (ساعت)	(غلظت کوپلیمر ۵۵۰۰ ppm)				(غلظت کوپلیمر ۷۵۰۰ ppm)				(غلظت کوپلیمر ۹۵۰۰ ppm)				(غلظت کوپلیمر ۱۱۰۰۰ ppm)			
۰/۵	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C
۱	B	B	A	A	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C	C	C
۲	C	C	C	B	C	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D
۴	D	D	C	C	E	E	D	D	F	F	F	F	F	F	F	F
۷	D	D	D	D	F	F	E	E	F	F	F	F	F	F	F	F
۹	D	D	D	D	F	F	F	E	G	G	F	F	G	G	F	F
۱۵	E	E	E	E	G	G	F	E	G	G	F	F	G	G	F	F
۳۰	F	E	E	E	G	G	G	F	H	H	F	F	H	H	F	F
۶۰	F	F	E	E	H	H	G	F	H	H	G	G	H	H	G	G
۹۰	F	F	F	F	H	H	G	F	H	H	G	G	H	H	G	G
۱۵۰	G	G	F	F	H	H	H	F	H-I	H	H	H	H-I	H	H	H
۳۰۰	G	G	F	F	H	H	H	G	I	I	H	H	I	I	H	H
۷۲۰ (یک ماه)	H	G	F	F	I	H-I	H	G	I	I	I	H	I	I	I	H

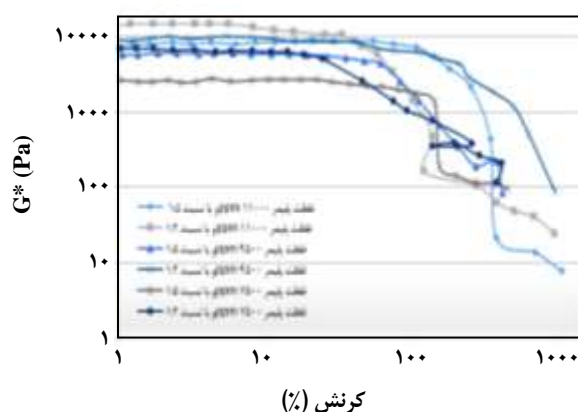
جدول ۲- هیدروژل های مطلوب.

مطلوب	مطلوب	مطلوب	مطلوب	۱۱۰۰۰
نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	۹۵۰۰
نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	۷۵۰۰
نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	نامطلوب	۵۵۰۰
				۱:۲
				۱:۵
				۱:۱۰
				۱:۲۰

نسبت غلظت عامل شبکه ساز به کوپلیمر

پس از تزریق هیدروژل با غلظت ۹۵۰۰ ppm این عدد به ۳۰ psi رسیده است و زمانی که از پلیمر با غلظت ۱۱۰۰۰ ppm استفاده شد، مقاومت فشاری به ۳۵ psi افزایش یافت. بنابراین می توان نتیجه گرفت افزایش غلظت پلیمر با افزایش مقاومت فشاری رابطه ی مستقیم دارد. در حقیقت استفاده از هیدروژل با غلظت بالاتر از پلیمر، منجر به ایجاد لایه ضخیم تر بر روی سطح شن شده و پیوند قوی تری بین ذره های به وجود آمده و در نتیجه مقاومت فشاری بالاتری نیز ایجاد خواهد شد.

نمونه از داخل نگهدارنده فیزیکی خارج و با استفاده از دستگاه مقاومت تک محوره، تحت آزمایش مقاومت فشاری قرار گرفت. در ادامه برای تعیین ترکیب مناسب هیدروژل پلیمری با هدف کنترل تولید شن، اثر غلظت پلیمر و عامل شبکه ساز بر مقاومت فشاری بستر بررسی شد. به منظور مقایسه عملکرد هیدروژل، یک نمونه بستر شنی، به عنوان نمونه شاهد، مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده از آزمایش ها در شکل ۴ بیانگر آن است که مقاومت نمونه شاهد پیش از تزریق هیدروژل کمتر از ۵ psi بوده است در حالی که



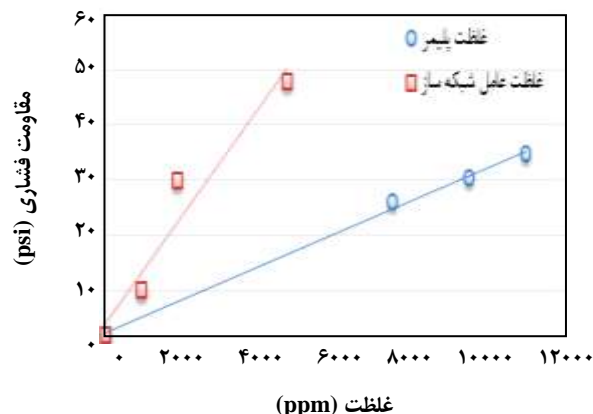
شکل ۵- تأثیر غلظت عامل شبکه‌ساز و پلیمر بر استحکام شبکه هیدروژل.

در فرکانس ۱Hz (بازه‌ی ویسکوالاستیک خطی هیدروژل) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). لازم به ذکر است که به منظور بررسی رفتار هیدروژل، نمونه‌ها در دمای محیط تهیه و به مدت ۳ روز در دمای ۹۰ °C نگه داری و پس از تشکیل شبکه هیدروژل مورد آزمایش قرار گرفتند. طبیعی است با استفاده از این آزمایش می‌توان رفتار ماده و تغییر آن نسبت به نرخ تغییر شکل را بررسی نمود [۲۷]. بدین منظور که هیدروژل‌هایی با مدول ترکیبی بالاتر، در مقابل تنش و برش وارده، مقاومت بالاتری داشته و ساختار شبکه‌ای خود را در طول اعمال نیروی خارجی حفظ می‌کنند به بیان دیگر دارای استحکام بالاتری هستند [۲۹، ۲۸].

$$|G^*| = |G'' + G'|\quad (2)$$

در این رابطه  $G'$  مدول الاستیک<sup>(۱)</sup>، (انرژی که در نمونه ذخیره می‌شود) و  $G''$  مدول ویسکوز<sup>(۲)</sup> (انرژی که نمونه از دست می‌دهد) است.

همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود مدول ترکیبی در کرنش‌های کم‌تر از ۱۰۰٪ یعنی در ناحیه ویسکوالاستیک خطی، ثابت است. در این ناحیه هیچ‌گونه لغزشی بین صفحه‌ها اتفاق نمی‌افتد و هیدروژل در این بازه از خود رفتار نیمه هوکی نشان می‌دهد؛ به عبارت دیگر در این بازه رابطه خطی بین نیرو و تغییر شکل وجود دارد. پس از کرنش ۱۰۰٪ تا ۱۰۰۰٪ مقادیرهای مدول الاستیک و ویسکوز و به تبع آن مدول ترکیبی کاهش یافته و از بازه‌ی ویسکوالاستیک خطی خارج می‌شود. به طور کلی با افزایش



شکل ۴- تأثیر غلظت کopolymer و عامل شبکه‌ساز بر مقاومت فشاری.

همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود مقاومت فشاری بستر شنی ژل اندود شده با نسبت ۱:۱۰ از عامل شبکه‌ساز به پلیمر از ۲ به ۱۰ psi افزایش یافت و زمانی که از هیدروژل با نسبت ۱:۵ استفاده شد بستری با مقاومت ۲۶ psi به دست آمد. سرانجام در نسبت ۱:۲ مقاومت فشاری نسبت به حالت اول ۲۰ برابر افزایش یافت. در حقیقت با افزایش مقدار کروم (III) استات به عنوان عامل شبکه‌ساز توانایی جذب محلول بر روی سطح ذره‌های شن افزایش یافته و هیدروژل قادر به تشکیل پیوندهای قوی‌تری بین ذره‌ها است. از طرف دیگر با افزایش عامل شبکه‌ساز استحکام شبکه هیدروژل نیز افزایش یافته و با نیروی بزرگ‌تری ذره‌ها را به هم پیوند می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، مقاومت فشاری حساسیت بالاتری نسبت به تغییرهای غلظت عامل شبکه‌ساز داشته و همچنین بیش‌ترین مقاومت فشاری مربوط به بیش‌ترین غلظت عامل شبکه‌ساز است.

### نتیجه‌های آزمایش رئولوژی

در ادامه برای بررسی ویژگی‌های استحکامی و رفتار الاستیک و ویسکوز هیدروژل‌های ساخته شده و انتخاب نمونه بهینه برای انجام ادامه آزمایش‌ها، و بر اساس نتیجه‌های آزمایش بطری سه غلظت از پلیمر (۷۵۰۰، ۹۵۰۰ و ۱۱۰۰۰ ppm) و دو نسبت از عامل شبکه‌ساز به پلیمر (۱:۲، ۱:۵) مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور تغییرهای مدول ترکیبی<sup>(۱)</sup> ( $G^*$ ) (رابطه (۳))، نسبت به تغییرهای درصد کرنش برای این ترکیب‌ها در دمای ۹۰°C و

(۱) Complex Modulus

(۲) Storage Modulus

(۳) Loss Modulus



منفذهای بستر است، همان گونه که دیده می شود تعداد این منفذها در داخل بستر زیاد است. پس از تزریق هیدروژل به بستر بار دیگر مغزه در داخل دستگاه سی تی قرار داده شد. همان گونه که در شکل ۶-ب نشان داده شده، تعداد نقطه های سیاه رنگ در تمامی فاصله های بستر کاهش یافته است و این نشان دهنده نفوذ هیدروژل در طول بستر و جای گیری آن در منافذ است.

#### بررسی تولید شن در بستر شنی تحت جریان سیال

همان گونه که پیش تر اشاره شد، پایداری بستر شنی در برابر جریان سیال پس از تزریق هیدروژل دارای اهمیت است. بنابراین برای بررسی میزان عملکرد هیدروژل در برابر جریان سیال، بستر شنی استحکام یافته (بستر شنی که تحت تزریق هیدروژل قرار گرفته) در شدت جریان های گوناگون تحت تزریق سیال قرار گرفته و در هر مرحله مقدار شن جدا شده از بستر اندازه گیری می شود. در ابتدا و پیش از تزریق هیدروژل، بستر شنی آماده و تحت جریان آب سازند قرار گرفت و در هر مرحله، مطابق آنچه در جدول ۳ دیده می شود میزان شن خروجی اندازه گیری شد. سرانجام به منظور مقایسه عملکرد هیدروژل برای جلوگیری از تولید شن، ۱ pv، هیدروژل بهینه (۹۵۰۰ ppm از کوپلیمر و نسبت ۱:۵ از عامل شبکه ساز) تزریق شد. پس از گذشت دو روز و تشکیل شبکه هیدروژل، بستر شنی تحت تزریق آب سازند قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که در این حالت با تزریق آب در شدت جریان ها و حجم های گوناگون میزان شن خروجی به شدت کاهش یافته است (جدول ۳). به طور کلی پیش از تزریق هیدروژل ۴/۷۷ g شن تولید شد که پس از تزریق این مقدار به ۰/۴۵ کاهش یافت. این به معنای کاهش ۹۰ درصدی تولید شن با تزریق ۱ pv هیدروژل پلیمری پلی آکریل آمید - کروم (III) استات به بستر شنی است.

#### بررسی تغییرهای تراوایی پیش و پس از تزریق هیدروژل

در این قسمت به منظور بررسی آسیب احتمالی هیدروژل پلیمری به محیط سازند و کاهش احتمالی تراوایی بستر، تراوایی آب سازند و نفت پیش و پس از تزریق هیدروژل اندازه گیری شد. سیال مورد نظر در شدت جریان های گوناگون به داخل بستر شنی با تراوایی مطلق ۲/۱ داری، تزریق و در هر شدت جریان اختلاف فشار به دست آمده توسط فشار سنج ثبت و تراوایی هر مرحله

غلظت پلیمر در نسبت ثابت از غلظت کروم استات به پلیمر، مدول ترکیبی افزایش می یابد. این افزایش ناشی از به وجود آمدن اتصال های عرضی شیمیایی بین زنجیره های پلیمر و عامل شبکه ساز است. افزون بر آن با افزایش نسبت عامل شبکه ساز به پلیمر در محیط، پیوندهای بیش تری بین کروم و پلیمر ایجاد شده و هیدروژل کرنش بیش تری را می تواند تحمل کند، بدون آنکه دچار پارگی شود و در نتیجه استحکام هیدروژل نیز افزایش می یابد. با توجه به مقادیرهای ابتدایی  $G^*$ ، غلظت های ۹۵۰۰ و ۱۱۰۰۰ ppm از پلیمر در نسبت ۱:۲ از عامل شبکه ساز به پلیمر دارای استحکامی مناسب تری نسبت به سایر غلظت ها هستند. اما توجه به این نکته دارای اهمیت است که در کرنش ۱۴۴٪ شبکه هیدروژل دارای ۱۱۰۰۰ ppm شکسته می شود و این در حالی است که هیدروژل با ترکیب ۹۵۰۰ ppm و نسبت ۱:۲ از کروم (III) استات به پلیمر، در کرنش ۶۶٪ شکسته شده است. احتمال می رود که این رفتار در ترکیب ۱۱۰۰۰ ppm، ناشی از جهت گیری رشته های پلیمری (ماکرومولکول ها) در جهت تغییر شکل و از هم گسیختگی گره خوردگی ها<sup>(۱)</sup> است. با توجه به آن که ماهیت این اتصال ها از نوع فیزیکی است، انتظار می رود هیدروژل از استحکام کافی برخوردار نبوده و با اعمال کرنش (تنش) ساختار آن سریع تر از هم گسیخته شود.

بنابراین بر اساس نتیجه های آزمون بطری، رئولوژی (شکل ۵) و آزمون مقاومت فشاری (شکل ۴) نمونه هیدروژل پلیمری با غلظت پلیمر (۹۵۰۰ ppm) و نسبت ۱:۲ از عامل شبکه ساز به پلیمر برای تزریق به داخل محیط متخلخل پیشنهاد می شود.

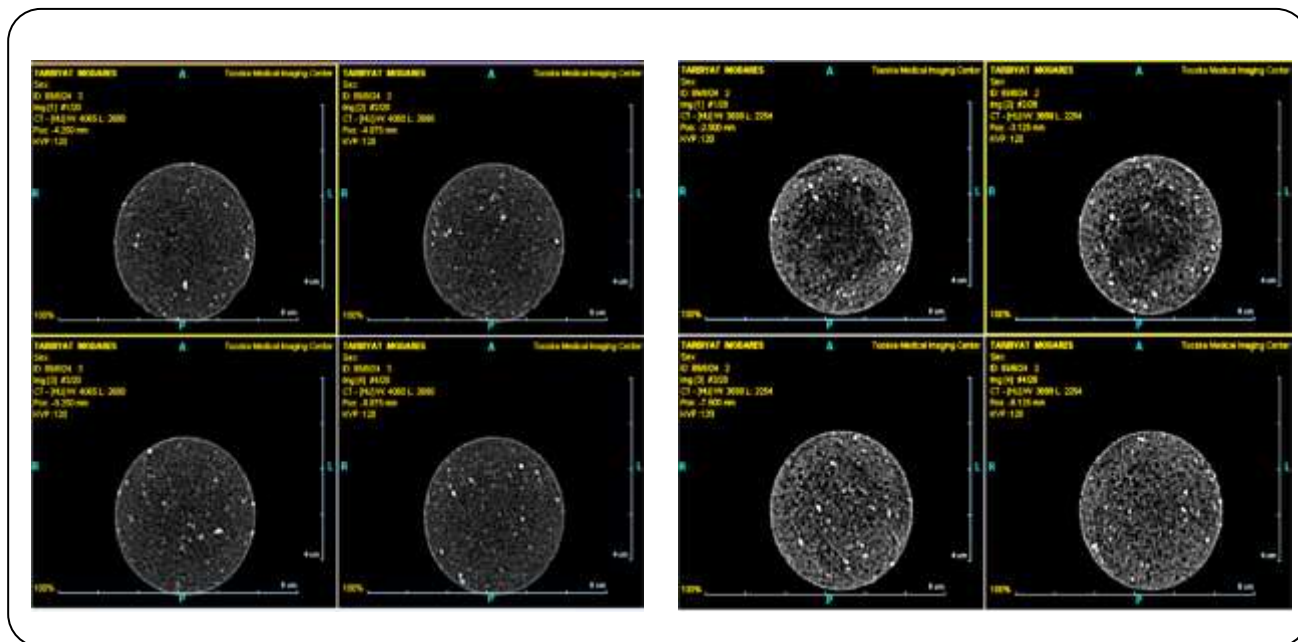
#### بررسی نفوذ هیدروژل به داخل بستر شنی

یکی از مباحث مهمی که در ارتباط با تزریق ماده شیمیایی به منظور کنترل تولید شن مطرح است نفوذ سیال تزریق شده به داخل بستر شنی، پوشش دهی سراسر طول بستر و قرار گرفتن آن در منفذها است تا بتواند ذره ها را به طور مصنوعی به یکدیگر پیوند دهد. پس از انتخاب هیدروژل بهینه در بخش پیشین (با غلظت ۹۵۰۰ ppm از کوپلیمر و نسبت ۱:۲ از عامل شبکه ساز به پلیمر)، برای بررسی و اطمینان از نفوذ هیدروژل و قرار گرفتن آن در منفذهای بستر شنی، از آزمایش سی تی اسکن استفاده شده است. در شکل ۶-الف تصویر مربوط به بستر شنی پیش و پس از تزریق هیدروژل نشان داده شده است. نقطه های سیاه رنگی در تصویر نشان دهنده

(۱) Disentanglement

جدول ۳- تأثیر جریان آب بر مقدار شن خروجی از بستر شنی.

حجم آب تزریقی (PV)	۰/۵	۱	۲	۰/۵	۱	۲
شدت جریان تزریق (mL/h)	مقدار شن خروجی از بستر پیش از تزریق هیدروژل (g)			مقدار شن خروجی از بستر پس از تزریق هیدروژل (g)		
۷۵	-	-	-	-	-	-
۱۵۰	-	۰/۵	۱/۲	-	-	-
۳۰۰	۰/۳۳	۰/۷۴	۲	-	۰/۱	۰/۳۵



شکل ۶- تصویر سی تی اسکن از فاصله‌های گوناگون بستر شنی: الف: پیش و ب: پس از تزریق هیدروژل.

نخواهد داشت بلکه تراوایی بستر نسبت به آب را به شدت کاهش می‌دهد که منجر به کاهش تولید آب نیز خواهد شد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به هدف پژوهش مبنی بر انتخاب ترکیب مناسب از کopolymer و عامل شبکه‌ساز برای تهیه هیدروژل مناسب با قابلیت کنترل تولید شن و حفظ تراوایی بستر، ترکیب ۹۵۰۰ ppm و کopolymer پلی‌اکریل آمید سولفوناته آب کافت شده (کopolymer اکریل آمید و نمک سدیم Acrylamido Propyl Sulfonated Acid) و نسبت ۱:۲ از عامل شبکه‌ساز کروم (III) استات، بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های بطری، رئولوژی، مقاومت فشاری و آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه، به عنوان نمونه مناسب انتخاب شد.

با استفاده از قانون دارسی محاسبه شد. نتیجه‌ها مربوط به این سیلاب‌زنی در جدول ۴ آورده شده است. برای بررسی تأثیر هیدروژل بر روی تغییرهای تراوایی نفت و آب، ۱ PV هیدروژل بهینه به بستر شنی تزریق شد. پس از تشکیل شبکه هیدروژل، آب سازند و نفت مانند مرحله پیش در شدت جریان‌های گوناگون تزریق و تراوایی مربوط به هر یک محاسبه شد. مقایسه تراوایی آب سازند و نفت پیش و پس از تزریق هیدروژل نشان می‌دهد که نسبت کاهش تراوایی برای آب در حدود ۷۷ برابر و برای نفت در حدود ۴ برابر است. در این حالت در برخی از مقاله‌ها از پدیده کاهش نامتجانس تراوایی<sup>(۱)</sup> برای توجیه عملکرد هیدروژل‌ها در محیط متخلخل استفاده شده است [۳۲-۳۰]. بنابراین تزریق هیدروژل نه تنها تأثیر زیادی بر تراوایی بستر نسبت به نفت

(1) Disproportionate Permeability Reduction (DPR)

جدول ۴- محاسبه تراوایی موثر آب و نفت پیش و پس از تزریق هیدروژل در دمای ۹۰ °C.

شدت جریان تزریق (mL/h)		پیش از تزریق هیدروژل				پس از تزریق هیدروژل			
		۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰
تغییر فشار (بار)	تزریق نفت	۱/۸	۲/۸	۴	۵/۶	۱/۴	۷/۳	۱۹/۸	۳۰/۲
	تزریق آب سازند	۰/۴۵	۰/۶	۰/۷	۰/۸	۳/۳	۱۰/۸	۳۴/۵	۵۰/۲
		$K_{abs} = 2/101 D$							
		$K_{effoil} = 1/8161 D$				$K_{effoil} = 0/3981 D$			
		$K_{effwater} = 1/394 D$				$K_{effwater} = 0/187 D$			

## فهرست نمادها

A	سطح مقطع، cm <sup>۲</sup>
L	طول، cm
$\mu$	گرانروی، Cp
$\Delta$	اختلاف فشار، atm
$k_{rw}$	تراوایی نسبی آب، D
$k_{ro}$	تراوایی نسبی نفت، D
$k_{eff}$	تراوایی مؤثر، D
$k_{effw}$	تراوایی مؤثر آب، D
$k_{effo}$	تراوایی مؤثر نفت، D
$k_{abs}$	تراوایی مطلق، D
Q	شدت جریان، mL/min
$G^*$	مدول ترکیبی، Pa
$G'$	مدول الاستیک، Pa
$G''$	مدول ویسکوز، Pa

نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه را می‌توان به شرح زیر جمع‌بندی نمود؛

۱- بر اساس نمودار فازی تهیه شده برای تشکیل شبکه هیدروژل مستحکم به یک کم‌ترین غلظت از پلیمر نیاز است که در این پژوهش ۵۵۰۰ ppm برای کوپلیمر اکریل آمید سولفون آب کافت شده محاسبه شد.

۲- افزایش غلظت کوپلیمر و عامل شبکه‌ساز باعث کاهش زمان بندش هیدروژل می‌شود.

۳- افزایش غلظت کوپلیمر اکریل آمید سولفون آب کافت شده و همچنین غلظت عامل شبکه‌ساز (کروم (III) استات)، رابطه مستقیم با افزایش مقاومت فشاری بستر شنی دارد. افزون بر آن نتیجه‌ها نشان دهنده تأثیر بیش‌تر غلظت عامل شبکه‌ساز نسبت به غلظت کوپلیمر بر مقدار مقاومت فشاری است.

۴- ترکیب هیدروژل پلیمری با غلظت ۹۵۰۰ ppm از پلیمر و غلظت ۴۷۵۰ ppm از کروم (III) استات تا کرنش ۶۶٪ ساختار خود را حفظ می‌کند.

۵- تزریق ۱ pV هیدروژل پلیمری پلی اکریل آمید سولفون آب کافت شده - کروم (III) استات به بستر شنی منجر به کاهش ۹۰ درصدی تولید شن شد.

۶- بررسی تغییرهای تراوایی آب و نفت پیش و پس از تزریق هیدروژل، نشان دهنده کاهش تراوایی آب و نفت است که در این بین نرخ کاهش تراوایی بستر نسبت به آب در مقایسه با نفت بیش‌تر بوده است. (تراوایی آب با نسبت ۷۷ برابر کاهش یافت درحالی‌که این نسبت برای نفت ۴ برابر بوده است).

۷- با توجه به کاهش شدید تراوایی آب پس از تزریق هیدروژل، این ماده می‌تواند با کارایی دوگانه به منظور کنترل آب تولیدی و کاهش تولید شن مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۷

## مراجع

- [1] Xu H., Tao X., Wang D., Zheng Y., Chen J., **Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO<sub>2</sub> Nanocrystal/Nanotube Double-Layered Films**, *Electrochimica Acta*, **55** (7): 2280–2285 (2010).
- [2] O'Regan B., Grätzel M., **A Low Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films**, *Nature*, **353**: 737-740 (1991).
- [3] Hosseinezhad M., Moradian S., Gharanjig K., **Synthesis and Characterization of Two New Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells**, *Synthetic Communication*, **44** (5): 779-787 (2014).
- [4] Hosseinezhad M., Moradian S., Gharanjig K., **Synthesis and Application of Two Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells**, *Progress in Color Colorants and Coatings*, **6** (4): 109-107 (2013).
- [5] Groningen R., **"Fullerene Based Organic Solar Cells"**, Timisoara Pub., p. 154-157, Romaine (1978).
- [6] Park S. S., Won Y. S., Choi Y. C., Kim J. H., **Molecular Design of Organic Dyes with Double Electron Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cell**, *Energy Fuels*, **23** (7): 3732-3736 (2009).
- [7] Chen Y., Wu T. Y., **Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Luminescent Copolymer Containing N-hexyl-3,8-iminodibenzyl Chromophores**, *Polymer*, **42** (25): 09895-09901 (2001).
- [8] Zhang L., Cole J. M., **Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells**, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7** (6): 3427-3455 (2015).
- [۹] خلیلی، علی اصغر؛ شکرریز، مرضیه؛ تقی پور، سهراب؛ حاجی علی اکبری، فروزان، بررسی پارامترهای مؤثر در سنتز N-(۳-دی متیل بوتیل)-N-فنیل پارا فنیلین دی آمین به عنوان آنتی اوزونان و آنتی اکسیدان الاستوگرهای طبیعی و سنتزی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۱).
- [10] Wang Z. S., Koumura N., Cui Y., Takahashi H., Sekiguchi A., Mori T., Kubo A., Furube M., Hara K., **Hexylthiophene Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification**, *Chemical Materials*, **20** (12): 3993-4003 (2008).
- [11] Wu T., Tsao M., Chen F., Su S., Chang C., Wang H., Lin Y., Yang W., Sun I., **Synthesis and Characterization of Organic Dyes Containing Various Donors and Acceptors**, *International Journal of Molecular Science*, **11** (1): 329-353 (2010).
- [12] Hosseinezhad M., Gharanjig K., Moradian S., Tafaghodi S., **Synthesis and Application of Some Novel Fluorescent Heterocyclic Disperse Dyestuffs Based on Phenothiazine**, *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.02.
- [13] Shaki H., Gharanjig K., Rouhani S., Khosravi A., **Synthesis and Photophysical Properties of Some Novel Fluorescent Dyes Based on Naphthalimide Derivatives**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216** (1): 44-50 (2010).

- [14] Xu W., Pei J., Shi J., Peng S., Chen J., [Influence of Acceptor Moiety in Triphenylamine Based Dyes on the Properties of Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Journal of Power Sources*, **183** (2): 792-798 (2008).
- [۱۵] حسین نژاد، مزگان؛ قرنچینگ، کمال الدین؛ مرادیان، سیامک؛ [بررسی خواص فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه مخلوط مواد رنگزای ایندولینی](#)، نشریه علمی و پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۴): ۹: ۳۱۲ تا ۳۰۷ (۱۳۹۴).
- [16] Wang J., “[Analytical Electrochemistry](#)”, John Wiley & Sons, New York (2006).
- [17] Wang Y., Yang H., Lu L., [Three-Dimensional Double Deck Mesh Like Dye Sensitized Solar Cells](#), *Journal of Applied Physics*, **108** (6): 64510-64516 (2010).
- [18] Kushwahs S., Bahadur L., [Enhancement of Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by co-Sensitization of Phloxine B and Brophenol Blue Dyes on ZnO Photoanode](#), *Journal of Luminescence*, **161** (1): 426-430 (2015).
- [19] Hosseinezhad M., Rouhani S., [Characteristics of Nanostructured of Dye-Sensitized Solar Cells Using Food Dyes](#), *Opto-electronic Review*, **24** (4): 34-39 (2016).
- [20] Yang L., Sun Z., Chen S., Li Z., [The Effect of vVarious Anchoring Groups on Optical and Electronic Properties of Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Dyes and Pigments*, **99** (1): 29-35 (2013).
- [21] Gupta K. S. V., Zhang J., Marotta G., ReddyM. A., Han. L., De Angelis F., Chandrase Kharam M., Pastore M., [Effect of the Anchoring Group in the Performance of Carbazole-Phenothiazine Dyads for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Dyes and Pigments*, **113** (3): 536-544 (2015).
- [22] Manoharan S., Asiri A.M., Anandan S., [Impact of Anchoring Groups for Improving the Binding Nature of Organic Dyes Toward High Efficient Dye Sensitized Solar Cells](#), *Solar Energy*, **126**: 22-31 (2016).