



Petroleum Research Research Article

Petroleum Research, 2022(August-September), Vol. 32, No. 124, 19-21
DOI:10.22078/PR.2022.4598.3076

Experimental Measurement of Properties of Aqueous Foam Stabilized by Modified Silica Nanoparticles Using Surfactant

Majid Owji, Mohammad Taghizadeh Sarvestani*, Mohammad Behnood and Ali Esfandiyari Bayat

Department of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

m.taghizadeh@srbiau.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4598.3076

Received: December/17/2022

Accepted: April/12/2022

Introduction

In recent years, aqueous foam has been used as a fluid for gas shut-off in high GOR reservoirs. A system could be used successfully for gas shut-off if the injected foam could be stabilized for a considerable time with no need for additional foam injection into the wellbore [1].

Foams are usually generated by surfactant. However, the surfactant stabilized foam could not be stabilized for a long time due to surfactant adsorption on the rock surface [2]. The recent studies show that nanoparticles could also be used for foam generation with better stability. The foam instability is controlled by three main mechanisms:

- 1- Drainage: due to significant difference between water and gas densities, the water phase flows under drainage effects.
- 2- Disproportionation: due to gas diffusion from small bubble to large bubble, the foam will be unstable.
- 3- Coalescence: rupture of thin film among two bubbles.

Generally, the drainage velocity decreases as the liquid bulk viscosity increases. Disproportionation could be controlled by using low solubility gas and increasing the surface elasticity. Moreover, coalescence could be controlled by increasing interfacial tension.

If nanoparticles are used, foaming mechanisms are changed considerably compared with surfactant alone [3-6].

Nanoparticles are generally water wet. To change the wettability toward hydrophobicity, surfactant is used in this study to modify the nanoparticle behavior.

Stabilized foam by modified nanoparticles using surfactant has better performance. Many different studies consider the effects of nanoparticles on foam stability. In the study by Mahpishanian et al. in 2021 [7], the effects of silica nanoparticle on wettability alteration are evaluated experimentally to be used in enhanced oil recovery methods. In 2019, the effects of nanoparticles on the solubility and diversion of acid were modeled by Bahmani et al [8].

In this study, in order to better understand the behavior of stabilized foam with a mixture of nanoparticles and surfactants, foam ability, foam stability with time, wettability changes of nanoparticle with time, and interfacial tension with time were investigated experimentally.

Materials and Methods

In this study, the role of nanoparticle as a surface acting agent is evaluated. Two experiments are used to evaluate the interfacial performance of nanoparticle as a function of time; surface tension test and dynamic contact angle test. To measure the foaming and stability behavior, Ross-Miles method is used. At last, the results are analyzed by foam decay diagram which is a tool to evaluate foaming behavior and stability.

Silica nanoparticle with diameter of 15 nanometer as solid powder and Ethyl Hexadecyl Dimethyl Ammonium Bromide ($C_{20}H_{44}BrN$) as a cationic surfactant are used for this study. Moreover, deionized water with low conductivity (less than 5 micro Siemens) is used as solvent for salt, surfactant and nanoparticle. The oil for this study is acquired from

one of the Iranian reservoirs.

Results and Discussion

At first, the concentration of silica nanoparticle is considered as 0.1 weight percent and surfactant with different concentrations of 0.02, 0.04, and 0.06 weight percent are added separately. Then, the nanoparticle concentration is changed to 0.01 weight percent and the surfactant concentrations are added to the solvent. The contact angles of all solvents are measured. Note that the CMC is considered as 0.04 weight percent. The contact angle of nanoparticle without surfactant is like a fresh water. Hence, nanoparticles could not be considered as a surface acting agent. The contact angle behavior for mixture of nanoparticle and surfactant is different which shows that nanoparticle could affect the interfacial tension if surfactant is present. The results show that at critical micelle concentration of surfactant, the maximum contact angle is observed for the mixture of nanoparticle and surfactant. The contact angle decreases significantly if surfactant concentration increases or decreases. Therefore, surfactant concentration is categorized into high hydrophobicity (around 60° and 1 CMC) and low hydrophobicity (around 30° and 0.5-1.5 CMC).

The surface tension test is also performed for all solvents. For concentration of 0.02 weight percent, the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture is higher than surfactant interfacial tension. By increasing surfactant concentration up to 0.04 weight percent (1 CMC), the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture increases and reaches to its maximum value. This phenomenon was attributed to the reduction of free surfactants due to adsorption on the nanoparticles. By increasing surfactant concentration up to 0.06 weight percent, the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture decreases and reaches the interfacial tension of surfactant soluble.

In low hydrophobicity, nanoparticles will not be surface acting agent, and they have a linear decay diagram similar to foam stabilized with surfactant alone. Therefore, the initial stability of the foam is controlled by the free surfactant and later, the stability of the foam is controlled by the nanoparticles and increases substantially as the bridging mechanisms become more prominent, maximum capillary pressure increases, and viscosity of the liquid bulk increases. At high levels of nanoparticle hydrophobicity (close to CMC 1), the nanoparticles act as surfactants and no longer have the sharp linear drop observed in other samples with low adsorption values. Therefore, the beginning of the foam life is controlled by both nanoparticles and free surfactant.

Conclusions

In order to better understand the behavior of stabilized foam with a mixture of nanoparticles and surfactants, foam ability, foam stability with time, wettability

changes of nanoparticle with time, and interfacial tension with time were investigated experimentally. The main findings of this study are as follows:

- The contact angle of nanoparticle without surfactant is like a fresh water. Hence, nanoparticle could not be considered as a surface acting agent. The contact angle behavior for mixture of nanoparticle and surfactant is different which shows that nanoparticle could affect the interfacial tension if surfactant is present. The results show that at critical micelle concentration of surfactant, the maximum contact angle of 57° is observed for the mixture of nanoparticle and surfactant. The contact angle decreases significantly if surfactant concentration increases or decreases. Therefore, surfactant concentration is categorized into high hydrophobicity (around 60° and 1 CMC) and low hydrophobicity (around 30° and 0.5-1.5 CMC). Note that the contact angles of all samples stabilize during around 24 hours.
- For concentration of 0.02 weight percent, the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture is higher than surfactant interfacial tension. By increasing surfactant concentration up to 0.04 weight percent (1 CMC), the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture increases and reaches to its maximum value. This phenomenon was attributed to the reduction of free surfactants due to adsorption on the nanoparticles. By increasing surfactant concentration up to 0.06 weight percent, the interfacial tension of surfactant-nanoparticle mixture decreases and reaches the interfacial tension of surfactant soluble.
- In low hydrophobicity, nanoparticle will not be surface acting agent and has a linear decay diagram similar to foam stabilized with surfactant alone. Therefore, the initial stability of the foam is controlled by the free surfactant and later, the stability of the foam is controlled by the nanoparticles and increases substantially as the bridging mechanisms become more prominent, maximum capillary pressure increases, and viscosity of the liquid bulk increases.
- At high levels of nanoparticle hydrophobicity (close to CMC 1), the nanoparticles act as surfactants and no longer have the sharp linear drop observed in other samples with low adsorption values. Therefore, the beginning of the foam life is controlled by both nanoparticles and free surfactant.
- The foaming behavior of foam generating solutions is similar to the interfacial tensile behavior which is due to short equilibrium time. In cases with low interfacial tension, the foaming behavior decreases.
- The change in wettability of nanoparticles, which had a long equilibrium time, was proposed as a mechanism for high stability of nanoparticle-stabilized foam in the second half of its life.

Nomenclatures

CMC: (Critical Micelle Concentration)

CTAB: (Cetyltrimethylammonium Bromide)

References

1. Zhdanov S A, Amiyan A, Surguchev L M, Caştanier L M, Hanssen J E (1996) Application of foam for gas and water shut-off: review of field experience, presented at the European Petroleum Conference.
2. Wang G (1984) A laboratory study of CO₂ foam properties and displacement mechanism, presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Symposium.
3. Binks B P (2002) Particles as surfactants—similarities and differences, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 1: 21–41.
4. Dickson J L, Binks B P, Johnston K P (2004) Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles, *Langmuir*, 20, 19: 7976–7983.
5. Adkins S S, Gohil D, Dickson J L, Webber S E, K. Johnston P (2007) Water-in-carbon dioxide emulsions stabilized with hydrophobic silica particles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 48: 6333–6343.
6. Binks B, Lumsdon S (2000) Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, *Langmuir*, 16, 23: 8622–8631.
7. Mahpishanian A M, Shahverdi H R, Simjoo M, Zaeri M R (2021) Experimental investigation of nano silica on wettability alteration and enhanced oil recovery from carbonate reservoir using low salinity water, *Petroleum Research*, 115: 3–20.
8. Bahmani P, Riahi S, Aminshahidy B, Pournik M (2019) Modeling nanoparticles effects on optimization of acid dissolution performance and self-diverting in carbonate reservoirs and compare it with conventional acid, *Petroleum Research*, 103: 4–17.

اندازه‌گیری آزمایشگاهی خواص فوم آبی پایدار شده توسط نانوذره اصلاح شده سیلیکا با سورفکتانت

مجید اوجی، محمد تقی‌زاده سروستانی*، محمد بهنود و علی اسفندیاری بیات

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۳

چکیده

در این مطالعه، پایداری فوم آبی توسط نانوذرات اصلاح‌شده با سورفکتانت افزایش یافت. برای درک بهتر رفتار فوم تثبیت شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت، رفتار فوم‌زایی، پایداری، تغییرات ترشوندگی نانوذرات و کشش سطحی برحسب زمان مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج زاویه تماس سیستم کلسیت/نفت خام/محلول مولد فوم نشان داد اضافه کردن سورفکتانت CTAB به نانوسیال سیلیکا منجر به تغییر ترشوندگی نانوذره می‌شود. در غلظت یک برابر غلظت بحرانی مایسلی از سورفکتانت، نانوذره بیشترین تغییر ترشوندگی به سمت آب‌گریزی را تجربه می‌کند و زاویه تماس آن از 20° در زمان صفر به 57° در زمان ۲۴ h می‌رسد. در غلظت ذکر شده کشش سطحی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این پدیده به کاهش سورفکتانت‌های آزاد در اثر جذب سطحی بر نانوذره نسبت داده شد. رفتار پایداری و فوم‌زایی توسط روش راس-مایلز مورد بررسی قرار گرفت. فوم تثبیت شده با نانوذرات در مقادیر کم آب‌گریزی و در ابتدای عمر، دارای نمودار تحلیل‌رفتگی خطی و مشابه با فوم پایدار شده با سورفکتانت تنها بود. بنابراین پایداری ابتدای عمر فوم توسط سورفکتانت‌های آزاد کنترل می‌شود. با گذشت زمان، با برجسته شدن سازوکارهای پل‌زنی ذرات، افزایش حداکثر فشار موئینگی انعقاد و افزایش گرانیوی توده مایع، پایداری فوم توسط نانوذره کنترل می‌شود و به‌صورت معنی داری افزایش می‌یابد. در مقادیر بالای آب‌گریزی نانوذره (نزدیک به CMC ۱)، علاوه بر سورفکتانت، نانوذرات نیز به‌عنوان فعال سطحی عمل می‌کنند زیرا نمودار تحلیل‌رفتگی خطی که در مقادیر آب‌گریزی کم مشاهده شده بود در این نمونه مشاهده نمی‌شود. بنابراین، ابتدای عمر فوم توسط هر دو نانوذره و سورفکتانت آزاد کنترل می‌شود. نتایج نشان داد رفتار فوم‌زایی محلول‌های مولد فوم مشابه رفتار کشش سطحی است. همچنین، تغییر ترشوندگی نانوذره که دارای زمان تعادل طولانی مدت است به‌عنوان سازوکار پیشنهادی برای پایداری بالای فوم تثبیت شده با نانوذره در نیمه دوم عمر آن پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی: فوم آبی، ترشوندگی سطحی نانوذره، کشش سطحی، پایداری فوم، رفتار دینامیک فوم.

مقدمه

در دو دهه اخیر فوم آبی^۱ به عنوان سیالی با توانایی مسدود کردن گاز^۲ در مخازن نفتی با نسبت گاز/نفت بالا کاربرد فراوانی پیدا کرده است. یک سیستم موفق برای گاز بست^۳ زمانی فراهم می‌شود که فوم تزریقی از طریق چاه مدت زمان زیادی بتواند راه گاز را مسدود کند و نیازی به تزریق دوباره محلول مولد فوم نباشد [۱]. فوم‌ها به صورت سنتی توسط سورفکتانت‌ها ساخته می‌شوند. با توجه به جذب بالای سورفکتانت‌ها به سنگ و فروپاشی سریع فوم، فوم پایدار شده توسط سورفکتانت دارای پایداری طولانی مدت نیست [۲]؛ در نتیجه فوم پایدار شده با سورفکتانت قابلیت مسدود کردن گاز به مدت طولانی را ندارد. با توسعه فن‌آوری نانو، مطالعات نشان داد که نانوذرات همانند سورفکتانت‌ها قابلیت تشکیل فوم دارند و فوم پایدار شده به وسیله نانوذره می‌تواند پایداری بیشتری نسبت به سورفکتانت داشته باشد، علاوه بر آن استفاده از نانوذرات از لحاظ اقتصادی به صرفه‌تر است زیرا تهیه نانوذرات دارای هزینه‌های بسیار پایین‌تری نسبت به سورفکتانت است. همچنین، جذب سطحی نانوذرات بر سنگ به نسبت کمتر از مولکول‌های سورفکتانت است و دیرتر دچار فروپاشی می‌شوند. با این وجود هنوز درک درستی از پایداری فوم وجود ندارد. ناپایداری فوم توسط سه سازوکار اصلی کنترل می‌شود:

- ۱- ریزش^۴: بعد از تشکیل فوم، به دلیل اختلاف چگالی زیاد بین فاز آبی و گازی، فاز پیوسته آبی تحت اثر گرانش به طور غیر قابل برگشت پذیری جریان پیدا می‌کند.
- ۲- نامتناسب شدن حباب‌ها^۵: در اثر انتشار^۶ گاز از حباب کوچک‌تر به حباب بزرگ‌تر نیز فوم ناپایدار می‌شود.
- ۳- انعقاد^۷: گسیختگی فیلم^۸ مایع نازک بین دو حباب باعث در هم آمیختن دو حباب می‌شود که به آن انعقاد می‌گویند. اکثر مطالعاتی که روی فوم انجام شده به منظور افزایش درک فیزیکی و شیمیایی

سازوکارهای افزایش پایداری آن صورت گرفته است. به صورت کلی، سرعت ریزش به وسیله افزایش گرانشی توده فیلم مایع کاهش پیدا می‌کند. نامتناسب شوندگی حباب‌ها با استفاده از گاز با انحلال پذیری کم و افزایش الاستیسیته سطحی کنترل می‌شود. همچنین افزایش سختی میان‌رویه مانع از انعقاد حباب‌ها می‌شود. سازوکار تشکیل فوم در حضور نانو ذرات با سازوکارهای تشکیل فوم به وسیله سورفکتانت کاملاً متفاوت است. در زیر به صورت خلاصه برخی مزایای سازوکارهای تشکیل فوم در حضور نانوذرات آورده شده است:

- انرژی چسبندگی نانوذره به میان‌رویه: نانوذره انرژی چسبندگی بیشتری نسبت به سورفکتانت در سطح تماس دو فاز دارد. بنابراین، این پتانسیل در نانوذره وجود دارد که بتواند مدت زمان بیشتری پایدار بماند؛ چون انرژی بیشتری برای فروپاشی نیاز دارد. مطالعات مختلفی از جمله Binks [۳]، Dickson و همکاران [۴]، Adkins و همکاران [۵] و Lumsdon [۶] در این خصوص ارائه شده است.
- حداکثر فشار موینگی انعقاد: دیگر سازوکار پایداری فوم حداکثر فشار موینگی است که باعث انعقاد حباب‌ها است. که جزئیات آن در مقالات مختلف ارائه شده است [۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱].
- طرز قرارگیری ذرات در فیلم مایع در حین ریزش: سازوکارهای پایداری فیلم مایع فوم را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرد (شکل ۱) [۱۱ و ۱۲]:

- ۱- یک تک لایه از ذرات پل‌زننده.
- ۲- آرایش دولایه‌ای ذرات که به صورت نزدیک به هم قرار گرفته‌اند.
- ۳- توده‌ای^۹ از ذرات به صورت شبکه داخل فیلم و روی سطح تماس مایع و گاز قرار دارند.

1. Aqueous Foam

2. Gas shut-Off

3. Gas shut-Off

4. Drainage

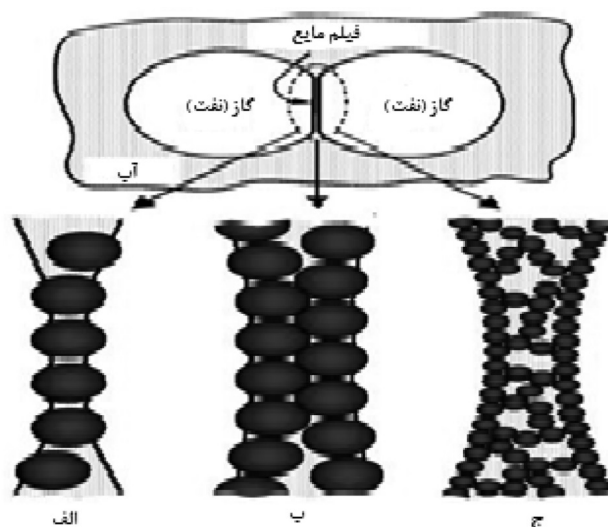
5. Disproportionation

6. Diffusion

7. Coalescence

8. Film

9. Aggregate



شکل ۱ الف) تک لایه‌ای از ذرات پل‌زننده، ب) ذرات به صورت دولایه و ج) شبکه‌ای از ذرات توده‌ای [۱۱]

به آسانی از سطح جدا شده و فوم از بین می‌رود. بنابراین برای ایجاد فومی پایدار، باید اصلاحاتی روی سطح آن ایجاد کرد:

- ۱- اصلاح سطح به وسیله پیوند شیمیایی [۴ و ۱۲]
- ۲- استفاده از ذرات ژانوس^۱ [۱۵ و ۱۶]
- ۳- تغلیظ مناسب نانوذره [۱۴ و ۱۷]
- ۴- ایجاد یک پوشش برای آن [۱۸ و ۱۹]
- ۵- اضافه کردن مواد آمفیفیلیک^۲ هم‌چون سورفکتانت‌ها به ذرات و نانوذرات Lee و همکاران [۲۰] با اضافه کردن سورفکتانت به ذرات میکرومتری پی برد که اثر هم‌افزایی روی پایداری فوم دارد و با افزایش غلظت سورفکتانت این اثر افزایش می‌یابد. این اثر به جذب سورفکتانت بر روی ذرات نسبت داده شد. پایداری در این مقاله از روش جدید سرعت ریزش مایع اندازه‌گیری شد. اندازه ذرات یکی از پارامترهای مخرب در نظر گرفته شد. به دلیل سنگینی بالای ذرات، هرچه اندازه ذره بزرگ‌تر باشد، پایداری فوم کمتر است. همچنین اندازه بزرگ ذرات در مقیاس میکرومتری باعث انسداد حفره‌های فضای متخلخل می‌شود. Gonzenbach و همکاران [۲۱] نشان دادند با اضافه کردن

• توده‌ای شدن نانوذرات: نتایج مطالعات انجام گرفته توسط Carn و همکاران نشان می‌دهد که زمانی که توده نانوذره‌ای تشکیل می‌شود اثر پایدارکننده معنی داری رخ می‌دهد [۱۳].

• تغلیظ مناسب نانوذره [۱۴]

نانوذره‌های فلزی به صورت خام آب دوست هستند. به عبارت دیگر، تمایل دارند بیشتر در آب محلول بمانند تا به سطح تماس دو سیال بروند و باعث تشکیل و پایداری فوم شوند. از این رو برای کاهش آب‌دوستی آن‌ها باید ترشوندگی سطح نانوذره را اصلاح کرد. در این مطالعه، سعی شد نانوذرات با استفاده از مولکول‌های سورفکتانت اصلاح شود. فوم پایدار شده به وسیله محلول نانوذره و سورفکتانت با توجه به تحقیقات جدید به نظر می‌رسد عملکرد بهتری نسبت به فوم‌های سنتی (برای مثال در مسدود کردن گاز در مخازن نفتی با نسبت گاز/نفت بالا) داشته باشد. در پژوهش پیش رو از نانوذره سیلیکا به دلیل فروانی، در دسترس بودن، هزینه کم و تحقیقات زیاد انجام شده روی آن استفاده شده است. این نانوذره معمولاً دارای آب‌دوستی بالاست ($\theta < 20^\circ$)، بنابراین ترجیح می‌دهد در فاز آبی بماند و به میان‌رویه نیاید. در صورت آمدن به سطح بین دو فاز به دلیل انرژی جداسازی کم

1. Janus

2. Amphiphilic

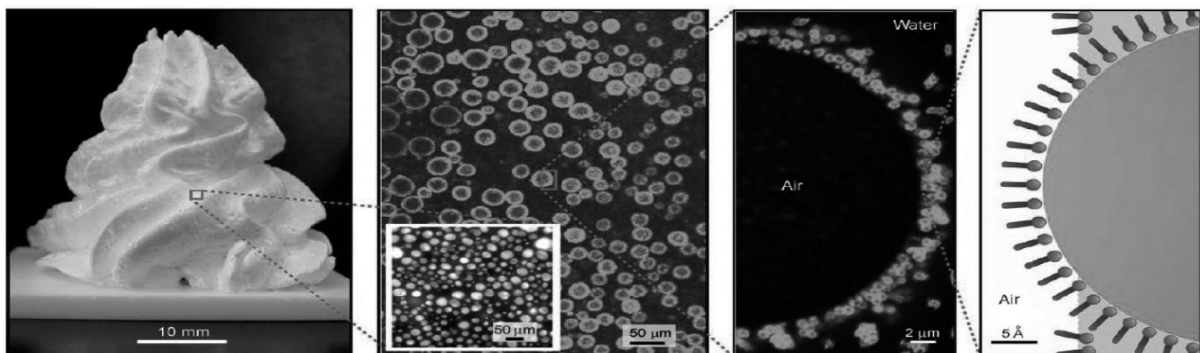
هستند؛ از این رو تمایل دارند در فاز آبی بمانند و به سمت میان‌رویه حرکت نکنند. با تغییر خواص سطحی نانوذرات در جهتی که ترشوندگی سطحی آن‌ها از حالت آب دوست به حالت نیم آب‌گریز یا آب‌گریز جزئی تغییر یابد می‌توان نانوذرات را به مواد فعال‌سطحی تبدیل کرد. به عبارت دیگر، نانوذره دارای حالتی مخلوط از ترشوندگی آب‌دوست و آب‌گریز می‌شود و به جای اینکه کاملاً در آب محلول بماند به سمت فاز گازی نیز متمایل می‌شود. بنابراین نانوذره می‌تواند در میان‌رویه نقش فعالی ایفا کند که اصطلاحاً به این گونه مواد، فعال‌سطحی گفته می‌شود.

با توجه به انرژی چسبندگی بسیار بالای نانوذره اصلاح‌شده به میان‌رویه نسبت به سورفکتانت‌ها، فوم ایجاد شده توسط نانوذره اصلاح شده دارای پایداری بیشتری نسبت به فوم سورفکتانتی است. از این رو، میزان ترشوندگی نانوذره پارامتری بسیار مهم در تعیین نوع و کیفیت فوم است. بنابراین، هدف این پژوهش پی بردن به چگونگی نقش نانوذرات به عنوان ماده فعال‌سطحی است. از این رو، دو آزمایش کشش سطحی و زاویه تماس دینامیک برای فهم چگونگی عملکرد نانوذره در میان‌رویه نسبت به زمان انجام می‌شوند. در نهایت، عملکرد نانوذره به عنوان ماده فعال‌سطحی در نمودار تحلیل رفتگی فوم^۱ که بررسی کننده دو پارامتر فومزایی و پایداری است مطالعه خواهد شد.

سورفکتانت به نانوذره، فوم‌هایی با پایداری بالا به دست می‌آید. علت پایداری بالای فوم پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت به چسبندگی قوی ذرات به میان‌رویه و همچنین تشکیل شبکه جذاب ذرات در فیلم مایع و روی سطح تماس بین دو فاز نسبت داده شده است (شکل ۲). در این مقاله از سورفکتانت‌های کوتاه‌زنجیر تا هشت کربن به دلیل حلالیت و غظت بحرانی مایسل بالا استفاده شد. استفاده از این سورفکتانت به دلیل غظت بالای نانوذرات استفاده شده بود. اضافه کردن سورفکتانت باعث جذب این سورفکتانت‌ها روی سطح نانوذرات می‌شود؛ خواص سطحی آن‌ها را تغییر می‌دهد و آن‌ها را به صورت جزئی آب‌گریز می‌کند. ماه‌پیشانیان و همکاران [۲۲] درخصوص تأثیر نانو ذره سیلیکا بر تغییر ترشوندگی سنگ مطالعه‌ای انجام دادند و با انجام آزمایشات مختلف، تأثیر این نانو ذره بر نتایج ازدیاد برداشت نفت را بررسی کردند. همچنین بهمنی و همکاران در سال ۱۳۹۷ [۲۳] به مدل‌سازی بهبود فرآیند انحلال و خود انحرافی اسید با استفاده از نانوذرات پرداختند. همچنین درخصوص تأثیر اضافه کردن سورفکتانت به نانو ذرات [۲۴-۲۷] و تغییر خواص آن‌ها مطالعات مختلفی صورت گرفته است [۲۸-۳۱].

روش کار

نانوذره‌های خام دارای ترشوندگی سطحی آب‌دوست



شکل ۲ نمای میکروسکوپی از محل قرارگیری نانوذرات اصلاح شده و سورفکتانت جذب شده روی آن‌ها [۲۸].

به این منظور نانوذره سیلیکا با قطر ۱۵ nm (با فراوانی بزرگتر از ۹۸٪) از NANO SHEL به صورت پودر جامد تهیه شد. سورفکتانت کاتیونی ($C_{20}H_{44}BrN$) Ethyl Hexadecyl Dimethyl Ammonium Bromid با فرمول اصلی $C_2H_5N(CH_3)_2C_{16}H_{33}Br$ نیز به صورت پودر از شرکت MERCK خریداری شد. این سورفکتانت بلند زنجیر و شاخه دار، دارای حلالیت بالا به نسبت زنجیره بلند آن است، جرم مولکولی ۳۷۸/۴۷ g/gmol و دارای غلظت بحرانی مایسل ۱ mM است. همچنین در این کار از آب دی یونیزه با رسانایی کمتر از $5 \mu S$ به عنوان حلال نمک، سورفکتانت و نانوذره استفاده شد. نفت استفاده شده در این کار از یکی از چاه های مخازن جنوب غرب ایران تهیه شده است. این نفت در شرایط محیط از کاغذ صافی با مشبک های $24 \mu m$ عبور داده شد. پس از تصفیه، گرانیروی و چگالی آن اندازه گیری شد. گرانیروی این نفت برابر ۸ cp و چگالی آن برابر ۰/۸۷۲ g/mL بود. به منظور کاهش جذب سورفکتانت بر روی سنگ در حین انجام آزمایش زاویه تماس از مقطع های نازک از جنس کریستال کلسیت استفاده شد. از یک طرف، pH ایزوالکتریک مربوط به کانی کلسیت حدود ۱۰ است و از طرف دیگر، pH محلول های به دست آمده حدود ۷ است. بنابراین، می توان نتیجه گیری کرد که بار سطحی کلسیت در pH محلول های ساخته شده مثبت است. علت استفاده از سنگ با بار سطحی مثبت، ایجاد دافعه میان سورفکتانت و سطح سنگ است، تا سورفکتانت کمترین جذب را روی سطح سنگ داشته باشد.

آزمایش تعیین کشش سطحی

روش قطره آویزان برای اندازه گیری کشش سطحی هوا/محلول مولد فوم استفاده شد. قطره محلول مولد فوم از سوزن با قطر ۰/۵۴ mm در هوای آزاد به سمت پایین آویزان شد. پیش از تست، سوزن ابتدا توسط تولوئن و سپس آب مقطر شستو داده شد تا در حین اندازه گیری کشش سطحی، آب روی لبه های آن پخش نشود و نیروی چسبندگی

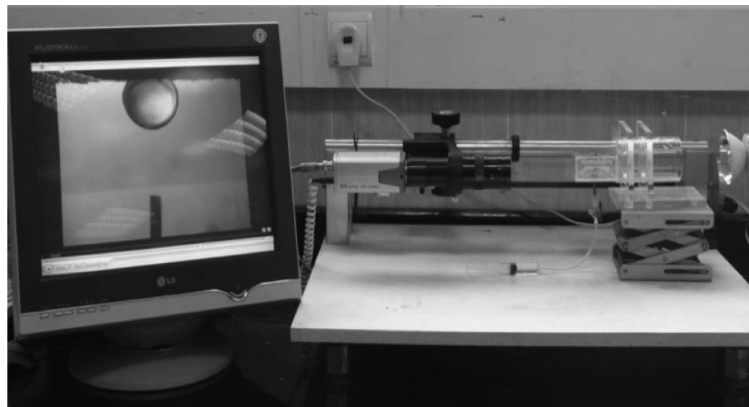
بین سطح سوزن و آب وارد معادلات نشود. تزریق محلول مولد فوم از منبع به داخل محفظه توسط یک پمپ سرنگی بسیار دقیق (JMS, SP-500) و به کندی انجام شد تا اثر نیروهای هیدرودینامیکی روی کشش سطحی هوا/محلول مولد فوم حذف شود. بنابراین، تنها نیروهای وارده بر قطره نفتی نیروهای شناوری و موینگی بودند. تصاویر قطره آویزان توسط دوربین میکروسکوپی (Dino-lite digi-tal microscope) ثبت شدند و سپس توسط نرم افزار آنالیز شکل قطره تحلیل شدند. نور پستی یکنواخت و شدیدی به منظور فراهم کردن وضوح کافی برای بالا بردن دقت اندازه گیری استفاده شد. به محض اینکه قطره به حجم مناسب رسید تزریق متوقف می شود. حجم مناسب قطره توسط نرم افزار تشخیص داده می شود. سپس، نرم افزار کشش سطحی را با توجه به شکل قطره تشکیل شده اندازه گیری و ثبت کرد. دمای محیط روی $25^\circ C$ نگه داشته شد. همچنین حجم قطره با استفاده از نرم افزار در طول اندازه گیری کشش سطحی اندازه گیری شد. حجم قطره به صورت موفقیت آمیزی در محدوده $0.5 \pm 0 \mu L$ نگاه داشته شد. **شکل ۳** تصویر دستگاه اندازه گیری کشش سطحی است.

آزمایش تعیین زاویه تماس

این آزمایش به منظور مشخص نمودن زاویه تماس سیال روی سنگ در حضور سیال امتزاج ناپذیر دیگر انجام می شود و هدف از این آزمایش بررسی میزان تاثیر حضور ترکیبات گوناگون در محلول مولد فوم بر میزان ترشوندگی نانوذره است. در این پروژه از روش قطره سیسیل برای اندازه گیری زاویه تماس استفاده می شود. در این روش یک قطره از سیال نفتی در حضور سیال آبی بر روی یک سطح جامد نشانده می شود و پس از مدت زمان کافی برای تعادل، زاویه تماس اندازه گیری می شود. تصویری از دستگاه در **شکل ۴** نشان داده شده است.



شکل ۳ تصویر دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی



شکل ۴ تصویر دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس

مخلوط سورفکتانت و نانوذره اندازه‌گیری شد. با مقایسه این سه سری از آزمایشات می‌توان به تاثیر اضافه کردن سورفکتانت به محلول و تاثیر افزودن نانوذره به محلول سورفکتانتی پی برد. از آنجا که، بر اساس این مطالعه، تاثیر غالب افزودن نانوذره به محلول سورفکتانتی، جذب سطحی است؛ بنابراین، اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توانی معیاری برای نمایش آب‌گریزی نانوذره نیز باشد.

اندازه‌گیری پایداری فوم

پایداری و فوم‌زایی توسط تست راس-مایلز اندازه‌گیری می‌شود. در این روش در آزمایشگاه حجم مشخصی از محلول مولد فوم، با باز شدن کامل شیر، از درون بورت و از ارتفاع مشخصی به‌طور پیوسته برروی حجم ثابت دیگری از همان محلول ریخته می‌شود.

در آزمایش‌های انجام شده یک قطعه نازک کریستال کلسیت که بدون هیچ‌گونه زبری بود به‌ترتیب با تولوئن، استون، اتانول و آب شسته شد. قطعه نازک کلسیتی به حالت آب‌دوستی کامل در می‌آید. سپس درون ظرف زاویه تماس که از محلول مولد فوم پر شده است قرار می‌گیرد. یک قطره نفت از زیر به داخل ظرف تزریق می‌شود و در زیر قطعه نازک کلسیتی می‌چسبد. با گذشت زمان زاویه تماس از حدود 20° شروع به زیاد شدن می‌کند. بعد از حدود ۲۴ h سیستم نفت/کلسیت/محلول مولد فوم به حالت تعادل می‌رسد. این فرآیند برای محلول‌های مولد فوم مختلف انجام می‌شود. از مقایسه زاویه تماس‌های محلول‌های مختلف در طول زمان می‌توان به معیاری برای تغییر ترشوندگی نانوذره دست پیدا کرد. زاویه تماس برای آب خالص، محلول سورفکتانتی و

حجم فوم تشکیل شده پس از ریختن آخرین قطره از محتویات بورت اندازه گیری می شود و به عنوان میزان قابلیت کفزایی محلول مولد فوم ثبت می شود. از آن جهت که در این تست فاز گاز خود حرکتی جهت پراکنده شدن در فاز مایع ندارد (عامل اصلی ایجاد فوم ریزش مایع بر روی مایع و به تله افتادن فاز گاز می باشد) و پس از ریخته شدن تمامی حجم از بورت تولید فوم جدید پایان می یابد. از این تست به عنوان یکی از تست های استاتیک کفزایی یاد می شود. پایداری فوم معیاری جهت بررسی میزان توانایی ماندگاری فوم تشکیل شده می باشد. مفهوم پایداری فوم در عین سادگی تعریف، دارای پیچیدگی های خاصی است. در تحقیقات گوناگون صورت گرفته پیرامون پایداری فوم ها، روش های متفاوتی برای محاسبه پایداری فوم مورد استفاده قرار می گیرد. جدیدترین روش موجود، بررسی روند پایداری فوم در طول عمر آن است. در این روش در هر بازه زمانی ثابت ارتفاع فوم ثبت می شود و نمودار ارتفاع فوم بر حسب زمان کشیده می شود. این نمودار، نمودار تحلیل رفتگی فوم نام دارد. در این پژوهش از این نمودار جهت بررسی رفتار کلی فوم در طول عمر آن استفاده شده است.

نتایج و بحث

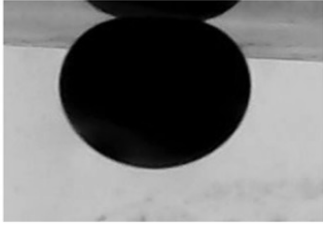
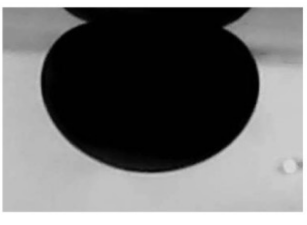
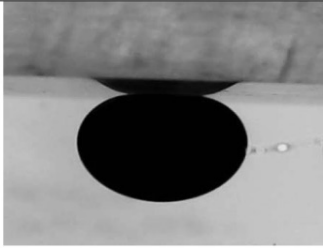
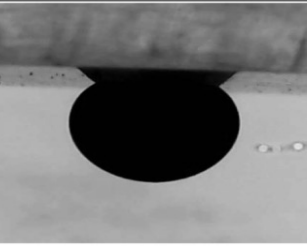
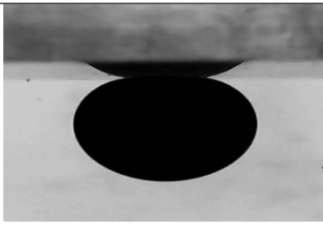
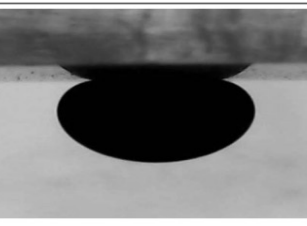
نتایج اندازه گیری زاویه تماس

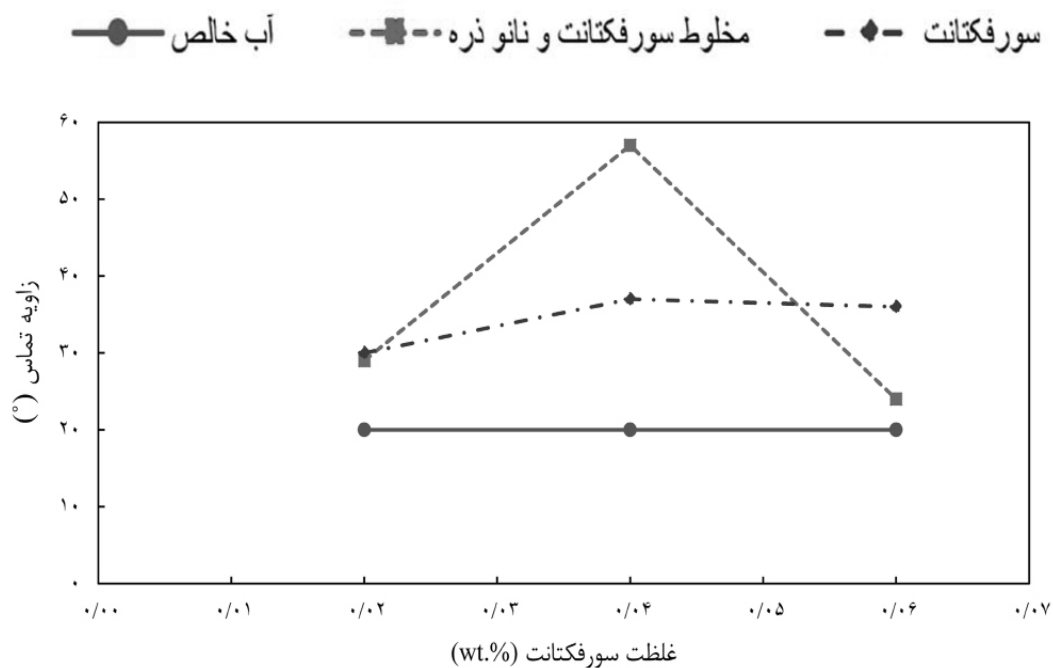
در ابتدا غلظت نانوذره SiO_2 در آب مقطر برابر با $\text{wt} \%$ ۰/۱ در نظر گرفته شد. قابل ذکر است میزان CMC سورفکتانت CTAB برابر با $\text{wt} \%$ ۰/۰۴ در نظر گرفته شد. کران بالا و پایین غلظت سورفکتانت مقداری کمتر و مقداری بیشتر از CMC ۱ در نظر گرفته شد تا اثر غیاب و تشکیل مایسل نیز در نظر گرفته شود. به عبارت دیگر، به دیسپرژن حاوی نانوذره به ترتیب $\text{wt} \%$ ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۶ از سورفکتانت به صورت جداگانه اضافه شد. مقادیر بیشتر یا کمتر از این بازه از غلظت سورفکتانت در این مطالعه مورد بررسی قرار نگرفت. زاویه تماس محلول های

ساخته شده اندازه گیری و ثبت شد. سپس میزان نانوذره در آب مقطر به $\text{wt} \%$ ۰/۱ تغییر یافت. به دیسپرژن جدید به ترتیب $\text{wt} \%$ ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۶ از سورفکتانت به صورت جداگانه اضافه شد. زاویه تماس محلول های جدید نیز اندازه گیری و ثبت. در جدول ۱ نتایج تغییر غلظت سورفکتانت در حضور نانوذره به صورت کیفی مشاهده می شود.

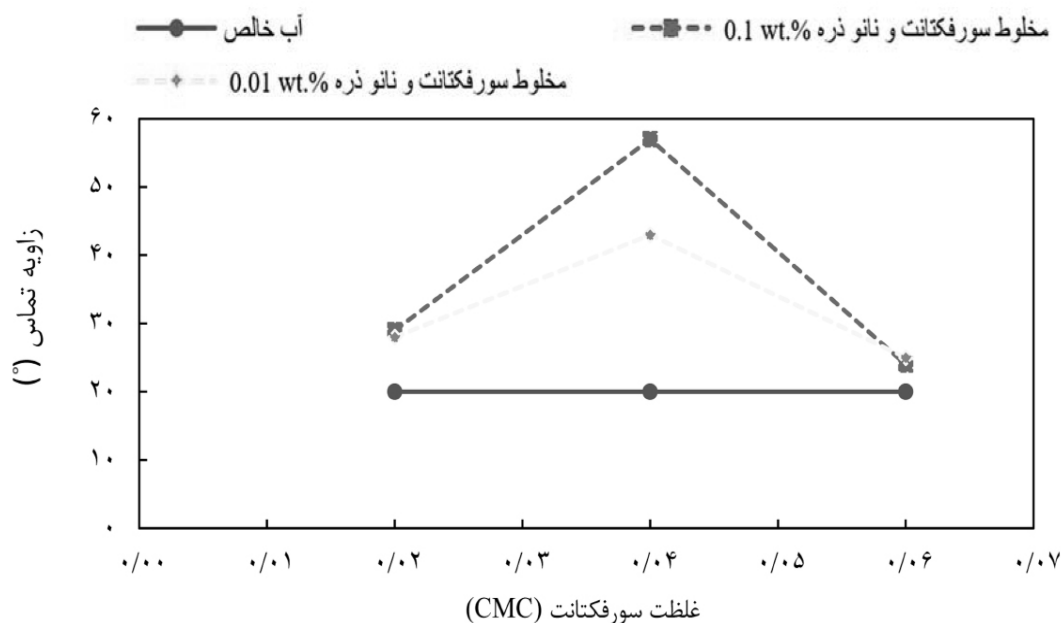
شکل ۵ به صورت کمی به تغییرات زاویه تماس آب خالص، سورفکتانت و مخلوط نانوذره و سورفکتانت می پردازد. نکته قابل توجه این نمودار تفاوت رفتار سورفکتانت خالص و مخلوط سورفکتانت و نانوذره است. در غلظت های بالای CMC، سورفکتانت خالص هنوز دارای زاویه تماس بیشتری نسبت به محلول سورفکتانت و نانوذره است. این امر را می توان به غلظت بیشتر سورفکتانت های آزاد در محلول سورفکتانتی نسبت به مخلوط نانوذره و سورفکتانت دانست. سورفکتانت آزاد همان سورفکتانتی است که روی نانوذره جذب نشده است. این سورفکتانت ها به خودی خود ماده فعال سطحی هستند. ولی نانوذرات فقط به سبب حضور سورفکتانت و جذب این مولکول ها بر سطحشان ماده فعال سطحی باشند. همان طور که گفته شد در غلظت حدود CMC ۱، بیشترین جذب روی سطح نانوذره رخ می دهد. با این حال، به نظر می رسد که بعد از CMC ۱ هم جذب روی سیستم نانوذره ذره و سورفکتانت صورت می گیرد ولی از سمت دم سورفکتانت آزاد به دم سورفکتانت جذب شده روی سطح نانوذره این اتفاق می افتد. این امر موجب آب دوست تر شدن نانوذره می شود. ولی در مورد سورفکتانت خالص، وقتی غلظت از CMC ۱ بیشتر می شود دیگر میان رویه از سورفکتانت اشباع شده و سورفکتانت اضافی در توده آبی پخش می شود و دیگر با اضافه کردن مقدار سورفکتانت تاثیر بهتری در خواص بین سطحی نمی بینیم. همان طور که در **شکل ۶** مشاهده می شود با کاهش غلظت نانوذره میزان آبگریزی نیز کاهش می یابد.

جدول ۱ لحظه شروع و تعادل زاویه تماس سیستم نفت خام/محللول مولد فوم/شیشه در غلظت‌های مختلف از سورفکتانت در حضور نانوذره.

محللول مولد فوم	لحظه شروع	یا حالت تعادل h بعد از ۲۴
نانوذره ۰/۱ wt.% + سورفکتانت ۰/۰۲ wt.%		
نانوذره ۰/۱ wt.% + سورفکتانت ۰/۰۱ wt.%		
نانوذره ۰/۱ wt.% + سورفکتانت ۰/۰۶ wt.%		



شکل ۵ نمودار زاویه تماس برحسب غلظت سورفکتانت برای محللول سورفکتانتی و مخلوط سورفکتانت و نانوذره در کنار آب خالص.



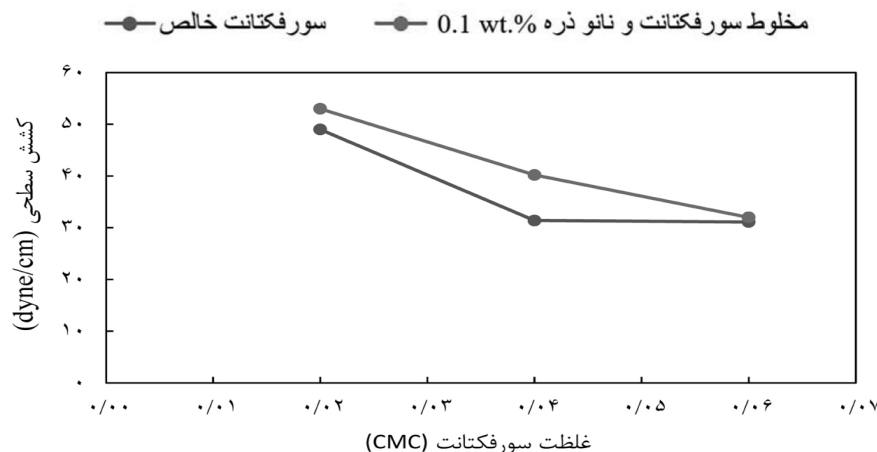
شکل ۶ نمودار زاویه تماس بر حسب غلظت سورفکتانت در غلظت‌های مختلف نانوذره.

نانوذرات از حالت آب‌دوست به آب‌گریز جزئی تبدیل می‌شوند و بنابراین به میان رویه آب و گاز می‌روند و فعال‌سطحی می‌شوند؛ به عبارت دیگر شبیه به سورفکتانت رفتار می‌کند. این تاثیر را در شکل ۷ می‌توان دید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور نانوذره منجر به تغییر رفتار کشش سطحی سورفکتانت می‌شود. در غلظت $0.02 \text{ wt.}\%$ میزان کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت از کشش سطحی سورفکتانت بالاتر است. به نظر می‌رسد از یک طرف، در این غلظت از نانوذره و سورفکتانت، مقداری از سورفکتانت‌ها که روی سطح نانوذره‌ها جذب می‌شوند به اندازه کافی نانوذره‌ها را آب‌گریز نمی‌کنند تا فعال‌سطحی شوند. از طرف دیگر، با کاهش سورفکتانت‌های آزاد میزان فعالیت بین سطحی سورفکتانت در مخلوط نانوذره و سورفکتانت نسبت به سورفکتانت خالص کاهش می‌یابد. بیشتر بودن کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت نسبت به سورفکتانت خالص به این دو پدیده نسبت داده شد. با افزایش غلظت سورفکتانت تا $0.04 \text{ wt.}\%$ (CMC ۱). میزان جذب سورفکتانت بر روی نانوذره که به دلیل نیروی الکترواستاتیکی رخ می‌دهد.

با کاهش غلظت نانوذره میزان نانوذره‌های اصلاح شده کاهش می‌یابد. بنابراین هرچه غلظت نانوذره بیشتر باشد، حداکثر آب‌گریزی بیشتری مشاهده می‌شود. در شکل نشان داده شده است که میزان حداکثر زاویه تماس در غلظت $0.01 \text{ wt.}\%$ (57° درجه) از غلظت $0.01 \text{ wt.}\%$ (43°) بیشتر است. این مشاهده می‌تواند به این دلیل باشد که با کاهش غلظت نانوذره، احتمال برخورد نانوذره و سورفکتانت کمتر می‌شود و در غلظت‌های بالاتری از سورفکتانت، نانوذره به حداکثر آب‌گریزی خود می‌رسد. بنابراین میزان غلظت سورفکتانت بیشتری نیاز است که زاویه تماس به حداکثر خود برسد.

آزمایش کشش سطحی

آزمایش کشش سطحی برای غلظت‌های مختلف نانوذره و سورفکتانت مختلف انجام شد. قابل ذکر است در تمامی نمونه‌ها کشش سطحی در ثانیه‌های اول به تعادل می‌رسید. این نتیجه در مقابل نتایج تغییر ترشوندگی نانوذره است که حالت تعادلی آن تا ۲۴ h نیز به طول می‌انجامد. در حضور نانوذره، دیگر سورفکتانت تنها عامل کاهش کشش بین سطحی (IFT) نیست. با جذب سورفکتانت روی نانوذره،



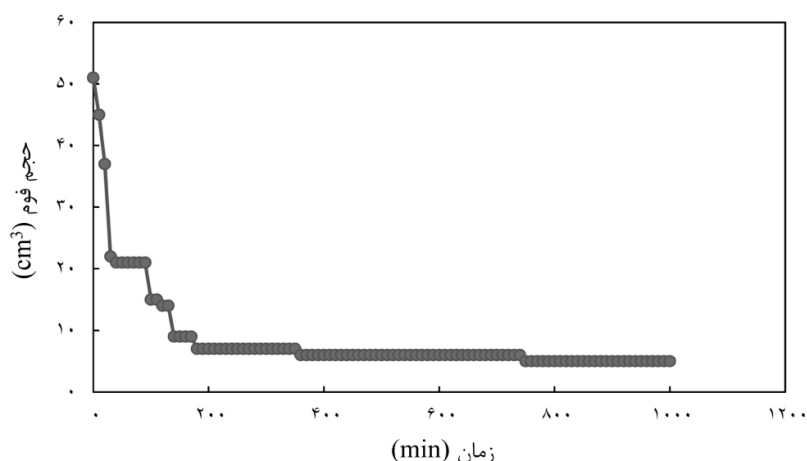
شکل ۷ نمودار کشش سطحی برحسب غلظت سورفکتانت در حضور نانوذره با غلظت ۰/۱ wt.%

مخلوط نانوذره و سورفکتانت و محلول سورفکتانتی باهم یکسان خواهد بود.

نمودار تحلیل رفتگی فوم پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت

شکل ۸ نمودار تحلیل رفتگی فوم در غلظت ۰/۰۶ wt.% از سورفکتانت و ۰/۱ wt.% از نانوذره را نمایش می‌دهد. این نمودار رفتار غیر خطی تحلیل فوم پایدار شده با مخلوط سورفکتانت و نانوذره را با گذشت زمان در ناحیه با آب‌گریزی کم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود همانند فوم قبلی و بر خلاف فوم سورفکتانتی، ارتفاع این فوم نیز دارای رفتار خطی با زمان نمی‌باشد. در این مخلوط نانوذره و سورفکتانت که همانند مورد قبلی نانوذره به حداکثر آب‌گریزی خود نرسیده است، نمودار تحلیل رفتگی به صورت واضحی نشان داده است که پایداری فوم در نیمه دوم عمر بسیار بیشتر از نیمه اول آن است. میزان فوم‌زایی این فوم رفتار مشابهی با فوم سورفکتانتی متناظر خود نشان می‌دهد. فوم‌زایی برای این مخلوط برابر با ۵۱ cc و برابر فوم سورفکتانتی متناظر آن برابر ۵۴ cc بود. از آنجا که میزان سورفکتانت در این غلظت بسیار بیشتر از غلظت بحرانی مایسلی است، کاهش اندک سورفکتانت‌های آزاد به دلیل جذب روی نانوذره تأثیری بر فوم‌زایی نخواهد داشت.

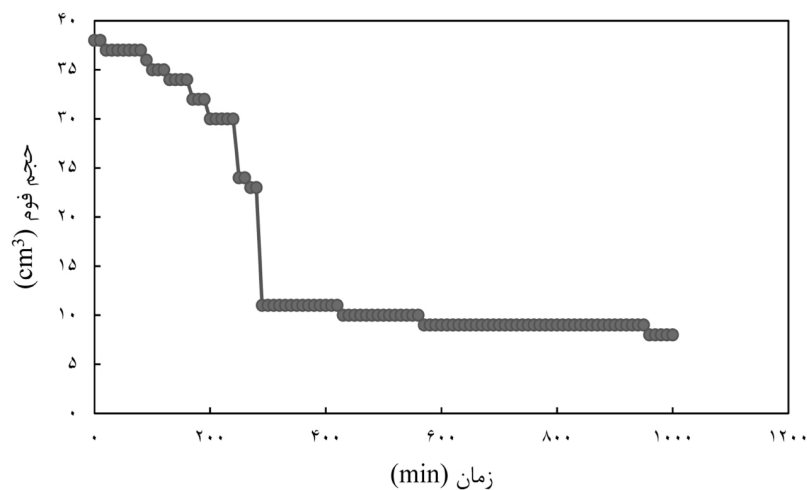
افزایش می‌یابد و نانوذره به صورت جزئی آب‌گریز می‌شود. بنابراین علاوه بر سورفکتانت نانوذره هم نقش فعال سطحی را بازی می‌کند. با این حال به نظر می‌رسد که کاهش سورفکتانت‌های آزاد اثر منفی بر کاهش کشش سطح گذاشته است. به گونه‌ای اختلاف کشش سطحی در این غلظت به مقدار بیشینه خود می‌رسد. این توجیه در توافق با زاویه تماس در مخلوط ۰/۱ wt.% نانوذره و ۰/۰۴ wt.% از سورفکتانت است. زیرا در این غلظت نانوذره به حداکثر آب‌گریزی می‌رسید و بیشترین جذب سورفکتانت روی نانوذره رخ می‌داد. با افزایش بیشتر سورفکتانت به ۰/۰۶ wt.%، روی سطح نانوذره که از سورفکتانت اشباع شده است، دیگر جذب سطحی انجام نمی‌پذیرد و سورفکتانت از طریق پیوند الکترواستاتیکی زنجیر به زنجیر با تک‌لایه‌ای از سورفکتانت که روی نانوذرات را پوشانده و سرگروه کاتیونی خود را روبه بیرون نانوذره قرار می‌دهد. بنابراین نانوذره، بعد از بیشینه آب‌گریزی، دوباره به سمت آب‌دوستی پیش می‌رود و ترجیح می‌دهد در فاز آبی بماند تا به سطح تماس دو فاز بیاید. در نتیجه کشش سطح دوباره شروع به افزایش می‌کند. از آنجا که میزان سورفکتانت در این غلظت بسیار بیشتر از غلظت بحرانی مایسلی است، کاهش اندک سورفکتانت‌ها آزاد تأثیری بر کشش سطحی نخواهد داشت. به عبارت دیگر کشش سطحی



شکل ۸ نمودار تحلیل رفتگی فوم در غلظت CMC ۰/۵ از سورفکتانت و ۰/۱ wt% از نانوذره.

توده‌ها و تشکیل کرک، با بالا بردن گرانشی توده‌توده مایع از سرعت ریزش می‌کاهد و پایداری را بیشتر می‌کند. این قسمت از پایداری توسط نانوذره کنترل می‌شود. نکته مهم دیگر، این است که تغییر ترشوندگی نانوذره فرآیندی زمان‌بر است. به عبارت دیگر، با گذشت زمان مقادیر بیشتری از نانوذرات آب‌گریز می‌شود و به میان‌رویه می‌آیند. در نتیجه علاوه بر موارد ذکر شده، اثر طولانی مدت تغییر ترشوندگی نانوذره نیز در پایداری طولانی مدت فوم تأثیرگذار است. با توجه به غیر خطی بودن نمودار تحلیل رفتگی فوم استفاده از معیار نیم عمر در این مورد مناسب ناست. **شکل ۹** نمودار تحلیل رفتگی فوم در غلظت ۰/۰۴ wt% از سورفکتانت و ۰/۱ wt% از نانوذره را نمایش می‌دهد. این نمودار رفتار غیر خطی تحلیل فوم پدیدار شده با مخلوط سورفکتانت و نانوذره را با گذشت زمان در ناحیه با آب‌گریزی بالا نشان می‌دهد. در این مخلوط، جذب سورفکتانت روی سطح نانوذره در دامنه غلظت سورفکتانت بیشترین مقدار است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پایداری اولیه فوم در این مخلوط از فوم سورفکتانتی متناظر و فوم‌های پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت در آب‌گریزی پایین بسیار بیشتر است. در این نمونه کاهش شدید خطی ارتفاع فوم از ابتدا دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده شرکت نانوذره در میان‌رویه است.

به عبارت دیگر فوم مخلوط نانوذره و سورفکتانت و محلول سورفکتانتی با هم مشابه خواهد بود. این رفتار فوم‌زایی در توافق با رفتار کشش سطحی است. همان‌طور که از نتایج کشش سطحی دریافته شد، کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت و محلول سورفکتانتی در غلظت بالاتر از CMC ۱ با هم یکسان خواهد بود. همچنین، پایداری فوم برای حجم کمتر از ۱۰ cc به شدت بهبود یافته است. به گونه‌ای عمر این فوم بالای ۱۰۰۰ min است. قابل ذکر است عمر فوم سورفکتانتی متناظر آن برابر با حدود ۲۰۰ min بود. به صورت کلی برای نانوذراتی با آب‌گریزی کم، در ابتدا کاهش شدید خطی در ارتفاع فوم پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت رخ می‌دهد. این رفتار خطی می‌تواند نشان‌دهنده آن باشد که پایداری فوم در زمان اولیه توسط سورفکتانت آزاد کنترل می‌شود. با توجه به کاسته شدن مقدار سورفکتانت آزاد که در نتیجه جذب سورفکتانت بر روی سطح نانوذره است؛ شیب افت حجم این فوم نسبت به زمانی که همان غلظت سورفکتانت به تنهایی فوم را پایدار می‌کند زیادتر می‌شود و فوم سریع‌تر از بین می‌رود. در ادامه، بعد از نازک شدن لملها، با برجسته شدن سازوکارهایی هم‌چون پل‌زنی، تشکیل دولایه و شبکه نانوذرات و بالا بودن فشار مویینگی انعقاد، از گسیخته شدن لملها جلوگیری می‌شود. همچنین بزرگ شدن



شکل ۹ نمودار تحلیل رفتگی فوم در غلظت CMC ۱ از سورفکتانت و ۰/۱ %wt از نانوذره.

سورفکتانت تنهاست. این پدیده نشان می‌دهد که نانوذره در حضور سورفکتانت می‌تواند در میانه رویه تأثیرگذاری داشته باشد. به عبارت دیگر سورفکتانت باعث می‌شود تا نانوذره ماده فعال سطحی شود. بر اساس نتایج، در غلظت یک برابر غلظت بحرانی مایسلی از سورفکتانت، بیشترین زاویه تماس به مقدار 57° برای مخلوط نانوذره و سورفکتانت مشاهده شد. با کاهش یا افزایش میزان سورفکتانت، زاویه تماس به صورت معنی‌داری کاهش می‌یابد. بنابراین، برحسب زاویه تماس سیستم ذکر شده، دامنه غلظت سورفکتانت به دو ناحیه آب‌گریزی بالای نانوذره (حدود 60° و در غلظت CMC ۱) و آب‌گریزی پایین (حدود 30° و CMC ۰/۵ و CMC ۱/۵) تقسیم شد. قابل ذکر است زاویه تماس همه نمونه‌ها تا حدود ۲۴ h به تعادل رسیدند.

۲- در غلظت ۰/۰۲ %wt میزان کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت از کشش سطحی سورفکتانت بالاتر است. با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۰/۰۴ %wt (CMC ۱)، کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت همچنان افزایش می‌یابد و اختلاف آن با کشش سطحی محلول سورفکتانتی به میزان حداکثری می‌رسد. این پدیده به جذب بالای سورفکتانت بر روی نانوذره و کاهش شدید سورفکتانت‌های آزاد نسبت داده شده است.

با بیشینه شدن جذب سطحی سورفکتانت، آب‌گریزی نانوذره به بیشترین مقدار خود می‌رسد و انرژی چسبندگی نانوذره‌ها به میان‌روی به بیشتر می‌شود. با افزایش شرکت نانوذره در سطح تماس بین فاز آبی و هوا و با توجه به انرژی چسبندگی بالا، افت ارتفاع شدید خطی اولیه دیگر وجود ندارد و پایداری به صورت معنی‌داری افزایش می‌یابد. در این نمونه‌ها پایداری فوم به صورت اولیه توسط هر دو نانوذره و سورفکتانت کنترل می‌شود و در ادامه نانوذره کنترل پایداری را به عهده می‌گیرد.

نتیجه‌گیری

به منظور درک بهتر رفتار فوم تثبیت شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت، رفتار فوم‌زایی، رفتار پایداری فوم با زمان، تغییرات ترشوندگی نانوذرات با زمان و کشش سطحی برحسب زمان مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به صورت زیر خلاصه شد.

۱- رفتار زاویه تماس نانوسیال بدون حضور سورفکتانت مانند آب مقطر است. پس نانوذره به خودی خود نمی‌تواند ماده فعال سطحی باشد. وقتی سورفکتانت به نانوذره اضافه شود انتظار می‌رود که رفتار این مخلوط همانند محلول سورفکتانتی باشد. با این حال، رفتار زاویه تماس مخلوط نانوذره و سورفکتانت متفاوت از رفتار

شدید خطی که در دیگر نمونه‌ها با مقادیر جذب سطحی کم مشاهده شد را ندارد. بنابراین ابتدای عمر فوم توسط هر دو نانوذره و سورفکتانت آزاد کنترل می‌شود.

۵- رفتار فوم‌زایی محلول‌های مولد فوم مشابه رفتار کشش سطحی بود که به دلیل زمان بسیار کوتاه در به تعادل رسیدن کشش سطحی است. در مواردی که کشش سطحی نمونه‌ها کمتر بود، میزان فوم‌زایی آن نیز کم‌تر می‌شد.

۶- تغییر ترشوندگی نانوذره دارای زمان تعادل طولانی مدت بود که به عنوان سازوکار پیشنهادی برای پایداری فوم تثبیت شده با نانوذره در نیمه دوم عمر آن پیشنهاد می‌شود.

علائم و نشانه‌ها

غلظت بحرانی مایسلی:

(CMC) Critical Micelle Concentration

ستیل تری متیل آمونیوم برومید:

(CTAB) Cetyltrimethylammonium Bromide

با افزایش بیشتر غلظت سورفکتانت به $0.06\% \text{ wt}$ ، کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت کاهش می‌یابد و برابر با کشش سطحی محلول سورفکتانتی می‌شود. از آنجا که میزان سورفکتانت در این غلظت بسیار بیشتر از غلظت بحرانی مایسلی است، کاهش اندک سورفکتانت‌ها آزاد تاثیری بر کشش سطحی نخواهد داشت.

۳- در مقادیر کم آب‌گریزی، نانوذره فعال سطحی نمی‌شود و نمودار تحلیل رفتگی فوم رفتار خطی و مشابه رفتار فوم پایدار شده با سورفکتانت تنها را دارد. بنابراین پایداری ابتدای عمر فوم توسط سورفکتانت آزاد و در ادامه با برجسته شدن سازوکارهای پل زنی ذرات، افزایش حداکثر فشار موینگی انعقاد و افزایش گرانیروی توده‌توده مایع با بزرگ شدن توده‌ها و تشکیل گُرک، پایداری توسط نانوذره کنترل می‌شود.

۴- در مقادیر بالای جذب سطحی (نزدیک به CMC) نانوذره با قرار گرفتن در بیشینه آب‌گریزی به عنوان فعال سطحی عمل می‌کند و دیگر افت

مراجع

- [1]. Zhdanov S A, Amiyan A, Surguchev L M, Caстанier L M, Hanssen J E (1996) Application of foam for gas and water shut-off: review of field experience, Presented at the European Petroleum Conference.
- [2]. Wang G (1984) A laboratory study of CO₂ foam properties and displacement mechanism, presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Symposium.
- [3]. Binks B P (2002) Particles as surfactants—similarities and differences, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7, 1: 21–41.
- [4]. Dickson J L, Binks B P, Johnston K P (2004) Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles, Langmuir, 20, 19: 7976–7983.
- [5]. Adkins S S, Gohil D, Dickson J L, Webber S E, Johnston K P (2007) Water-in-carbon dioxide emulsions stabilized with hydrophobic silica particles, Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 48: 6333–6343.
- [6]. Binks B, Lumsdon S (2000) Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, Langmuir, 16, 23: 8622–8631.
- [7]. Schulman J, Leja J (1954) Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces, Emulsions stabilized by solid particles (BaSO₄), Transactions of the Faraday Society, 50: 598–605.
- [8]. Denkov N, Ivanov I, Kralchevsky P, Wasan D (1992) A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles, Journal of Colloid and Interface Science, 150, 2: 589–593.
- [9]. Kaptay G (2006) On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 282: 387–401.
- [10]. Aveyard R, Binks B, Fletcher P, Peck T, Rutherford C (1994) Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles, Advances in Colloid and Interface Science, 48: 93–120.
- [11]. Horozov T S (2008) Foams and foam films stabilised by solid particles, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 13, 3: 134–140.

- [12]. Horozov T S, Aveyard R, Clint J H, Neumann B (2005) Particle zips: vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces, *Langmuir*, 21, 6: 2330–2341.
- [13]. Carn F, Colin A, Pitois O, Vignes-Adler M, Backov R (2009) Foam drainage in the presence of nanoparticle–surfactant mixtures, *Langmuir*, 25, 14: 7847–7856.
- [14]. Yu J, Liu N, Li L, Lee R L (2012) Generation of Nanoparticle-Stabilized Supercritical CO₂ Foams, presented at the Carbon Management Technology Conference.
- [15]. Binks B, Fletcher P (2001) Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and ‘Janus’ particles, *Langmuir*, 17, 16: 4708–4710.
- [16]. Glaser N, Adams D J, Böker A, Krausch G (2006) Janus particles at liquid-liquid interfaces, *Langmuir*, 22, 12: 5227–5229.
- [17]. Yu J, An C, Mo D, Liu N, Lee R L (2012) Foam mobility control for nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foam, presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium.
- [18]. Espinosa D R (2011) Nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foams for potential mobility control applications.
- [19]. Hurtado Y, Franco C A, Riazi M, Cortés F B (2020) Improving the stability of nitrogen foams using silica nanoparticles coated with polyethylene glycol, *Journal of Molecular Liquids*, 300: 112256.
- [20]. Li Z, Liu Z, Li B, Li S, Sun Q, Wang S (2012) Aqueous foams stabilized with particles and surfactants, Presented at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition.
- [21]. Gonzenbach U T, Studart A R, Tervoort E, Gauckler L J (2006) Ultrastable particle-stabilized foams, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 21: 3526–3530.
- [۲۲]. ماه‌پیشانیان ا م، شاهوردی ح ر، سیم‌جوم و زائری م ر (۱۳۹۹) بررسی آزمایشگاهی تأثیر نانو ذره سیلیکا بر تغییر ترشوندگی و ازدیاد برداشت نفت از مخازن کربناته با استفاده از آب کم نمک، پژوهش نفت، ۳۰، ۱۱۵: ۲۰ – ۳.
- [۲۳]. بهمنی پ، ریاحی س، امین‌شهیدی ب و پورنیک م (۱۳۹۷) مدل‌سازی اثر نانوذرات برروی بهینه‌سازی فرآیند انحلال و خود انحرافی اسید در مخازن کربناته و مقایسه آن با اسید معمولی، پژوهش نفت، ۲۸، ۱۰۳: صفحات ۱۷ – ۴.
- [24]. Hunter T N, Wanless E J, Jameson G J, Pugh R J (2009) Non-ionic surfactant interactions with hydrophobic nanoparticles: Impact on foam stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347, 1: 81–89.
- [25]. Cui Z G, Cui Y Z, Cui C F, Chen Z, Binks B (2010) Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of anionic surfactant, *Langmuir*, 26, 15: 12567–12574.
- [26]. Binks B P, Kirkland M, Rodrigues J A (2008) Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle–surfactant mixtures, *Soft Matter*, 4, 12: 2373–2382.
- [27]. R Singh, Mohanty K K (2014) Synergistic stabilization of foams by a mixture of nanoparticles and surfactants, presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium.
- [28]. Yazhgur P, Noskov B A, Liggieri L, Lin S Y, Loglio G, Miller R, Ravera F (2013) Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers, *Soft Matter*, 9, 12: 3305–3314.
- [29]. Arriaga L R, Drenckhan W, Salonen A, Rodrigues J A, Iniguez-Palomares R, Rio E, Langevin D (2012) On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants, *Soft Matter*, 8, 43: 11085–11097.