

بررسی عملکرد هیدروژل طبیعی پایه کربوکسی متیل سلولز در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت

هومن حریقی^۱، مهسا باغبان صالحی^{۲*}، وحید تقی‌خانی^۳

^۱ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

^۳ دانشکده فیزیک و مهندسی، دانشگاه سنت توماس، تگزاس، آمریکا

m.bsalehi@ccerci.ac.ir

چکیده

رویکرد بهینه‌سازی ازدیاد برداشت نفت در دهه اخیر یکی از نیازهای اصلی این صنعت برشمرده شده است. هیدروژل‌ها در این حوزه با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد خود همچون ساختار سه بعدی، خیاط‌دوز و دوستدار محیط‌زیست کاربرد قابل توجهی دارند. با این حال، مطالعات مرتبط با کاربرد هیدروژل‌ها در ازدیاد برداشت نفت همچنان محدود است. در این مقاله، هیدروژل از پیش تشکیل شده‌ی پایدار و اقتصادی بر پایه کربوکسی متیل سلولز به منظور ازدیاد برداشت نفت طراحی و ساخته شده است. به منظور شناسایی ساختاری و بررسی عملکرد PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز از آزمون‌های FTIR، آنالیز توزین حرارتی، تورم، رئولوژی، تعیین زاویه تماس و در نهایت سیلابزنی در مقیاس میکرو استفاده شد. نتایج آزمون FTIR ساختار شیمیایی و پلیمریزاسیون موفق در تشکیل PPG را تایید کرد. بر اساس آزمون TGA نمونه سنتز شده تا دمای ۱۲۰°C دارای پایداری حرارتی قابل قبولی است. قابلیت تورم و جذب آب با حفظ ساختار هیدروژل بیش از ۱۵ برابر وزن خشک اولیه در محیط آب‌نمک و دمای ۹۰°C تعیین شد. شایان ذکر است که نمونه ساخته شده قابلیت حفظ و بازیابی ساختار خود را تا کرنش ۷۰٪ دارد. PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز قابلیت کاهش ۴۷.۸۸ درصدی زاویه تماس و تغییر ترشوندگی از نفت‌دوست به آب‌دوست سنگ مخزن را دارد. در نهایت افزایش ۲۴ درصدی تولید نفت با سیلابزنی در یک میکرومدل شیشه‌ای نسبت به تزریق مرحله دوم با مکانیزم‌های بهبود بازدهی جارویی، کاهش نسبت تحرک و بهبود ترشوندگی سطح حاصل عملکرد هیدروژل حاصل شد. این در حالی است که تزریق پلیمر در شرایط مشابه تنها به افزایش ۱۵ درصدی تولید نفت منجر شد. نتایج حاکی از پتانسیل بالای PPG بر پایه کربوکسی متیل سلولز در بهبود تولید نفت در شرایط سخت مخزن بوده و اهمیت تحقیقات گسترده‌تر برای بررسی هیدروژل‌ها بر پایه پلیمرهای طبیعی و بهینه‌سازی آن‌ها را بیش از پیش نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: هیدروژل پایدار، PPG، ازدیاد برداشت نفت، بازدهی جارویی، سیلابزنی میکرومدل، رئولوژی

Investigating the Performance of Carboxymethyl Cellulose-based Hydrogel in Chemical Enhanced Oil Recovery

Abstract

The petroleum industry has been focusing on optimizing enhanced oil recovery (EOR) techniques in recent years. Hydrogels have the potential to be used in various sectors of the oil industry due to their unique three-dimensional network structure and environmentally friendly characteristics. However, the application of hydrogels in EOR processes is still limited. This paper introduces a new method of utilizing stable and cost-effective preformed particle hydrogels (PPGs) based on carboxymethyl cellulose for enhanced oil recovery while keeping environmental considerations in mind. The research team conducted various tests such as FTIR analysis, thermal gravimetric analysis (TGA), swelling tests, rheological analysis, contact angle measurement, and micromodel flooding experiments to identify the structural characteristics and performance evaluation of carboxymethyl cellulose-based PPGs. The results of the FTIR analysis confirmed that the chemical structure and polymerization of PPGs were successful. Furthermore, the synthesized samples showed acceptable thermal stability up to 120°C, as indicated by the TGA analysis. The hydrogels demonstrated remarkable swelling and water absorption capacity while retaining their structural integrity. They significantly reduced the mobility ratio, increasing in weight by over 15 times in brine environments at 90°C. The carboxymethyl cellulose-based PPGs also changed the wettability of reservoir rocks from oil-wet to water-wet by reducing the contact angle by 47.88 degrees. Micromodel flooding experiments showed that these hydrogels resulted in a 24% increase in oil production compared to secondary injection, attributed to improved displacement efficiency, reduced mobility ratio, and enhanced surface wettability. On the other hand, polymer injection only resulted in a 15% increase in oil production under similar conditions. The research indicates that these materials have significant potential for enhancing oil recovery under challenging reservoir conditions with high temperature and salinity. Further extensive research on sustainable hydrogels and optimization of their compositions is necessary.

Keywords: Sustainable Hydrogel, PPG, Enhanced Oil Recovery, Sweep Efficiency, Micromodel Flooding, Rheology,

مقدمه

در سال‌های اخیر اکثر میادین دنیا بر اثر تولید به نیمه دوم تولید خود رسیده و بالغ^۱ شده‌اند. در نتیجه تولید از آن‌ها بر اساس فشار طبیعی مخزن امکان‌پذیر نیست. به همین منظور اتخاذ شیوه‌هایی برای فشارافزایی و بازیافت نفت محبوس در فضای متخلخل مخزن بسیار پراهمیت شده است [۱]. مخازن کشور ایران نیز از این موضوع مستثنی نبوده و نیاز به ایجاد یک برنامه راهبردی جامع با توجه به تقاضای داخلی و اتکای اقتصاد کشور به صنعت نفت و گاز برای توسعه روش‌هایی اقتصادی با امکان‌سنجی فنی و همچنین با رویکرد محیط‌زیستی برای ازدیاد برداشت نفت^۲ در آینده نزدیک وجود دارد؛ چرا که تامین نیازهای داخلی و از سوی دیگر حفظ منابع ملی از مهم‌ترین وظایف این صنعت به شمار می‌آید [۲].

پلیمرها^۳ یکی از شاخه‌های اصلی ازدیاد برداشت شیمیایی نفت^۴ با کاربردهای صنعتی بزرگ مقیاس هستند [۳]. در دهه ۶۰ میلادی پلیمرهای مبتنی بر پلی‌اکریل‌آمید^۵ بدین منظور معرفی و مورد استفاده قرار گرفتند؛ مکانیزم اصلی این مواد افزایش گرانیوی سیال تزریقی بود؛ اما ضعف عملکرد آن‌ها در شرایط سخت مخزن یعنی دما و شوری بالا بزرگ‌ترین مانع کاربرد گسترده این مواد در صنعت به شمار می‌آید [۴]. در واقع این مواد از استحکام مکانیکی و حرارتی لازم برای تزریق به مخزن محروم بوده و در دماهای بالا تجزیه و خواص خود را از دست خواهند داد. با تحقیقات گسترده بر روی پلیمرها در طی این سال‌ها پیشرفت‌های قابل‌ملاحظه‌ای در خصوص رفع محدودیت‌های فوق‌الذکر صورت گرفته است [۵]. الاسدی و همکاران^۶ پلیمر PVP که با نانوذرات آلومینیوم تقویت‌شده بود و با هم‌افزایی سورفکتانت‌ها^۷ در سیلابزنی به مغزه^۸ ماسه‌سنگی افزایش ۱۱.۹۶ درصدی تولید نفت را در مرحله سوم تولید داشت، معرفی کردند. در این مقالات پلیمر تزریقی به عنوان یک ماده ثانویه برای تقویت ازدیاد برداشت نفت استفاده شده است. شایان توجه است که تعدد مواد تزریقی به مخزن نیز افزایش هزینه‌های تحمیلی بر فرایند تولید را به دنبال خواهد داشت. بنابراین استفاده از یک ماده واحد با تزریق‌پذیری ساده ضمن عملکرد مطلوب در بازیافت نفت می‌تواند مورد انتظارترین راهکار برای ازدیاد برداشت نفت به شمار آید [۶].

تغییر ترشوندگی نیز یکی دیگر از مکانیزم‌های اصلی حاکم بر ازدیاد برداشت شیمیایی نفت بالاخص با استفاده از سورفکتانت‌ها به شمار می‌آید [۷]. با توجه به بهبود بازدهی جاروبی به عنوان مهم‌ترین شاخصه استفاده از پلیمرها، مقالات محدودی به اثرگذاری آن‌ها در تغییر ترشوندگی پرداخته‌اند؛ اما مطابق با جدیدترین تحقیقات منتشر شده برخی از پلیمرها توانایی بهبود خواص سنگ مخزن به جهت تسهیل تولید را دارا هستند. لی و همکاران^۹ با استفاده محلول ۷۰۰ mg/L پلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفون^{۱۰} بهبود یافته، کاهش زاویه تماس ۲۲.۲ درجه‌ای در دمای اتاق و ۱۴.۶ درجه‌ای در دمای مخزن را مشاهده کردند. [۸].

¹ Mature fields

² Enhanced Oil Recovery (EOR)

³ Polymers

⁴ Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR)

⁵ Polyacrylamide (PAM)

⁶ Al-Asadi et al.

⁷ Surfactants

⁸ Core Flooding

⁹ Li et al.

¹⁰ Sulfonated Polyacrylamide Polymer (SPAM)

به جهت رفع این مشکلات و بهبود مکانیزم‌ها نسل جدیدی از پلیمرها یعنی ژل‌های پلیمری^۱ مطرح شدند که در واقع بصورت شبکه‌ای سه‌بعدی از پلیمرها با اتصال‌دهنده‌های عرضی^۲ تعریف می‌شود. سهم بزرگی از تحقیقات و مقالات کاربرد ژل‌های پلیمری در بهره‌برداری نفت به کنترل انطباق و کاهش سهم آب تولیدی پرداخته شده است [۹]. واضح است که تولید حجم بالای آب در مقایسه با سهم تولیدی نفت مقرون‌به‌صرفه نبوده و به همین علت نیاز است تا میزان تولید آب ناخواسته کاسته و به میزان نفت تولیدی افزوده شود. سامانه‌های ژل پلیمری به عنوان یک راهکار عملیاتی با مکانیزم کاهش نامتجانس تراوایی^۳ توانایی بستن مسیر حرکت آب از لایه‌های پرتراوا را داشته و ضمن کاهش تراوایی نسبی^۴ آب تغییری در تراوایی نسبی نفت ایجاد نمی‌کنند [۱۰]، [۱۱].

ساختار خیاط‌دوز^۵ ژل‌های پلیمری باعث شده تا بتوان با استفاده از ترکیبات مختلف، خواص این مواد را برای کاربردهای مختلفی بهینه کرد. از این رو ترکیبات خاصی از این مواد نیز در ازدیاد برداشت نفت مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. ژل‌های درجا^۶ و ژل‌های ازپیش‌ساخته‌شده^۷ دو نوع از انواع ژل‌های پلیمری هستند که در بهره‌برداری نفت مورد توجه و مطالعه قرار گرفته‌اند. ژل‌های درجا مخلوطی از کopolymerها و اتصال‌دهنده‌های عرضی هستند که در قالب ژلانت^۸ به مخزن تزریق شده و در دمای مخزن بر اثر واکنش‌های شیمیایی ژل پلیمر را تشکیل می‌دهند [۱۳]. در مقابل PPGها محصولات پودری هستند که از طریق فرایند پلیمریزاسیون یک یا چند پلیمر، اتصال‌دهنده عرضی و آغازگر واکنش بر روی سطح و پیش از تزریق به مخزن تشکیل می‌شوند. در مقام مقایسه، PPGs از معایب ژل‌های درجا مانند زمان ژل شدن، ضعف استحکام در برابر آب سازندی، تغییر شکل ناخواسته ژل به دلیل وجود تنش‌های برشی و تغییر ترکیبات ژل ناشی از تماس با مواد معدنی و سیالات مخزن مبرا هستند [۱۴]، [۱۵]. امکان افزایش و بهبود استحکام ساختاری و پایداری حرارتی PPGها با افزودن ترکیب نانوذرات در ساختار نیز موضوعی است که کاربرد این مواد در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت را تسهیل و ریسک عملیاتی را کاهش می‌دهد. باغبان صالحی و همکاران با استفاده از نانوذرات سلیس در ژل CO[AM/AMPS]/PEI نه تنها استحکام ساختاری را افزایش دادند؛ بلکه خواص ویسکوالاستیک به‌مراتب مطلوب‌تری را گزارش کردند. همچنین نمونه مذکور در سیلابزنی به میکرومدل بیش از ۸۰ درصد از نفت درجا^۹ را تولید کرده است [۹]. PPGها پس از غوطه‌ور شدن در آب مقطر یا آب‌نمک توانایی جذب آب و محلول‌های آبی در ساختمان سه‌بعدی خود را داشته و می‌توانند چندین برابر حجم اولیه خود متورم شوند [۱۶]. یکی دیگر از مزایای PPGs قابلیت تزریق آن‌ها همراه با آب سازندی به درون چاه و مخزن است؛ آب با ذرات ژل به دلیل گرانی کم به‌خوبی تزریق شده و به لایه‌های متخلخل مخزن نفوذ می‌کند [۱۷]. بایستی توجه داشت که در حین تزریق، گرادیان فشار باعث تغییر شکل ذرات ژل و حرکت آنها در محیط متخلخل می‌شود. بنابراین، حفظ خواص ویسکوالاستیک این ذرات در حالت متورم همراه با استحکام ساختاری

¹ Gel Polymer

² Crosslinker

³ Disproportional Permeability Reduction (DPR)

⁴ Relative Permeability

⁵ Tailor-made

⁶ In-situ gels

⁷ preformed particle gels (PPG)

⁸ Gelant

⁹ Original Oil in Place (OOIP)

و پایداری حرارتی، موفقیت عملکرد هیدروژل را در شرایط مخزن تضمین می‌کند. به همین دلیل است که مطالعات زیادی بر روی تولید PPGs با هدف افزایش استحکام ساختاری، بهبود رفتار رئولوژیکی و پایداری حرارتی این مواد و همچنین بهبود قابلیت تزریق با آب نمک انجام شده است [۱۸]. ژو و همکاران^۱ از پلیمرهای اکریل آمید^۲ به منظور بهبود خواص آب‌دوستی و همچنین ۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید^۳ برای بهبود مقاومت حرارتی استفاده کرده‌اند. مونومرهای AMPS در ساختار پلیمری آن می‌توانند گروه‌های عاملی آمید را در برابر هیدرولیز تحت شرایط گرمایی بالا صیانت کنند. پایداری حرارتی هیدروژل نیز در بسیاری از مقالات تحقیقاتی ارزیابی شده است؛ اما توجه به این نکته مهم است که اگر افزایش استحکام ساختاری و پایداری حرارتی با حفظ خواص ویسکوالاستیک سوسپانسیون حاوی ذرات PPG صورت پذیرد، این سه در کنار هم موفقیت عملکرد PPG را در مخازن با دمای بالا را تضمین می‌کند [۱۹] و [۲۰].

هیدروژل‌ها را می‌توان بر اساس منبع پلیمری ساختار خود به دو شاخه مصنوعی و طبیعی دسته‌بندی کرد. هیدروژل‌های طبیعی در مقایسه با هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای مصنوعی غیرسمی و ایمن‌تر هستند. در حقیقت هیدروژل‌های پایدار ساخته شده از پلیمرهای طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند که منجر به توسعه پایدار آنها شده است [۲۱]. تلاش‌های زیادی برای تولید هیدروژل‌های پایدار تجزیه‌پذیر صورت گرفته است. معایبی همچون ناهمگونی مواد و خلوص مواد طبیعی، استحکام ساختاری ضعیف نسبت به پلیمرهای غیرطبیعی و پایداری حرارتی مانعی برای استفاده گسترده از این نوع هیدروژل‌ها بوده است که با استفاده از روش‌های ساخت مهندسی شده و ترکیب آنها با روش‌های سنتی تا حدود زیادی بر این مشکلات غلبه شده است [۲۲]. کربوکسی متیل سلولز^۴ یکی از انواع پلیمرهای طبیعی پرکاربرد مورد مصرف در مقیاس صنعتی و غذایی است. این ماده یک پلیمر آنیونی محلول در آب از سلولز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، مشتق شده است. ساختار مولکولی CMC از واحدهای گلوکز تشکیل شده که توسط پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل و یک زنجیره سلولزی خطی را تشکیل می‌دهند [۲۳]. مهم‌ترین برتری این ماده نسبت به سلولز اولیه، ویژگی آب‌دوستی آن است. از سوی دیگر ساختار شیمیایی و مولکولی CMC خواص منحصر به فردی مانند تثبیت‌کنندگی، افزایش گرانی و توانایی جذب و نگهداری مقادیر زیادی آب در ساختار هیدروژل را به آن بخشیده است [۲۴].

هدف از این مقاله، برجسته‌کردن کاربردهای کربوکسی متیل سلولز در فرایند EOR و بطور کلی کنترل همزمان است. CMC به دلیل چند کارکردی، سنتز آسان و ارزان، فراوانی، سازگاری زیست محیطی، ویژگی‌های سطحی متمایز و بسیاری از جنبه‌های متفاوت دیگر، اکنون به طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنعت نفت و گاز، داروسازی، مواد غذایی استفاده می‌شود. علاوه بر آن به عنوان یکی از اصلی‌ترین افزودنی‌های سیال حفاری در صنعت نفت نیز به شمار می‌رود که همین امر دسترسی به این ماده را در مقیاس عملیاتی تسهیل می‌کند [۲۵]. علیرغم کاربردهای گسترده CMC در بسیاری از زمینه‌ها، مطالعات بسیار کمی نقش آن را در عملیات ازدیاد برداشت نفت و گاز گزارش کرده است. در نتیجه در این مقاله نقش CMC در طراحی هیدروژل با هدف ازدیاد برداشت نفت بررسی خواهد شد. در سنتز هیدروژل، از کوپلیمرهای AM و AMPS در کنار CMC به عنوان پایه‌ی اصلی ساختار استفاده شده است. بر اساس مکانیزم عملکرد ذرات از پیش تشکیل

¹ Zhu et al.

² Acrylamide (AM)

³ 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS)

⁴ Carboxymethylcellulose (CMC)

شده‌ی هیدروژل طراحی شده و پیش‌بینی عملکرد آن در ازدیاد برداشت نفت و مواجهه با شرایط مخزن، رفتار تورمی، استحکام ساختاری، پایداری حرارتی و خاصیت ویسکوالاستیسیته هیدروژل‌ها با تاکید بر مطالعات مکانیزم‌های نمونه هیدروژل در ازدیاد برداشت نفت، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت توانایی تغییر ترشوندگی نمونه PPG بر پایه‌ی کربوکسی متیل سلولز در مغزه‌های کربناته بررسی و عملکرد آن در افزایش راندمان جارویی در مقایسه با پلیمر اکریل امید از طریق آزمون سیلابزنی میکرومدل ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

برای تهیه هیدروژل، پلیمر کربوکسی متیل سلولز (CMC) با خلوص ۹۵ درصد از PDH، اکریل‌آمید (AM) با خلوص ۹۹ درصد و حلالیت ۲.۵ g در ۱۰ mL شرکت مرک^۱ و ۲-اکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) با خلوص ۹۸ درصد از شرکت فیشر^۲ خریداری شد. متیلن بیس اکریل‌امید (MBA) نیز با خلوص ۹۷ درصد از شرکت مرک و آمونیوم پرسولفات (APS) از شرکت اکسیر تهیه شده است. اطلاعات تکمیلی این مواد در جدول ۱ ذکر شده است. قابل توجه است که مطابق اطلاعات جدول ۲ از نفت یکی از میادین جنوب کشور برای پیشبرد آزمایش‌ها استفاده شده است.

جدول ۱ اطلاعات مواد تشکیل‌دهنده PPG

جرم مولکولی	نقش	نام اختصاری	نام ماده
۲۶۳.۲۰	کومونومر	CMC	کربوکسی متیل سلولز
۷۱.۰۷	کومونومر	AM	اکریل‌آمید
۲۰۷.۲۴	کومونومر	AMPS	۲-اکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید
۱۵۴.۱۷	اتصال‌دهنده عرضی	MBA	متیلن بیس اکریل‌امید
۲۲۸.۱۸	آغازگر واکنش	APS	آمونیوم پرسولفات

جدول ۲ اطلاعات نفت خام

وزن مخصوص	ویسکوزیته در دمای ۸۰°F (cp)	چگالی (lb/ft ³)	درجه API
۰.۸۵	۹.۲	۵۳.۱	۳۴.۸

آماده‌سازی هیدروژل

در ابتدا محلول‌های هموزن از کوپلیمرهای CMC، AM و AMPS با نسبت‌های وزنی به ترتیب ۱، ۵ و ۲.۵ تهیه شد. این مواد درون حمام آب در دمای ۵۰°C در فواصل زمانی ۲ دقیقه به ظرف واکنش افزوده شد. سپس ۰.۰۵ g از محلول اتصال‌دهنده عرضی MBA اضافه و دما به ۶۰°C بصورت تدریجی افزایش داده شد. در نهایت با ایجاد جریان ثابت نیتروژن برای حذف اکسیژن از محیط و با افزودن محلول آغازگر APS، فرایند پلیمریزاسیون آغاز و هیدروژل تشکیل شد. به منظور تکمیل فرایند پلیمریزاسیون هیدروژل به مدت ۲۴ ساعت در حال استراحت با هدف طی شدن زمان آسایش نگهداری و

¹ Merck Company

² Fisher Scientific

پس از آن باهدف خروج پلیمرهای واکنش نداده، با استون و آب شسته شد. در انتها هیدروژل به قطعات کوچک بریده شده و در فریز درایر کاملاً خشک و نهایتاً به ابعاد میکرون پودر شد.

مطالعات ساختارشناسی و پایداری حرارتی

به منظور ارزیابی تشکیل ساختار هیدروژل، آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ به کمک دستگاه Nicolet 470 در محدوده شمارش 1/s ۴۵۰ تا ۴۰۰۰ انجام شد. از سوی دیگر با توجه به دمای بالای مخازن و لزوم اطمینان از پایداری حرارتی هیدروژل نسبت به افزایش دما آزمون آنالیز توزین حرارتی^۲ تحت اتمسفر نیتروژن توسط دستگاه Netzsch 209 F1 با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C/min انجام شد.

تعیین نسبت تورم تعادلی

نسبت تورم تعادلی^۳ نمایانگر حداکثر میزان جذب آب در ساختار شبکه‌ای هیدروژل است. شیوه انجام این آزمون مطابق معادله (۱) بر اساس محاسبه اختلاف وزن هیدروژل قبل و پس از جذب آب است. برای این کار قطعه‌های کوچک هیدروژل در فیلتر کاغذی با مش ۵۰ میکرون به وسیله دستگاه دوخت محبوس شده و در محیط آبی قرار می‌گیرد. پارامترهای نوع محیط آبی و دما نیز در این آزمون قابل تغییر هستند. در این مقاله نمونه هیدروژل یک بار در آب مقطر و بار دیگر در آب‌نمک ۱۰ درصد وزنی تحت دمای محیط و دمای ۹۰°C طی مدت زمان ۲۰ روز تا رسیدن به تورم تعادلی مورد ارزیابی قرار گرفت.

$$ESR = \frac{m_s - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا، m_0 وزن نمونه هیدروژل پیش از تورم و m_s وزن نمونه هیدروژل پس از تورم است [۲۶].

مطالعه خواص رئولوژیکی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شبکه‌ی سه‌بعدی هیدروژل‌ها تعیین پارامتر میزان تغییر شکل بدون آسیب رساندن به ساختار شبکه‌ای است. در واقع با توجه به محیط متخلخل و فشار بالای مخزن، تنش بالایی در حین تزریق و عبور از این فضا وجود دارد؛ لذا هیدروژل تزریقی بایستی دارای استحکام ساختاری بالا بوده و خاصیت ویسکوالاستیک خود در دما و فشار بالای مخزن را حفظ کند. رفتار خطی و بدون تغییر شکل دائمی ماده در برابر تنش وارده با شاخصه‌ای به نام ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی^۴ تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که در این محدوده PPGها هم دارای جزء ویسکوز و هم دارای جز الاستیک هستند. به عبارتی هم دارای خاصیت تلف کردن انرژی و هم خاصیت ذخیره کردن انرژی هستند. بنابراین برای بررسی خواص ویسکوالاستیک و ناحیه LVR نمونه از آزمون جاروب کرنش استفاده شده است. نمونه هیدروژل در این آزمون تحت کرنش‌های ۰.۱ تا ۱۰۰۰ درصد با فرکانس ۱ هرتز و دمای ۹۰°C تحت آزمون قرار گرفت. شرایط مخزن با

¹ Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

² Thermogravimetric analysis (TGA)

³ Equilibrium Swelling Ratio

⁴ Linear Viscoelastic Region (LVR)

انتخاب ژئومتری هندسه صفحات موازی با قطر ۲۵ میلی‌متر و شکاف ۳ میلی‌متر توسط رئومتر MCR501 شرکت Anton Parr بر نمونه PPGs اعمال شد.

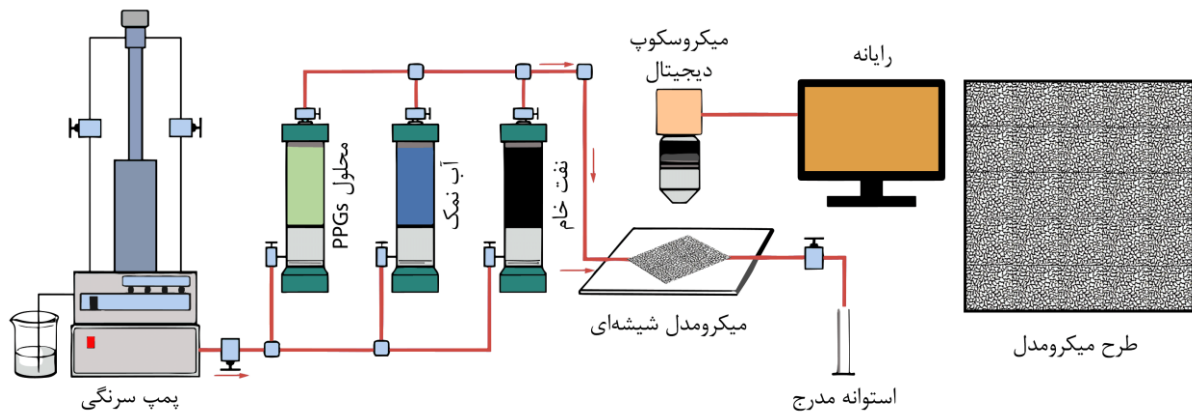
مطالعه تغییر ترشوندگی

برای تعیین عملکرد PPG‌های سنتز شده در تغییر خواص تغییر ترشوندگی سنگ مخزن، از یک مغزه کربناته با تخلخل ۳۷٪ و تراوی ۲۳۳ میلی داری (با توجه به وجود شکاف) برگرفته از یکی از میدین نفتی جنوب ایران استفاده شد. مغزه در ابتدا به مقاطعی کوچکی در حدود ۵ میلی‌متر برش داده شده و به مدت ۷ روز تحت دمای بالا در نفت غوطه‌ور شد تا سطح آن کاملاً نفت دوست شود. زاویه تماس مغزه نفت‌اندود به کمک دستگاه Datsphysics OCA 20 یک بار با آب‌نمک اندازه‌گیری شد و سپس زاویه تماس مغزه که توسط هیدروژل سنتز شده ایج^۱ شده بود، محاسبه و نسبت به حالت پیشین مقایسه شد.

سیلابزنی به میکرومدل شیشه‌ای

از آزمون سیلابزنی میکرومدل شیشه‌ای به عنوان آزمونی جامع برای تعیین عملکرد نمونه سنتز شده و مقایسه آن با توانمندی تزریق آب و پلیمر در ازدیاد برداشت نفت استفاده شد. در این روش علاوه بر تعیین نرخ بازیابی نفت بصورت کمی، رفتار حرکت سیالات در یک فضای متخلخل و توانمندی آن در جاروب نفت نیز بصورت کیفی قابل ارزیابی است. در این آزمون از یک میکرومدل با تخلخل ۳۴ درصد و حجم فضای خالی حفرات ۰.۴۷ cc استفاده شد. مطابق شکل ۱ سیلابزنی مواد شیمیایی از طریق پمپ سرنگی به میکرومدل شیشه‌ای انجام و به کمک میکروسکوپ دیجیتالی Dino Lite تصویر حرکت سیال در فواصل زمانی مشخص ثبت شده است. به جهت بررسی کارایی هیدروژل‌ها در بهبود بازیافت نفت، در ابتدا تزریق آب‌نمک به عنوان دومین مرحله از تولید صورت گرفت و سپس از محلول ۰.۵ درصد وزنی PPG در آب شور با دبی ۰.۵ cc/h تزریق شد. همچنین برای مقایسه بهتر محلول ۰.۵ درصد وزنی پلیمر نیز در مرحله ثالثیه تولید، با دبی مشابه تزریق شد. قابل توجه است که پیش از هر تزریق میکرومدل ابتدا با تولوئن، استون و آب کاملاً شسته شد. لازم به ذکر است که به منظور ایجاد شرایط سنگ نفت دوست (در آزمون ترشوندگی) و به تبع انجام آزمون در میکرومدل نفت دوست، میکرومدل طراحی شده به مدت ۲ روز در حالت اشباع از نفت در آون با دمای ۸۰°C قرار داده شد.

¹ Fluid Aging



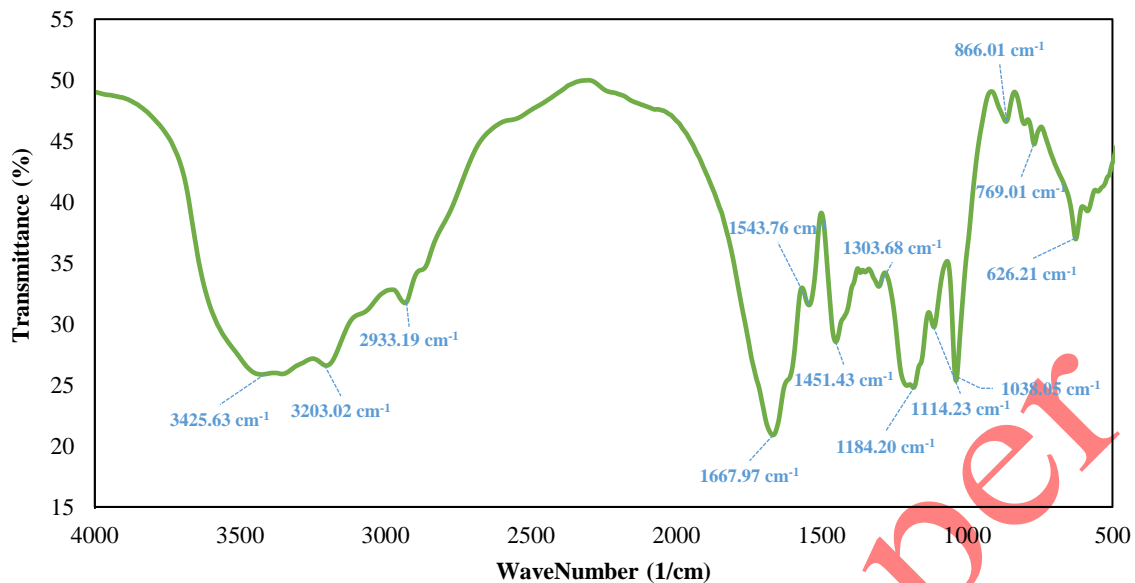
شکل ۱ شماتیک ستاپ تزریق محلول‌های هیدروژل به میکرومدل شیشه‌ای

نتایج و بحث

بررسی آزمون ساختارشناسی

برای بررسی ساختار PPG از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریبه مادون قرمز (FTIR) نمونه PPG استفاده شد. مطابق شکل ۲ ارتعاشات کششی^۱ که در پیک‌های نمودار مشخص شده است می‌توانند تعیین‌کننده گروه‌های مختلف عاملی و برهمکنش‌های مولکولی باشند. عدد موج 626.21 cm^{-1} مربوط به پیوند $=C-H$ در اتصال‌دهنده عرضی MBA است. در ادامه نمودار پیک 769.01 و 866.01 cm^{-1} مشخص شده که مختص ارتعاشات کششی C-H با گروه‌های هیدروکربنی آلیفاتیک و همچنین مختص ارتعاشات کششی N-H در پلیمر اکریل امید و اتصال‌دهنده عرضی است [۲۷]. نوار جذب 1038.05 و 1303.68 cm^{-1} با پیوند C-N نشانگر حضور گروه‌های آمید و آمین بوده و دو پیک 1114.23 و 1184.20 cm^{-1} با پیوند C-O نشانگر حضور گروه‌های الکل و یا اتر هستند [۲۸]، [۲۹]. عدد موج 1451.43 cm^{-1} با ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک مرتبط بوده و همچنین می‌تواند نشان‌دهنده پیوند C-C در ارتباط با پلیمریزاسیون کومونومرهای مختلف AM، AMPS و CMC باشد [۲۷]. نوار جذب 1543.76 cm^{-1} نیز می‌تواند با پیوند $C=C$ در ارتباط باشد. در واقع این پیک در AM و AMPS نسبت به هیدروژل سنتز شده از شدت پایین‌تری برخوردار است و می‌تواند تاییدی بر واکنش مواد باشد. باعث عدد موج 1667.97 cm^{-1} در محدوده پیوندهای $C=O$ نشانگر حضور گروه‌های کربونیل است [۳۰]. پیک 2933.18 cm^{-1} نیز به پیوندهای $=C-H$ و گروه‌های هیدروکربنی آلیفاتیک اشاره دارد [۲۷]. نوار جذب 3203.02 cm^{-1} احتمالاً در ارتباط با پیوند N-H بوده و نشانگر حضور گروه‌های آمید و یا آمین است [۲۸]. پیک انتهایی 3425.63 cm^{-1} نیز با پیوندهای O-H ناشی از وجود آب یا الکل در سیستم است [۳۱]. بنابراین پیوندهای اصلی ترکیبات تشکیل‌دهنده نمونه هیدروژل به طور کامل در نمودار مشخص شده و تشکیل ساختار هیدروژل تایید شده است.

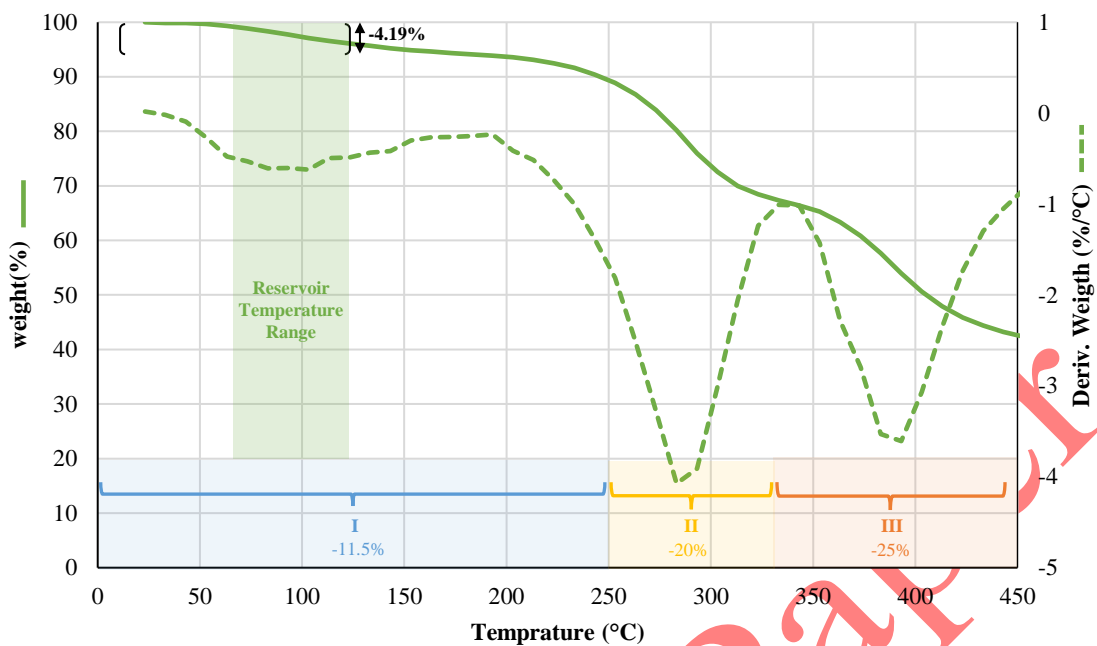
¹ Stretching vibration



شکل ۲ نمودار طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز نمونه هیدروژل

بررسی آزمون پایداری حرارتی

این آزمون برای بررسی پایداری حرارتی PPG در شرایط دما بالای مخازن انجام شد. مطابق شکل ۳ به طور کلی تخریب ساختار هیدروژل در سه مرحله اصلی اتفاق افتاده است. در مرحله اول تا محدوده دمایی 250°C با تخریب گروه‌های هیدروکسید و همچنین گروه‌های اسید سولفونیک کاهش وزن تا ۱۶ درصد رخ داده است. در مرحله دوم کاهش ۲۰ درصدی وزن به تخریب گروه‌های امید نسبت داده شده است. در انتها در مرحله سوم تخریب نیز تا دمای 450°C حدود ۲۵ درصد از ماده از بین رفته است. در این مرحله در واقع ساختار اصلی هیدروژل یعنی گروه‌های کربوکسیل و زنجیره‌های پلیمری ستون فقرات آن تجزیه شده است. قابل ذکر است که نقاط عطف در نمودار مشتق (DTG) نیز کاملاً این تخریب ساختاری را تایید می‌کنند. به طور کلی این کاهش وزن مرحله‌ای نمونه هیدروژل نشان از پلیمریزاسیون صحیح ماده است. از سوی دیگر با توجه به دمای مخازن که به طور میانگین در محدوده دمایی 60°C تا 120°C قرار دارد؛ نمونه PPG سنتز شده در این محدوده‌ی دمایی افت وزن قابل توجهی نداشته است (در حدود ۴.۲ درصد). شایان ذکر است که بخشی از این کاهش وزن ناشی از وجود آب در ساختار شبکه‌ای هیدروژل است. لذا ساختار PPG سنتز شده پتانسیل لازم برای عملیات میدانی مخازن دما بالا را از دیدگاه حفظ ساختار دارد.

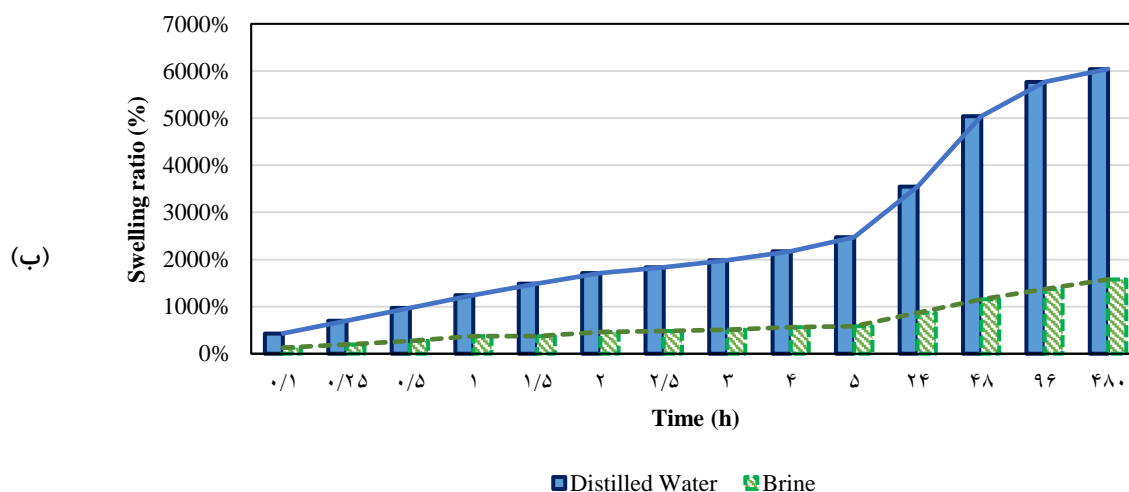
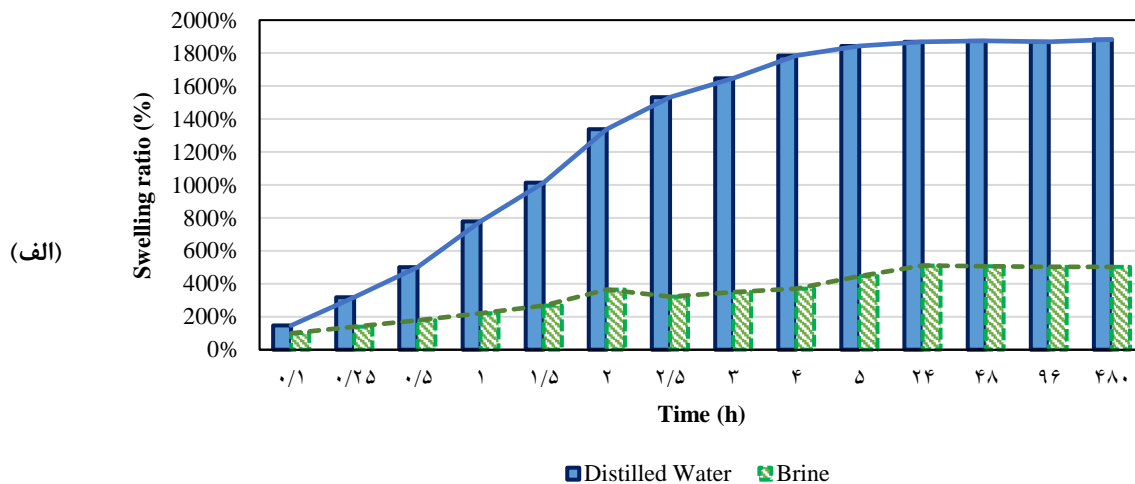


شکل ۳ پایداری حرارتی نمونه PPG سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز

بررسی آزمون نسبت تورم تعادلی

به منظور بررسی دو پارامتر دما و شوری در تورم تعادلی نمونه PPG سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز، آزمون تورم در دو محیط آب مقطر و آب نمک و همچنین تحت دو دمای 25°C و 90°C انجام شد. مطابق شکل ۴ (الف) میزان تورم تعادلی نمونه PPG در دمای محیط (25°C) در طول مدت ۲۰ روز اندازه گیری شد. تورم تعادلی در هر دو محیط آب نمک و آب مقطر تقریباً بعد از ۲۴ ساعت ثابت و به تعادل رسید. مشخص است که نمونه PPG در آب مقطر ۳.۶ برابر بیشتر از محیط آب نمک تورم کرده است. در واقع زمانی که نمونه PPG در محیط آبی قرار داده می شود، آب در ساختار شبکه‌ای و سه بعدی آن نفوذ کرده و به دنبال آن نمونه متورم شده است. این تورم بر اساس سه فاکتور فشار اسمزی، رقت پلیمر و ساختمان شبکه‌ای اتصال دهنده عرضی قابل ارزیابی است. فشار اسمزی بر اساس اختلاف غلظت یون در ساختار و محیط تورم هیدروژل عامل کنترل کننده میزان تورم تعادلی است از طرفی رقیق شدن پلیمرها و افزایش اتصال دهنده عرضی با تاثیر متقابل به ترتیب باعث افزایش و کاهش آنترپی سیستم می شوند و به طور مستقیم بر میزان انبساط و افزایش حجم هیدروژل تاثیر می گذارند. در حقیقت با حضور نمک در محیط آبی اختلاف فشار اسمزی کاهش یافته و در نهایت میزان تورم کاهش می یابد. به همین علت است که ذرات هیدروژل در محیط آب مقطر ۱۸ برابر متورم شده و در محیط آب نمک تنها ۵ برابر افزایش حجم داشته اند. این پدیده در شکل ۴ (ب) برای دمای 90°C نیز تایید شده است. تورم تعادلی در محیط آب مقطر بیش از ۳ برابر محیط آب نمک است. نکته قابل توجه تورم قابل توجه هیدروژل در دمای بالا است؛ به طوریکه در محیط آب مقطر تورم ۶۰ برابری و در محیط آب نمک تورم ۱۵ برابری ایجاد شده است. مادامی که دما افزایش می یابد، برهمکنش مولکول‌های آب با شبکه درهم تنیده هیدروژل تغییر کرده و بر اثر تضعیف پیوندهای هیدروژنی و از هم گسیختگی برخی زنجیره‌های پلیمری تورم بیشتر حاصل می شود. بنابراین نتایج حاصل از تورم نشان دهنده قابلیت تورم

نمونه هیدروژل در شرایط سخت مخزن بوده و کارایی آن برای افزایش گرانروی سیال تزریقی را پس از جایگزینی در مخزن تایید می‌کند.



شکل ۴ نسبت رفتار تورمی نمونه PPG در آب مقطر و آب‌نمک (الف) در دمای ۲۵°C (ب) در دمای ۹۰°C

رفتار رئولوژی PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلوز

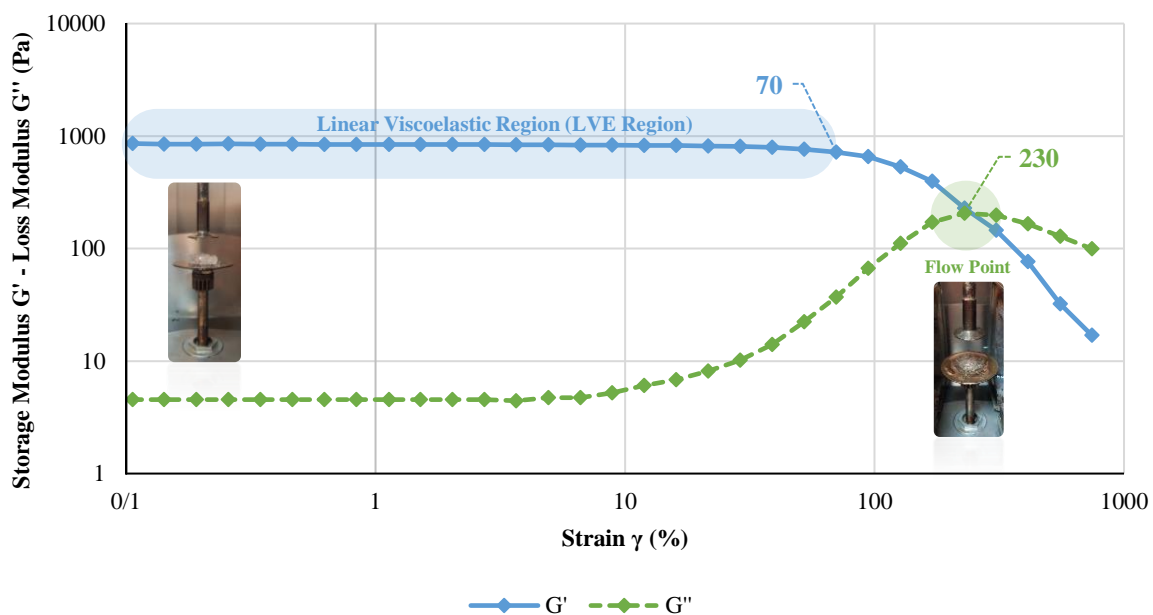
در آزمون جاروب کرنش خواص ویسکوالاستیک PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلوز در فرکانس ثابت ۱ هرتز و در محدوده کرنش ۰.۱ تا ۱۰۰۰ بررسی شد. مطابق شکل ۵ مدول‌های الاستیک^۱ نمونه هیدروژل تا کرنش ۷۰ درصد ثابت بوده و در ناحیه ویسکوالاستیک خطی قرار گرفته است. در این محدوده PPGs رفتار solid-like داشته و در طول کرنش همواره $G' > G''$ است. در واقع در صورتی که تنش وارده منجر به افزایش طول تا ۷۰ درصد طول اولیه باشد، هیچ‌گونه تغییر غیرقابل برگشتی در نمونه اتفاق نمی‌افتد. بنابراین استحکام ساختاری نمونه PPG تایید می‌شود. با افزایش کرنش تا ۲۳۰ درصد دو

^۱ Storage Modulus (G')

مدول الاستیک و ویسکوز^۱ با یکدیگر برخورد کرده و نسبت این دو مدول برابر با $G''/G'=1$ می‌شود. در این حالت نمونه هیدروژل ساختار ویسکوالاستیک خود را از دست داده و به نقطه جریان^۲ می‌رسد. در این حالت PPGs بصورت تدریجی وارد سایت fluid-like خواهند شد [۳۲].

با توجه به استحکام ساختاری مطلوب و رفتار ویسکوالاستیک هیدروژل توانایی این ماده برای تزریق به محیط متخلخل و عبور از خلل و فرج آن بدون آسیب به ساختار ماده مطابق با آزمایش‌های پیشین تایید شده است. نتایج این آزمون اطلاعات ارزشمندی را در خصوص تعیین نرخ برش پمپ در تزریق PPGs به مخازن نفت ارائه می‌دهد.

بنابراین می‌توان اذعان داشت که در زمان اعمال تنش PPGها تغییر فرم آنی از خود نشان می‌دهند که مربوط به جزء الاستیک است؛ علاوه بر آن دچار یک تغییر فرم با زمان مربوط به جزء ویسکوز نیز می‌شوند. با حذف تنش تغییر فرم مربوط به الاستیک کاملاً برگشت یافته ولی تغییر فرم مربوط به جزء ویسکوز را در خود حفظ می‌کنند. اصطلاحاً دارای خاصیتی به نام جزء بازگشت پذیر^۳ هستند.



شکل ۵ نمودار آزمون رئولوژی جاروب کرنش در فرکانس ثابت برای نمونه PPGs

بررسی عملکرد PPGs در تغییر ترشوندگی مغزه

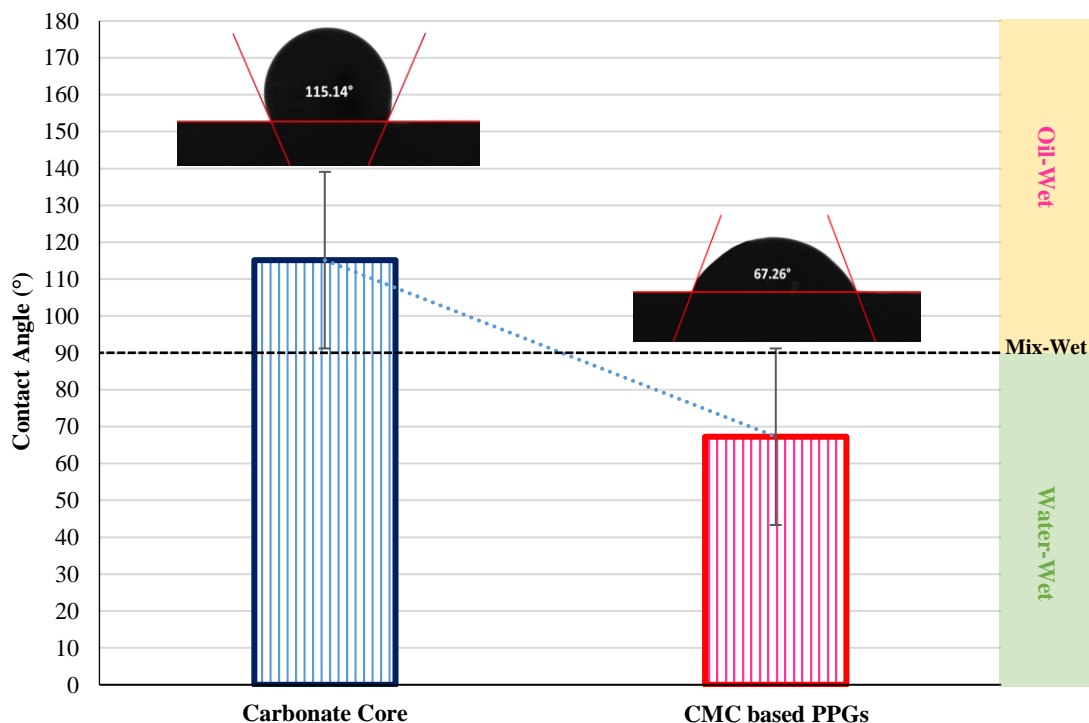
با توجه به کربناته بودن اکثر مخازن ایران از مغزه کربناته برای بررسی عملکرد PPGs استفاده شد. مقاطع مغزه به مدت ۷ روز در نفت غوطه‌ور شده تا مطابق با شرایط زمین‌شناسی منطقه نفت دوست شود. زاویه تماس بین مغزه نفت‌اندود و آب‌نمک به عنوان نمونه شاهد مطابق شکل ۶ برابر 115.14° بود که نشانگر سطح کاملاً نفت‌دوست مغزه کربناته است.

¹ Loss Modulus (G'')

² Flow Point

³ partialrecover

سپس مغزه با سوسپانسیون هیدروژل ایچ و مجدداً آزمایش تکرار شده است. حضور هیدروژل باعث کاهش زاویه تماس به 67.26° شده و خواص ترشوندگی سطح مغزه را به حالت آب دوست تغییر داده است. در حقیقت حضور هیدروژل در سیال تزریقی باعث جایگزینی آن با مولکول های نفت در سطح مغزه کربناته شده است. نمونه متورم هیدروژل به عنوان یک لایه ی آبدوست برای تغییر رفتار سطحی به حالت آب دوست عمل می کند. نتایج حاکی از آن است که تمایل سنگ پس از تزریق PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به جذب نفت کاهش یافته و به حالت آب دوست تغییر خواهد کرد. بنابراین انتظار می رود سیلابزنی مخزن با استفاده از هیدروژل سنتز شده با تاکید بر دو مکانیسم افزایش بازده جارویی (که در آزمون میکرومدل به آن پرداخته خواهد شد) و تغییر ترشوندگی، نتیجه به مراتب بهتری در تولید افزوده نفت در مخازن کربناته به همراه داشته باشد.



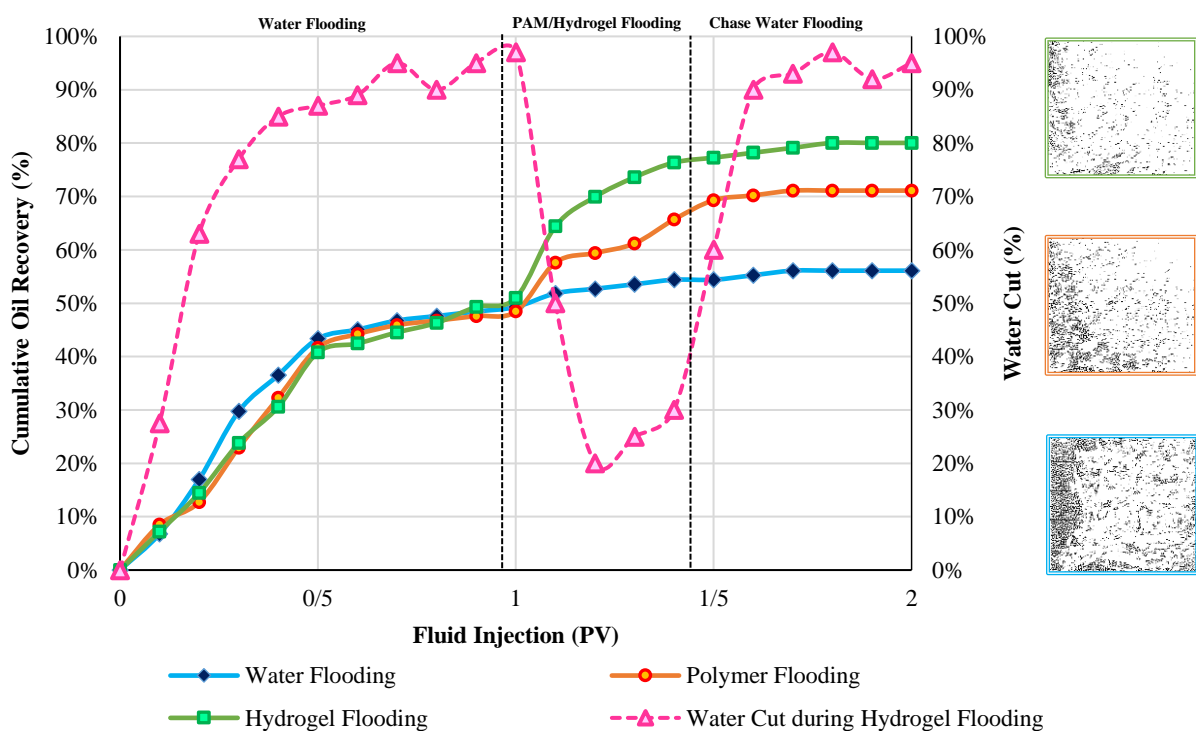
شکل ۶ تغییر زاویه تماس مغزه های کربناته

بررسی آزمون سیلابزنی

میکرومدل شیشه ای در ابتدا به طور کامل اشباع از نفت شد. برای شبیه سازی روند تولیدی از مخزن در ابتدا ۱ PV آب نمک به میکرومدل تحت دبی 0.5 cc/h تزریق شد که در این مرحله به طور میانگین ۵۱ درصد از نفت موجود در مدل تولید شد. در ادامه سناریوی تزریق، ۰.۵ PV از دو محلول ۰.۵ درصد وزنی پلیمر و PPGs بر پایه ی کربوکسی متیل سلولز به عنوان مرحله سوم تزریق و معاقبا ۰.۵ PV سیلابزنی آب نمک برای تکمیل پروسه انجام شد.

مطابق شکل ۷ در صورت سیلابزنی تمامی مراحل با آب‌نمک باز یافت نهایی ۵۶ درصدی حاصل می‌شود. در این نمونه حجم منفذی رسوخ^۱ تقریباً در ۱.۱ PV صورت گرفت و پس از آن شیب تولید نفت بسیار محدود شد. در واقع سیال تزریقی از چندین کانال مشخص به خروجی مدل میکرومدل رسیده و تزریق بیشتر باعث رشد قابل توجهی تولید نشده است؛ چرا که جریان در یک مسیر ثابت حرکت کرده و نفت به‌جامانده در سایر بخش‌های میکرومدل دست‌نخورده باقی می‌ماند. حضور پلیمر باعث شکست این چرخه شده و با مکانیزم افزایش گراندروی سیال تزریقی باعث دستیابی به کانال‌های دست‌نخورده میکرومدل شده و سهم تولیدی نفت را به ۷۱ درصد افزایش داده است. تزریق ۰.۵ درصد وزنی از محلول PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به عنوان سومین مرحله تولیدی بهترین نتیجه را با ۸۰ درصد باز یافت نفت نشان می‌دهد. در واقع PPG سنتز شده با تورم بالا و متعاقباً افزایش گراندروی سیال تزریقی به کاهش نسبت تحرک کمک کرده است. مطابق تصویر میکرومدل در شکل ۷ PPG با جریانی گسترده‌تر به بخش‌های بیشتری از مدل دست یافته و بازدهی جاروبی را افزایش داده است. همچنین سوسپانسیون هیدروژل تزریقی با تغییر ترشوندگی سطح باعث شده ضریب تولید از هر کانال نیز افزایش یابد. شایان ذکر است که PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز با نصف حجم تزریقی پلیمر، نتیجه نهایی فوق‌الذکر را حاصل کرده است.

همانگونه که در منحنی سهم آب تولیدی در شکل ۷ نیز مشخص است پس تزریق ۰.۵ PV از آب‌نمک، سهم نفت تولیدی بسیار کاهش یافته و سهم بالایی از خروجی جریان به آب تخصیص یافته است؛ اما حضور PPGs باعث شده تا سهم آب تولیدی در مقطعی به طور تصاعدی کاهش یافته و تاییدی بر نقش هیدروژل در پخش یکنواخت‌تر جریان تزریقی باشد.



شکل ۷ نمودار ازدیاد برداشت نفت بر اساس سیلابزنی در میکرومدل شیشه‌ای

¹ Pore Volume of Breakthrough (PVBT)

برای تایید موفقیت آمیز بودن نتایج حاصل از تزریق مرحله‌ای در میکرومدل شیشه‌ای بایستی مقایسه‌ای با سایر تحقیقات صورت گیرد. تزریق سورفکتانت رایج تجاری SDS همراه با پلیمر و نانوذرات در تحقیقات رضوی نژاد و همکاران به یک میکرومدل ناهمگن منجر به بازیافت ۷۸ درصدی از نفت درجا شده است. مشخصاً تزریق و فراهم‌سازی این ترکیبات بسیار دشوار و پرهزینه‌تر از نمونه PPG بوده و حتی با این وجود نفت کمتری حاصل شده است [۳۳]. در مقاله دیگری با استفاده از مایعات یونی [C8mim][NO3] تزریق به میکرومدل همگن صورت گرفته که تولید ۷۹.۴ درصدی از نفت مشاهده شده است [۳۴]. در واقع نمونه PPG نتیجه‌ای بسیار مطلوب و در سطح تاثیر نسل جدید سورفکتانت‌ها ایجاد کرده است و پتانسیل بالای این مواد را تایید می‌کند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه کاربرد هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز در فرایند ازدیاد برداشت نفت مخازن کربناته بررسی شده است. در ابتدا آنالیز FTIR انجام شده و ضمن بررسی واکنش‌های شیمیایی، صحت سنتز صحیح هیدروژل تأیید شد. ساختار PPGs برای تزریق به مخزن بایستی استحکام حرارتی بالایی تا حداکثر دمای 120°C را داشته باشد که در آنالیزهای توزین حرارتی کمتر از ۵ درصد کاهش در وزن اولیه ناشی از آب محبوس شده در ساختار PPGs مشاهده شد. تورم تعادلی هیدروژل‌ها در محیط آب مقطر و آب‌نمک به ترتیب در دمای محیط ۵ و ۱۸ برابر و در دمای مخزن ۱۵ و ۶۰ برابر وزن خشک اولیه محاسبه شد. به منظور تأیید استحکام ساختاری و پتانسیل این مواد برای تزریق به مخزن، آزمون جاروب کرنش در دمای 90°C انجام شد. نتایج حاکی از آن است که نمونه هیدروژل سنتز شده قادر است تا کرنش ۷۰٪ رفتار ویسکوالاستیک خطی خود را حفظ نماید و به بیان دیگر قادر است ساختار خود را پس از اعمال تنش و تغییر شکل بازیابی نماید که همین خاصیت نفوذ آن در داخل مخزن و حفظ ساختار در هنگام عبور از خلل و فرج را تضمین می‌نماید. در کرنش‌های بالاتر از ۲۳۰٪ هیدروژل از فاز شبه جامد به تدریج وارد فاز سیال شده است. از سوی دیگر با توجه به ساختار مناسب هیدروژل‌ها برای تزریق به مخزن، مکانیزم تغییر ترشوندگی این مواد در مغزه‌های کربناته با سطح نفت دوست بررسی شد. زاویه تماس مغزه در تماس با هیدروژل از 115.14° به 67.26° درجه یعنی حالت آب دوست کاهش یافت. به منظور بررسی عملکرد واقعی PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز در ازدیاد برداشت نفت نیز از تزریق به یک میکرومدل شیشه‌ای استفاده شد. تزریق حجم ۱ PV آب‌نمک به محیط میکرومدل به طور میانگین ۵۱ درصد از نفت را به عنوان تولید ثانویه حاصل کرده است. در مرحله سوم تولید از تزریق ۰.۵ PV PPGs و همچنین به منظور مقایسه با عملکرد آن با تزریق پلیمر، به همان میزان پلی آکریل آمید تزریق شد. متعاقباً ۰.۵ PV سیلابزنی مجدد آب‌نمک نیز در سناریوی تزریق طراحی شد. تزریق پلیمر و PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به ترتیب ۱۵ و ۲۴ درصد بازیافت نفت بیشتری نسبت به مرحله دوم را به دنبال داشت. بر اساس نتایج ارائه شده هیدروژل سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز به عنوان یک پلیمر پایدار با صرفه‌ی اقتصادی، پتانسیل کافی برای کاربرد میدانی دارد.

- [1] A. Rezaei, M. Riazi, and M. Escrochi, "Investment Opportunities in Iranian EOR Projects," Apr. 2018, doi: 10.3997/2214-4609.201800326.
- [2] Sina Tarighi and Saeed Shavvalpour, "Technological Catch-up in oil E&P industry with Learning and Technological Capability development approach: EOR sector of Iran," *The journal of Technology Development Management*, vol. 9, no. 2, pp. 47–89, 2021, doi: 10.22104/jtdm.2021.4566.2672.
- [3] Z. Liu *et al.*, "Status and progress of worldwide EOR field applications," *J Pet Sci Eng*, vol. 193, p. 107449, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107449.
- [4] C. Thakuria, M. S. Al-Amri, K. A. Al-Saqri, H. F. Jaspers, K. H. Al-Hashmi, and K. Zuhaimi, "Performance Review of Polymer Flooding in a Major Brown Oil Field of Sultanate of Oman," in *All Days*, SPE, Jul. 2013. doi: 10.2118/165262-MS.
- [5] Ashkan Kyani and Abbas Hashemizadeh, "Successful Case Studies on the Use of Polymers to EOR by Polymer Flooding," *The journal of Petroleum Research*, vol. 32, pp. 24–50, 2022, doi: 10.22078/pr.2022.4508.3033.
- [6] A. Al-Asadi, A. Somoza, A. Arce, E. Rodil, and A. Soto, "Nanofluid based on 1-dodecylpyridinium chloride for enhanced oil recovery," *Pet Sci*, vol. 20, no. 1, pp. 600–610, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.petsci.2022.08.018.
- [7] Kh. Jarrahan, O. Seiedi, M. Sheykhani, M. V. Sefti, and Sh. Ayatollahi, "Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 410, pp. 1–10, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.06.007.
- [8] Z. Li, S. Ayirala, R. Mariath, A. AlSofi, Z. Xu, and A. Yousef, "Microscale Effects of Polymer on Wettability Alteration in Carbonates," *SPE Journal*, vol. 25, no. 04, pp. 1884–1894, Aug. 2020, doi: 10.2118/200251-PA.
- [9] F. Aqcheli, M. B. Salehi, H. Pahlevani, and V. Taghikhani, "Rheological properties and the micromodel investigation of nanosilica gel-reinforced preformed particle gels developed for improved oil recovery," *J Pet Sci Eng*, vol. 192, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107258.
- [10] M. A. Lenji, M. Haghshenasfard, M. V. Sefti, M. B. Salehi, and A. heidari, "Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment," *J Pet Sci Eng*, vol. 169, pp. 739–747, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2018.06.029.
- [11] M. B. Salehi, E. Vasheghani-Farahani, M. V. Sefti, A. M. Moghadam, and H. Naderi, "Rheological and transport properties of sulfonated polyacrylamide hydrogels for water shutoff in porous media," *Polym Adv Technol*, vol. 25, no. 4, pp. 396–405, Apr. 2014, doi: 10.1002/pat.3254.
- [12] Majid Rafiipoor, Mohsen Vafaie Sefti, Ali HaghTalab, Mehdi Razzaghi Kashani, and Farhad Salimi, "Investigation of Rheological Properties and Performance of Polymeric Gel Systems (Based on Polyacrylamide) in High Temperature Reservoirs," *The journal of Petroleum Research*, vol. 22, no. 69, pp. 3–16, 2012, doi: 10.22078/pr.2013.95.
- [13] B. Bai, J. Leng, and M. Wei, "A comprehensive review of in-situ polymer gel simulation for conformance control," *Pet Sci*, vol. 19, no. 1, pp. 189–202, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.petsci.2021.09.041.
- [14] Fatemeh Karchoubi, Mahsa Baghban Salehi, and Hossein Pahlevani, "A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications," *Applied Research in Chemical - Polymer Engineering*, vol. 3, 2019.
- [15] F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, and H. Md. Akil, "Classification, processing and application of hydrogels: A review," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 57, pp. 414–433, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.053.

- [16] Y. Tamsilian and A. Ramezani S.A, "Comparison of Prepared Hydrogels based on Chitosan by Heating and Irradiation Methods and Investigation of their Effects on Rheological Properties of Drilling Mud," *The journal of Petroleum Research*, vol. 21, no. 68, pp. 3–18, 2012, doi: 10.22078/pr.2013.86.
- [17] A. O. Gbadamosi, R. Junin, M. A. Manan, A. Agi, J. O. Oseh, and J. Usman, "Effect of aluminium oxide nanoparticles on oilfield polyacrylamide: Rheology, interfacial tension, wettability and oil displacement studies," *J Mol Liq*, vol. 296, p. 111863, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111863.
- [18] Y. Long, Z. Wang, H. Ding, J. Geng, and B. Bai, "Investigation and Characterization of a Robust Nanocomposite Preformed Particle Gel for Enhanced Oil Recovery," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 6, pp. 5055–5066, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00778.
- [19] D. Zhu, B. Bai, and J. Hou, "Polymer Gel Systems for Water Management in High-Temperature Petroleum Reservoirs: A Chemical Review," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 12, pp. 13063–13087, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02897.
- [20] T. L. Hughes, T. G. J. Jones, and O. H. Houwen, "Chemical Characterization of CMC and Its Relationship to Drilling-Mud Rheology and Fluid Loss," *SPE Drilling & Completion*, vol. 8, no. 03, pp. 157–164, Sep. 1993, doi: 10.2118/20000-PA.
- [21] M. B. Salehi and A. M. Moghadam, "Sustainable production of hydrogels," in *Sustainable Hydrogels*, Elsevier, 2023, pp. 23–46. doi: 10.1016/b978-0-323-91753-7.00006-5.
- [22] J. F. Resende, I. M. R. Paulino, R. Bergamasco, M. F. Vieira, and A. M. S. Vieira, "Hydrogels produced from natural polymers: a review on its use and employment in water treatment," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 40, no. 1, pp. 23–38, Mar. 2023, doi: 10.1007/s43153-022-00224-8.
- [23] A. Benchabane and K. Bekkour, "Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions," *Colloid Polym Sci*, vol. 286, no. 10, pp. 1173–1180, Sep. 2008, doi: 10.1007/s00396-008-1882-2.
- [24] S. Nasibi *et al.*, "A review of Polyvinyl alcohol / Carboxy methyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications," *Journal of Composites and Compounds*, vol. 2, no. 3, pp. 68–75, May 2020, doi: 10.29252/jcc.2.2.2.
- [25] R. C. S. da Luz, F. P. Fagundes, and R. de C. Balaban, "Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control," *Chemical Papers*, vol. 71, no. 12, pp. 2365–2373, Dec. 2017, doi: 10.1007/s11696-017-0231-7.
- [26] R. Mahon, Y. Balogun, G. Oluyemi, and J. Njuguna, "Correction to: Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt," *SN Appl Sci*, vol. 3, no. 8, p. 756, Aug. 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04654-w.
- [27] F. Saghandali, M. Baghban Salehi, and V. Taghikhani, "Hydrogel nanocomposite network elasticity parameters as a function of swelling ratio: From micro to macro flooding," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, May 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2023.05.025.
- [28] H. Fayazfar, A. Afshar, and A. Dolati, "Controlled Growth of Well-Aligned Carbon Nanotubes, Electrochemical Modification and Electrodeposition of Multiple Shapes of Gold Nanostructures," *Materials Sciences and Applications*, vol. 04, no. 11, pp. 667–678, 2013, doi: 10.4236/msa.2013.411083.
- [29] C. Schramm, "High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 243, p. 118815, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118815.
- [30] M. N. Chai and M. I. N. Isa, "The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte," *Journal of Crystallization Process and Technology*, vol. 03, no. 01, pp. 1–4, 2013, doi: 10.4236/jcpt.2013.31001.
- [31] H. Dong, J. F. Snyder, K. S. Williams, and J. W. Andzelm, "Cation-Induced Hydrogels of Cellulose Nanofibrils with Tunable Moduli," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 9, pp. 3338–3345, Sep. 2013, doi: 10.1021/bm400993f.

- [32] M. A. Lenji, M. Haghshenasfard, M. V. Sefti, M. B. Salehi, and A. heidari, "Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment," *J Pet Sci Eng*, vol. 169, pp. 739–747, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2018.06.029.
- [33] Javad Razavi Nezhad, Arezou Jafari, and Mehdi Abdollahi, "Experimental Investigation of Nanoparticles Effect on Performance of Polymer-Surfactant Flooding Processes for Enhancing Recovery from The Heavy Oil Reservoirs," 2017.
- [34] R. H. Semnani, M. B. Salehi, B. Mokhtarani, A. Sharifi, M. Mirzaei, and V. Taghikhani, "Evaluation of the interfacial activity of imidazolium-based ionic liquids and their application in enhanced oil recovery process," *J Mol Liq*, vol. 362, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119735.

Accepted Paper