

بررسی آزمایشگاهی قابلیت کنترل حرک پذیری فوم دی اکسید کربن پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت

حامد فرهادی و سیاوش ریاحی*

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۱۴

چکیده

هدف این مقاله بررسی کنترل تحرک پذیری فوم‌هایی است که با نانوذرات اصلاح شده، پایدار می‌شوند. اضافه کردن سورفکتانت با بار مخالف به نانو ذره سیلیکای آبدوست، منجر به تغییر ترشوندگی نانوذره از حالت آبدوستی کامل به سوی آب‌گریزی جزئی آن می‌شود. در این مطالعه آزمایشگاهی، میزان جذب سورفکتانت کاتیونی بر روی نانوذره سیلیکا، با بار منفی، با استفاده از معیار جدیدی که از طریق اندازه‌گیری رسانایی به دست آمده؛ مقایسه شده است. معیار جذب سطحی در دامنه سورفکتانت استفاده شده دارای یک بیشینه حدود CMC (غلظت بحرانی مایسلی شدن) تخمین زده شد که در آن نانوذره به حداکثر آب‌گریزی خود می‌رسد. سپس فوم CO₂ پایدار شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت از طریق تزریق هم‌زمان CO₂ و مخلوط نانوذره و سورفکتانت در میان فضای متخلخل و در فشار مخزنی تشکیل شد. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد که نانوذره استفاده شده به تنهایی فعال سطحی نبوده بلکه با اضافه کردن سورفکتانت قابلیت ایجاد فوم پیدا می‌کند. مطالعات متمم روی رفتار فشاری و مورفولوژی فوم‌ها که توسط دستگاه اندازه‌گیری دینامیک خواص فوم به دست آمد، نشان می‌دهد که در محدوده غلظت سورفکتانت استفاده شده، ویسکوزیته ظاهری فوم دارای یک بیشینه برابر ۶/۰۳ cP است که مطابق با بیشینه معیار جذب سطحی است. همچنین با اضافه کردن نانوذره به محلول سورفکتانتی، کاهش نسبت فازی و افزایش غلظت نانوذره، فوم‌های یکنواخت‌تر و کوچک‌تری تشکیل می‌شود، که ویسکوزیته ظاهری را به صورت معنی‌داری افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: فوم، نانوذره، سورفکتانت، پایداری فوم، تحرک پذیری، آب‌گریزی، ازدیاد برداشت نفت

مقدمه

ثقلی^۱، انگشتی شدن^۲ و کانالی شدن^۳ است. یکی از روش‌های بهبود این مشکلات استفاده از روش تزریق تناوبی آب و گاز است که منجر به کنترل تحرک پذیری می‌شود.

تزریق دی اکسید کربن رایج‌ترین روش ازدیاد برداشت نفت است. این روش همانند سایر روش‌های ازدیاد برداشت دارای مشکلات خاص شامل روراندگی

1. Gravity Override
2. Fingering
3. Channeling

بسیاری از مقاله‌ها که بر روی نانوذره به‌عنوان فعال سطحی تحقیق کرده‌اند؛ مورد مطالعه قرار گرفته است [۴-۶]. استفاده از ذرات ژانوس^۴ [۷ و ۸]، تغلیظ مناسب نانوذره [۹ و ۱۰]، استفاده پوشاننده‌های سطحی مناسب [۱۱] و استفاده از سورفکتانت با بار مخالف با نانوذره [۱۲] از جمله روش‌های موجود برای تغییر ماهیت نانوذره به مواد فعال سطحی هستند. با اضافه کردن مقدار کمی سورفکتانت با بار مخالف به محلول نانوذره، فوژایی و پایداری فوم به‌صورت معنی‌داری افزایش می‌یابد [۶ و ۹]. مطالعاتی بر روی جذب مولکول‌های سورفکتانت بر نانوذره و تاثیر آن روی خواص فوم انجام شده است و دامنه غلظت سورفکتانت استفاده شده به چند ناحیه مشخص کننده تقسیم‌بندی شد [۱۳-۱۵].

برای نانوذره‌های موجود در مخلوط آب و گاز، زاویه تماس (θ) که نانوذره در میان‌رویه آب و گاز می‌سازد نوع فوم را تعیین می‌کند. هنگامی که $\theta > 90^\circ$ باشد؛ فوم آب در دی اکسید کربن و زمانی که $\theta < 90^\circ$ باشد فوم دی اکسید کربن در آب تشکیل می‌شود [۴] و [۵]. مکانیزم‌های پایداری فوم‌ها در حضور نانوذره با مکانیزم‌های پایداری فوم در حضور سورفکتانت، متفاوت هستند. این مکانیزم‌ها شامل انرژی بالای جذب نانوذره به میان‌رویه نسبت به سورفکتانت [۲] و [۱۶]، آرایش ذرات در فیلم مایع در هنگام ریزش [۳]، رشد توده‌های نانوذره‌ای و تشکیل کرک [۱۷]، تغلیظ مناسب نانوذره [۹ و ۱۰] و افزایش حداکثر فشار موپینگی انعقاد حباب‌ها [۱۸] می‌باشد. فوم دی‌اکسید کربن پایدار شده به‌وسیله نانوذره با پوشش مناسب، در غلظت خیلی کم ۰/۰۵٪ وزنی، برای کنترل تحرک پذیری استفاده شد [۱۱]. تاثیر نسبت فوژی، غلظت نانوذره و دبی کل بر روی تحرک‌پذیری فوم بررسی شد [۹، ۱۰ و ۱۹].

یک جبهه آبی مانند بلوک از پخش شدن دی‌اکسید کربن در مخزن جلوگیری می‌کند اما مقادیر زیاد آب استفاده شده مانع از تماس کامل نفت و دی‌اکسید کربن می‌شود. همچنین به دلیل امتزاج‌پذیری بالای دی اکسید کربن در آب، حجم زیادی از دی اکسید کربن هدر می‌رود. به کار بردن فوم برای کنترل تحرک روشی دیگر برای حل این مشکل است. دارا بودن بیش از ۷۰٪ گاز، مزیت خاص فوم نسبت به استفاده از تزریق تناوبی آب و گاز برای کنترل تحرک‌پذیری است. به این معنا که میزان دی‌اکسید کربن استفاده شده کاهش می‌یابد و پروژه از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود و بازدهی تزریق دی‌اکسید کربن با بالا رفتن سطح تماس CO_2 و نفت افزایش می‌یابد.

فوم آبی از توزیع فاز گاز در فاز پیوسته مایع به وجود می‌آید. برای تهیه فوم، مواد فعال سطحی مورد نیاز است. سورفکتانت‌ها^۱ به‌صورت سنتی به این منظور به کار می‌روند. مولکول‌های سورفکتانت تمایل دارند که به جای ماندن در توده مایع به میان‌رویه^۲ بروند. فوم‌های دی‌اکسید کربن پایدارشده با سورفکتانت نیز دارای ضعف‌هایی از جمله، ناپایداری فوم در شرایط مخزنی مانند دما و شوری بالا می‌باشد. افزایش غلظت سورفکتانت برای جلوگیری از این ضعف‌ها باعث ایجاد مانع فومی^۳ و ناکارآمدی تزریق دی‌اکسید کربن می‌شود [۱]. در سال‌های اخیر، توسعه نانوفناوری، راهی جایگزین برای فوم‌های سورفکتانتی ارائه داده و تلاش‌های زیادی در زمینه فوم‌های پایدارشده با ذرات و نانو ذرات انجام شده است [۲ و ۳].

نانوذرات به‌علت آب دوستی زیاد، و به جای رفتن به سطح تماس بین آب و گاز تمایل به ماندن در توده مایع دارند. بنابراین برای داشتن یک ماده فعال سطحی خوب، به نانوذراتی که به‌طور طبیعی یا با اصلاح خواص سطحی دارای میزان مطلوب آب‌گریزی هستند، نیاز داریم. استفاده از روش اصلاح سطحی، در

1. Surfactant Active Agent
2. Interface
3. Foam Barrier
4. Janus
5. Cork

همان سرعت و مدت زمان انجام گرفت. بعد از این مرحله، محلول به مدت ۳۰ min در دستگاه همزن فراصوتی با توان ۱۲۰ W و فرکانس ۲۰ kHz قرار داده شد. مدت زمان انجام همزن فراصوتی به میزان پایداری و یا همان سرعت ته‌نشینی ذرات در محلول بستگی دارد به طوری که در بعضی از موارد که در ابتدا به شدت ناپایدار بودند، به مدت زمان انجام همزن فراصوتی به یک ساعت هم رسید.

اندازه‌گیری رسانایی

پودر جامد نانوذره به یک سری بشر ۲۰ cc که هرکدام حاوی وزن معینی از آب مقطر بودند اضافه شد. سپس سورفکتانت با غلظت‌های متفاوت به آن اضافه شد. محلول حاوی نانوذره و سورفکتانت همان‌طور که در بخش قبل توضیح داده شد همگن شدند. الکتروود دستگاه رسانایی سنج (مدل ۴۵۲۰، Jenway) داخل محلول قرار گرفت و بعد از ۱ min رسانایی ثابت شده محلول خوانده شد. این آزمایش برای غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱۰٪ وزنی از نانوذره و در بازه ۰/۰۲ تا ۰/۰۸٪ وزنی از سورفکتانت انجام گرفت.

دستگاه اندازه‌گیری دینامیک خواص فوم

سیلاب‌زنی به‌وسیله دستگاه اندازه‌گیری دینامیک مشخصات فوم دی‌اکسید کربن که شماتیک آن در شکل (۱) آمده است انجام شد. این دستگاه به منظور تشخیص امکان تشکیل فوم، بررسی پایداری، اندازه توزیع حباب‌ها و اندازه‌گیری تحرک‌پذیری (ویسکوزیته ظاهری) فوم استفاده شده است. این دستگاه شامل دو قسمت تشکیل فوم و اندازه‌گیری دینامیک مشخصات فوم است.

بخش تولید فوم

محلول مولد فوم و دی‌اکسید کربن فشرده شده در دو سیلندر انتقال به‌صورت جداگانه نگهداری شدند. برای تزریق هر دو سیال، از دو پمپ DBR مشابه که با آب دی‌یونیزه کار می‌کنند استفاده شد.

نشان داده شد اضافه کردن نانوذره، در غلظت خیلی کم ۰/۳٪ وزنی، به‌طور معنی‌داری پایداری فوم را افزایش و تحرک‌پذیری آن را کاهش می‌دهد [۲۰]. تاثیر غلظت‌های مختلف سورفکتانت روی ویسکوزیته ظاهری و تحرک‌پذیری فوم ایجاد شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت تا کنون بررسی نشده است. در این مقاله تلاش شده است تا با بررسی میزان آب‌گریزی نانوذرات و مکانیزم‌های ذکر شده به درک بهتری از چگونگی پایدار کردن فوم در حضور نانوذره برسیم. همچنین با استفاده از نتایج به دست آمده از معیار جذب سطحی به تحلیل و بررسی قابلیت کنترل تحرک‌پذیری فوم دی‌اکسید کربن می‌پردازیم.

فعالیت‌های آزمایشگاهی

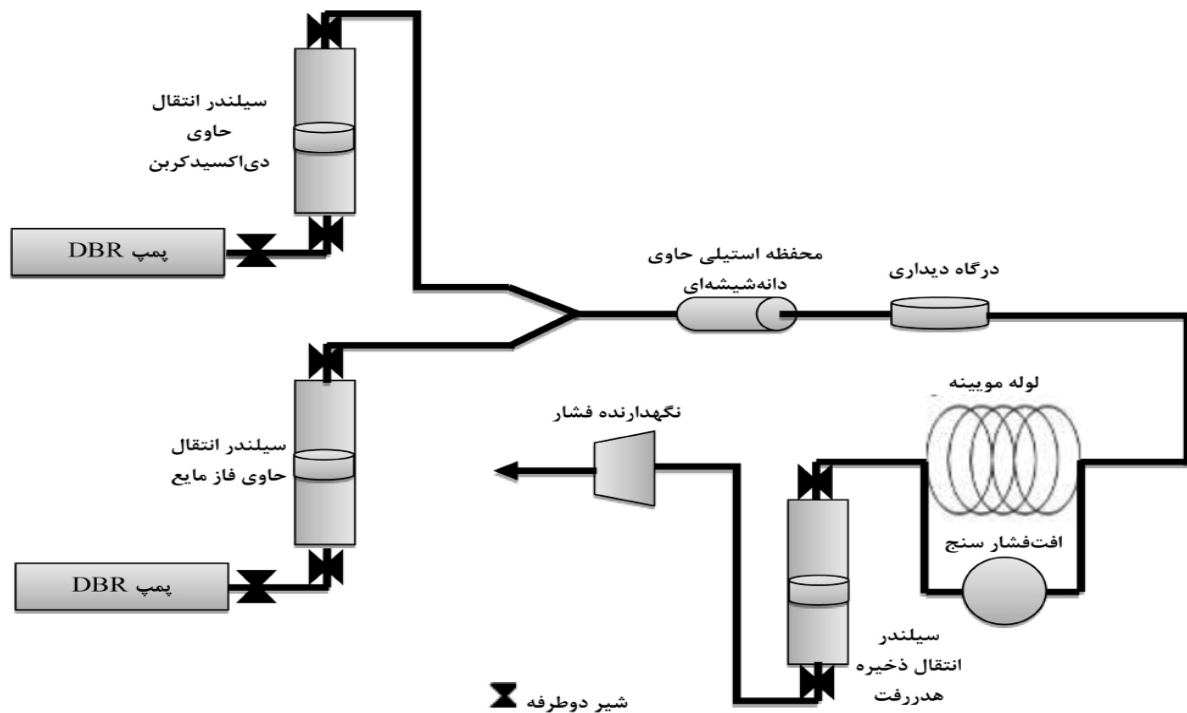
مواد

نانوذره سیلیکا با قطر ۱۵ نانومتر (با فراوانی بزرگ‌تر از ۹۸٪) از NANO SHEL به‌صورت پودر جامد خریداری شد. انتخاب این نانوذره به دلیل در دسترس بودن و هزینه خیلی کم و پژوهش‌های زیاد انجام گرفته روی سطح آن است. سورفکتانت کاتیونی^۱ که از مشتقات CTAB است نیز به‌صورت پودر از شرکت MERCK خریداری شد. این سورفکتانت دراز زنجیر و شاخه‌دار، داری حلالیت بالا به نسبت زنجیره‌ی بلند آن است، جرم مولکولی آن ۳۷۸/۴۷ gr به‌ازای هر مول و دارای غلظت بحرانی مایسل یک میلی‌مولار می‌باشد. در این آزمایش از آب دی‌یونیزه با رسانایی کمتر از یک میکروزیمنس استفاده شد و دی‌اکسید کربن دارای خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪ بود.

تهیه محلول مولد فوم

وزن مشخصی از آب دی‌یونیزه را درون بشر ریخته و نانوذرات سیلیکا را به آن اضافه شد. با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت بالا به مدت ۱۵ nm اختلاط صورت گرفت. سپس وزن مشخصی از سورفکتانت به آن اضافه شد و مجدداً اختلاط در

1. Ethyl Hexadecyl Dimethyl Ammonium Bromide



شکل ۱ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری دینامیک خواص فوم

تقریباً کروی با قطر ۱۰۰ تا ۱۵۰ μm تشکیل شده است و که فضای داخلی یک مغزه نگهدار با قطر داخلی ۳۳/۵ mm، قطر خارجی ۴۲ mm و طول موثر ۸۸ mm را پر می‌کند.

تعیین مشخصات دینامیک فوم

بعد از عبور دو سیال از فضای متخلخل امکان تشکیل سه فاز وجود دارد: فاز فومی، فاز آبی اضافی و فاز دی‌اکسید کربن اضافی. بعد از تشکیل این سه فاز به منظور بررسی امکان تشکیل فوم، پایداری فوم، اندازه حباب‌ها و تعیین بازه زمانی پایداری افت فشار از یک درگاه دیداری استفاده شد. این درگاه دارای دو قطعه کوارتزی شفاف با ضریب شکست نور صفر، ضخامت ۱/۵ cm، قطر ۳ cm است. بدنه درگاه دیداری از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۶ ساخته شده است. این درگاه دیداری تحمل فشار ۶۰۰۰ psi را دارد و توسط دوربین میکروسکوپی دیجیتالی دینولایت مدل AD-4113TL-MA1 عکس‌برداری می‌شود. از بررسی این عکس‌ها می‌توان بازه اندازه حباب‌ها و پایداری فوم را به صورت کیفی بین فوم‌های مختلف مقایسه کرد.

دی‌اکسید کربن تا فشار حدود ۱۶۰۰ psi فشرده می‌شود. محلول مولد فوم و دی‌اکسید کربن به صورت هم‌زمان داخل سیستم تزریق می‌شوند و در لوله‌هایی با قطر خارجی ۰/۱۲۵ in جریان می‌یابند. در اولین سهراهی برای اولین بار محلول مولد فوم و دی‌اکسید کربن با هم تماس پیدا می‌کنند. بعد از سه راهی یه لوله با قطر خارجی ۰/۱۲۵ in به طول تقریباً دو متر و که به صورت سیم‌پیچ درآمده است؛ قرار داده شد. با توجه به قطر داخلی لوله که بعد از سه راهی می‌آید و دبی تزریقی، به این دو فاز انرژی وارد می‌شود که منجر به تشکیل مقداری فوم می‌شود. وجود این لوله‌ی سیم‌پیچ نه به خاطر تامین انرژی لازم برای تشکیل فوم بلکه برای جلوگیری از اثر گرانش و جدایی دو فاز غیرقابل امتزاج به دلیل اختلاف چگالی آنها ضرورت دارد. بعد از سیم‌پیچ برای وارد کردن انرژی کافی برای آوردن نانوذره (که در اکثر آزمایش‌ها به صورت جزیی آب‌گریز شده است) به سطح تماس دو فاز و تشکیل کامل فوم از فضای متخلخل استفاده شده است. این فضای متخلخل از دانه‌های شیشه‌ای

صورت جداگانه، رسانایی مربوط به خود را دارند. با اضافه کردن سورفکتانت کاتیونی به نانوذره سیلیکا و جذب سورفکتانت بر روی سطح آن، از بارهای آزاد کاسته می‌شود و رسانایی محلول جدید از مجموع رسانایی اجزای محلول یعنی سورفکتانت و نانوذره به صورت جداگانه کمتر می‌شود. هر چه این تفاضل مقدار بیشتری داشته باشد، جذب سطحی بیشتری اتفاق افتاده است. بنابراین نتایج این آزمایش معیاری از جذب سورفکتانت روی نانوذره است. مفادیر رسانایی در محلول‌های مختلف در جدول (۱) آورده شده است. در غیاب نانوذره، با افزایش غلظت سورفکتانت تا CMC ۱ (۳۶٪ وزنی) رسانایی به صورت خطی افزایش می‌یابد. بعد از این غلظت به دلیل تشکیل مایسل‌ها، شیب این خط کاهش می‌یابد [۲۱، ۲۲]. از برخورد این دو خط مستقیم که شیب متفاوت دارند، غلظت بحرانی مایسلی حاصل می‌آید. با توجه به شکل ۲، غلظت بحرانی مایسلی ۰/۰۳۶٪ از سورفکتانت تعیین شد. معیار جذب، AI، به صورت رابطه ۲ تعریف می‌شود:

$$AI = \lambda_{NP} + \lambda_S - \lambda_{NPS} \quad (2)$$

جایی که λ نشان‌دهنده اندازه رسانایی، و اندیس‌های S، NP و NPS به ترتیب نشان‌دهنده نانوذرات، سورفکتانت و مخلوط نانوذرات و سورفکتانت است. در شکل ۳ مشاهده می‌شود؛ با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۰/۰۴۰٪ وزنی، معیار جذب افزایش می‌یابد. افزایش معیار جذب در نتیجه خنثی شدن بارهای آزاد رخ دهد. بنابراین با افزایش معیار جذب، مولکول‌های سورفکتانت روی سطح نانوذره جذب می‌شوند و نانوذره را به صورت جزئی آب‌گریز می‌کند. اگر به جای جذب مولکول سورفکتانت روی سطح نانوذره و خنثی شدن بار آزادش، جذب زنجیر به زنجیر یک مولکول سورفکتانت با مولکول سورفکتانتی که از قبل روی نانوذره جذب شده صورت بگیرد (یعنی دو لایه تشکیل شود)، بار آزادش خنثی نمی‌شود.

درگاه دیداری به‌عنوان یک متمم برای درک بهتر رفتار فشاری فوم نیز عمل می‌کند.

با تشکیل فوم ویسکوزیته ظاهری نسبت به ویسکوزیته مخلوط دوفازی آب دی‌یونیزه و دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. بنابراین تحرک پذیری کاهش می‌یابد و باعث افزایش راندمان جاروبی حجمی می‌شود. بعد از عبور فوم از درگاه دیداری، وارد یک لوله با قطر خارجی ۰/۰۶۲۵ in می‌شود. این لوله دارای قطر داخلی ۰/۵۰۸ mm و طول ۶ m است. افت فشار دو سر این لوله موئینه توسط یک ترانسومتر فشاری مدل SMAR LD 301 با دقت ۰/۰۸ psi در فشار استاتیک ۱۶۰۰ psi اندازه‌گیری می‌شود افزایش فشار یک عامل مخرب فوم است. بنابراین با اعمال فشار روی فوم، شرایط سخت مخزنی بهتر شبیه‌سازی می‌شود. با استفاده از قانون پویزولی^۱ در لوله موئینه، ویسکوزیته ظاهری با توجه به افت فشار اندازه‌گیری شده محاسبه می‌شود (معادله ۱) [۱۰ و ۱۱].

$$\mu = \frac{\Delta P}{3.5125 * Q} \quad (1)$$

جایی که Q، دبی کل، برابر مجموع دبی محلول مولد فوم و دی‌اکسید کربن است و بر حسب cc/hr می‌باشد. ΔP افت فشار دو سر لوله موئینه است. عدد ثابت ۳/۵۱۲۵ نماینده ویژگی‌های فیزیکی لوله موئینه و شامل قطر لوله است. این عدد از شیب نمودار افت فشار بر حسب دبی در تزیق آب به دست می‌آید و شامل ویسکوزیته آب و خواص فیزیکی لوله است. با توجه به اینکه ویسکوزیته آب در دمای محیط ۱ cp است، بنابراین ثابت به دست آمده فقط شامل خصوصیات فیزیکی لوله موئینه است، که با توجه به ثابت بودن فشار، همواره ثابت می‌ماند. از آنجا که فوم دوفازی است، مقدار محاسبه شده، ویسکوزیته ظاهری فوم نامیده می‌شود.

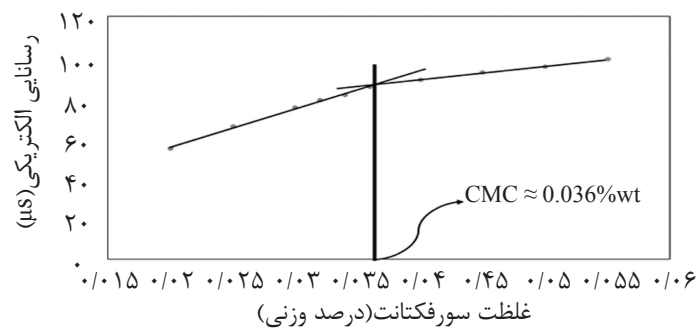
نتایج و بحث

آب‌گریزی نانوذره

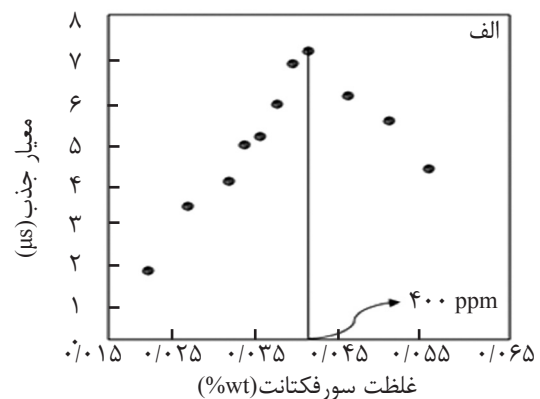
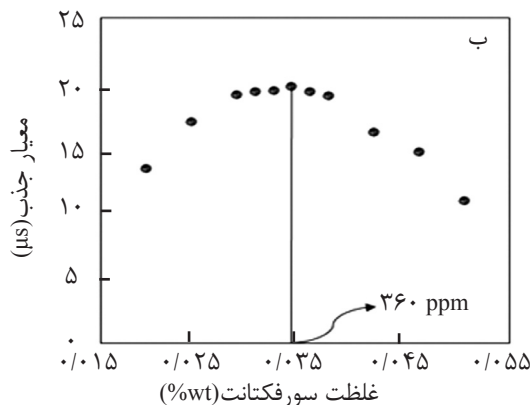
سر گروه سورفکتانت کاتیونی دارای بار مثبت و سطح ذرات نانو دارای بار منفی هستند. هر کدام از آن‌ها به

جدول ۱ میزان رسانایی در محلول‌های مختلف بر حسب میکروزیمنس

غلظت سورفکتانت (درصد وزنی)	بدون نانو ذره	نانوذره با ۰/۰۱ درصد وزنی	نانوذره با ۰/۱ درصد وزنی
۰/۰۲	۵۴/۹	۶۰/۷	۷۳/۳
۰/۰۲۵	۶۵/۶	۶۹/۸	۸۰/۴
۰/۰۳	۷۵/۱	۷۸/۷	۸۷/۸
۰/۰۳۲	۷۸/۷	۸۱/۴	۹۱/۲
۰/۰۳۴	۸۱/۳	۸۳/۸	۹۳/۷
۰/۰۳۶	۸۵/۱	۸۶/۸	۹۷/۲
۰/۰۳۸	۸۶	۸۶/۷	۹۸/۵
۰/۰۴	۸۸/۶	۸۹	۱۰۱/۴
۰/۰۴۵	۹۲/۳	۹۳/۸	۱۰۷/۹
۰/۰۵	۹۵/۲	۹۷/۳	۱۱۲/۳
۰/۰۵۵	۹۸/۸	۱۰۲/۱	۱۱۹/۷



شکل ۲ رسانایی الکتریکی بر حسب غلظت سورفکتانت



شکل ۳ معیار جذب سطحی در محدوده غلظت سورفکتانت استفاده شده. الف) در غلظت ۰/۰۱٪ وزنی نانوذره سیلیکا. ب) در غلظت ۰/۱٪ وزنی نانوذره سیلیکا.

شکل (۳) دیده می‌شود، در غلظت ۰/۰۴۰٪ وزنی از سورفکتانت، معیار جذب به حداکثر می‌رسد یعنی تک‌لایه‌ای از سورفکتانت نانوذره را فرامی‌گیرد و نانوذره به حداکثر آب‌گریزی می‌رسد.

بنابراین باعث کاهش معیار جذب می‌شود، در حالی که در شکل (۳)، معیار جذب در حال افزایش است. بنابراین در این ناحیه، جذب فقط به صورت تک لایه صورت می‌گیرد. همان‌طور که در

انعقاد^۲ حباب‌ها جلوگیری می‌کند و با افزایش ویسکوزیته بالک مایع، باعث کاهش سرعت ریزش^۳ می‌شود.

اثر افزایش نسبت فازی

در غیاب هرگونه مواد فعال سطحی، افزایش نسبت فازی باعث افزایش افت فشار و کاهش ویسکوزیته ظاهری مخلوط شد (آزمایش‌های شماره ۱۶، ۱۷ و ۱۸، جدول ۲). با افزایش نسبت فازی در حضور سورفکتانت و یا مخلوط سورفکتانت و نانوذره، افت فشار و ویسکوزیته ظاهری فوم کاهش یافت (آزمایش‌های شماره ۵ و ۷، شماره ۶ و ۸، شماره ۹ و ۱۱ و آزمایش‌های شماره ۱۰ و ۱۲، جدول ۲). همچنین طبق شکل (۵)، حباب‌های فوم بزرگتر می‌شود و افت فشار آن کاهش می‌یابد. با افزایش دبی تزریق گاز، نسبت محلول مولد فوم به کل فوم کاهش می‌یابد. بنابراین فوم با حباب‌های بزرگتر تشکیل می‌شود و فوم‌های تشکیل شده به دلیل نازک‌تر بودن فیلم مایع، زودتر از بین می‌روند. در نتیجه مقاومت فوم و افت فشار آن کاهش می‌یابد و تحرک‌پذیری فوم بیشتر می‌شود.

اثر افزایش غلظت سورفکتانت در غیاب نانوذره

با توجه به آزمایش‌های شماره ۱ و ۳ در جدول (۲)، با افزایش غلظت سورفکتانت از ۰/۵ به ۱/۵ برابر غلظت بحرانی مایسلی شدن، در غیاب نانوذره، ویسکوزیته ظاهری فوم به صورت صعودی رشد می‌کند. با توجه به شکل (۶-الف و ۶-ب)، با افزایش غلظت سورفکتانت، تعداد حباب‌ها افزایش می‌یابد و اندازه آن‌ها کوچک‌تر می‌شود. همچنین شکل (۶-پ) مبین آن است که افزایش غلظت سورفکتانت با افزایش افت فشار رابطه مستقیم دارد. به دلیل کاهش کشش سطحی و افزایش الاستیسیته سطحی حباب‌های فوم را کوچک‌تر می‌شود و تخریب فوم را کاهش می‌یابد. بنابراین قابلیت کنترل تحرک‌پذیری بهبود می‌یابد.

با توجه به شکل (۳)، با افزایش بیشتر سورفکتانت معیار جذب کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، روی سطح نانوذره‌ای 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، سرگروه کاتیونی خود را رو به بیرون نانوذره قرار داده و رسانایی را افزایش می‌دهد. در نتیجه از معیار جذب کاسته می‌شود و بعد از بیشینه آب‌گریزی، نانوذره دوباره به سمت آب‌دوستی پیش می‌رود.

با افزایش غلظت نانوذره (شکل ۳-ب)، سطح تماس نانوذره و سورفکتانت افزایش می‌یابد. بنابراین میزان جذب سورفکتانت روی نانوذره افزایش می‌یابد و نانوذره در غلظت پایین‌تری از سورفکتانت به حداکثر آب‌گریزی می‌رسد. همچنین تغییر معیار جذب در دامنه سورفکتانت می‌تواند به صورت سهمی باشد. در غلظت ۰/۱٪ وزنی سورفکتانت با توجه به بزرگ‌تر بودن رسانایی و ناچیز شدن خطای اندازه‌گیری این مشاهده تایید می‌شود.

اندازه‌گیری دینامیک خواص فوم

با تشکیل فوم ویسکوزیته ظاهری فاز آبی و CO_2 افزایش می‌یابد و باعث بهبود کنترل تحرک‌پذیری گاز دی‌اکسید کربن می‌شود. نانوذره به تنهایی قادر به تشکیل فوم نیست. مقدار کم افزایش ویسکوزیته ظاهری اندازه‌گیری شده مربوط به حضور نانوذره در فاز آبی است. جدول (۲)، ویسکوزیته ظاهری فوم تشکیل شده در غلظت‌های ۰/۰۰، ۰/۰۱ و ۰/۱۰٪ وزنی از نانوذره، غلظت‌های CMC ۰/۵، ۱ و ۱/۵ از سورفکتانت و نسبت‌های فازی ۲، ۳ و ۴ را نشان می‌دهد.

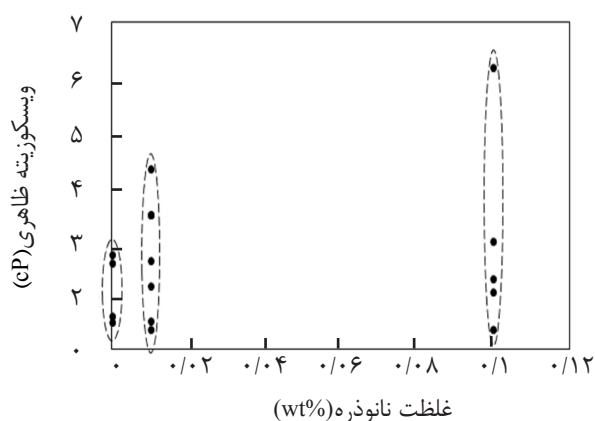
اثر افزایش غلظت نانوذره

با توجه به شکل (۴)، با افزایش غلظت نانوذره ویسکوزیته ظاهری نیز افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان به افزایش حضور نانوذرات در میان‌روی و فیلم مایع نسبت داد. افزایش حضور نانوذرات در میان‌روی مانع از نامتناسب شوندگی^۱ می‌شود. همچنین افزایش حضور نانوذرات در فیلم مایع از

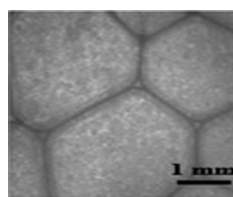
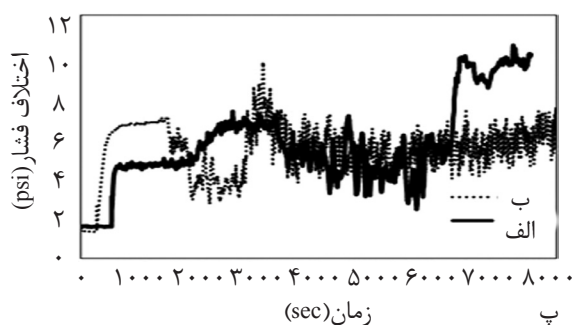
1. Deappropriation
2. Coalescence
3. Drainage

جدول ۲ افت فشار پایدار و ویسکوزیته ظاهری فوم در شرایط مختلف استفاده شده.

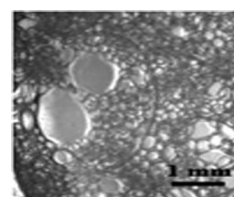
شماره آزمایش	غلظت نانوذره (% وزنی)	غلظت سورفکتانت (CMC)	نسبت فازی	افت فشار (psi)	ویسکوزیته ظاهری (cP)
۱	۰	۰/۵	۳	۴/۰۷	۰/۵۸
۲	۰/۱	۰/۵	۳	۸/۶۴	۱/۲۳
۳	۰	۱/۵	۳	۱۴/۱۸	۲/۰۲
۴	۰/۱	۱/۵	۳	۱۶/۲۵	۲/۳۱
۵	۰	۱	۲	۹/۷۶	۱/۸۵
۶	۰/۱	۱	۲	۳۱/۷۷	۶/۰۳
۷	۰	۱	۴	۶/۲۵	۰/۷۱
۸	۰/۱	۱	۴	۱۳/۳۶	۱/۵۲
۹	۰/۰۱	۰/۵	۲	۹/۹۸	۱/۸۹
۱۰	۰/۰۱	۱/۵	۲	۲۰/۴۱	۳/۸۷
۱۱	۰/۰۱	۰/۵	۴	۵/۳۲	۰/۶۱
۱۲	۰/۰۱	۱/۵	۴	۱۲/۰۲	۱/۳۷
۱۳	۰/۰۱	۱	۳	۲۰/۳۳	۲/۸۹
۱۴	۰/۰۱	۰	۳	۳/۴۲	۰/۴۲
۱۵	۰/۱	۰	۳	۳/۶۱	۰/۴۳
۱۶	۰	۰	۱	۳/۰۳	۰/۸۶
۱۷	۰	۰	۳	۳/۴۳	۰/۴۹
۱۸	۰	۰	۵	۴/۱۲	۰/۳۹



شکل ۴ ویسکوزیته‌های ظاهری فوم‌های موجود در جدول ۲ بر حسب غلظت نانوذره

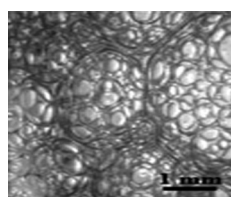
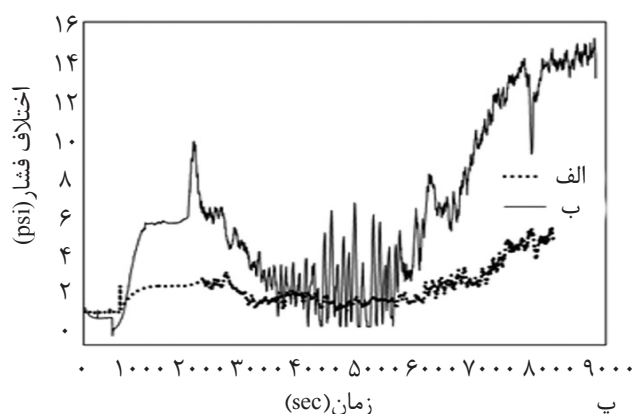


ب

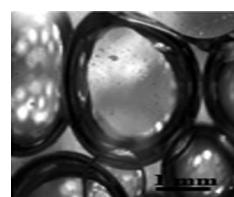


الف

شکل ۵ اشکال مورفولوژی و نمودار رفتار فشاری فوم. الف) فوم با نسبت فازی دو. ب) فوم با نسبت فازی چهار. افزایش نسبت فازی باعث کاهش تشکیل فوم و بزرگتر شدن حبابها می شود. پ) مقایسه افت فشار فوم با تغییر نسبت فازی از دو به چهار. بعد از ۷۰۰۰ sec جریان پایدار می شود.



ب



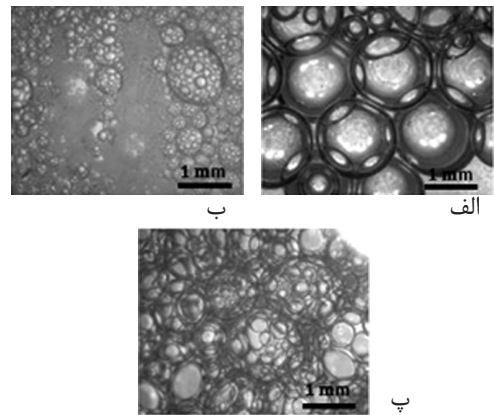
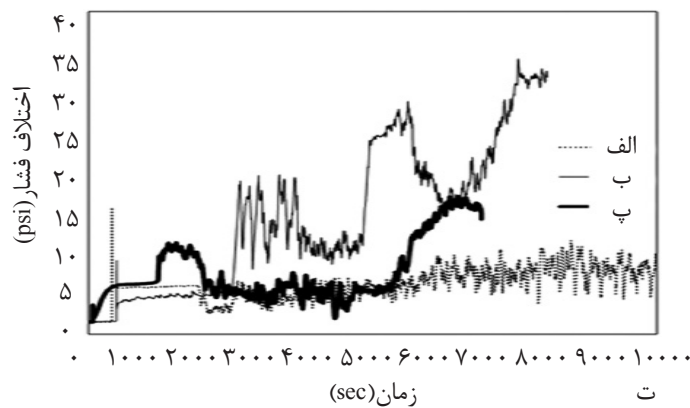
الف

شکل ۶ بررسی مورفولوژی و رفتار فشاری فوم. الف) فوم پایدار شده با سورفکتانت در غلظت CMC ۰/۵. ب) فوم پایدار شده با سورفکتانت در غلظت CMC ۱/۵. افزایش غلظت سورفکتانت باعث افزایش تشکیل فوم و کوچکتر شدن حبابها می شود. پ) مقایسه افت فشار فوم با تغییر غلظت سورفکتانت. بعد از ۷۰۰۰ sec جریان پایدار می شود.

جزیی آب گریز می شود. با افزایش آب گریزی نانوذره، میزان انرژی چسبندگی نانوذره به میان رویه افزایش می یابد. فوم با ویسکوزیته ظاهری بیشتری تشکیل می شود. همچنین با آب گریز شدن نانوذرات، آنها هم در میان رویه شرکت می کنند که می تواند علت کوچکتر شدن حبابها باشد. با افزایش غلظت سورفکتانت از ۰/۳۸ به ۰/۵۷ وزنی، ویسکوزیته ظاهری فوم از ۶/۰۳ به ۲/۳۱ کاهش می یابد (آزمایش های شماره ۴ و ۶، جدول ۲) و اندازه حبابها افزایش می یابد (شکل ۷-ب و پ). در غلظت ۱/۵ برابر غلظت بحرانی مایسلی شدن (۰/۵۷) وزنی از سورفکتانت، بر طبق نمودار معیار جذب، لایه دومی از سورفکتانت روی نانوذره شکل می گیرد و آب گریزی آن را می کاهش دهد. بنابراین نانوذره شروع به جدا شدن از میان رویه می کند و مولکول های سورفکتانت جای آن را می گیرند.

اثر افزایش غلظت سورفکتانت در حضور نانوذره

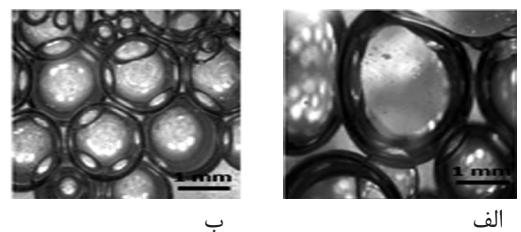
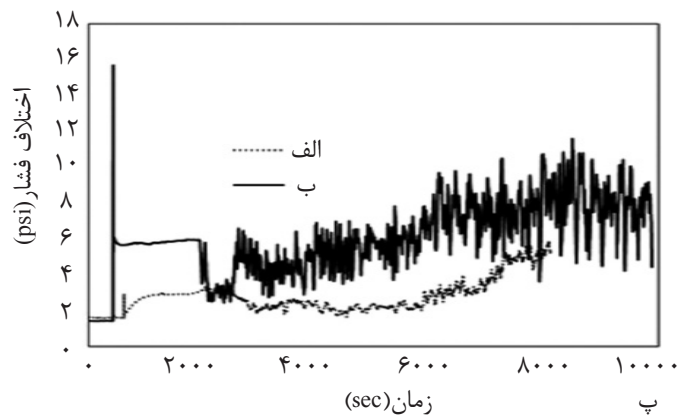
در دامنه غلظت سورفکتانت، در ۰/۳۸٪ وزنی از سورفکتانت، ویسکوزیته ظاهری یک بیشینه داشت که مطابق با بیشینه معیار جذب بود (آزمایش های شماره ۶، جدول ۲). در غلظت ذکر شده، نانوذره به حداکثر آب گریزی و حداکثر انرژی چسبندگی می رسد. بنابراین اثر سینرجیستیک نانو ذره و سورفکتانت تشدید می شود و ویسکوزیته به حداکثر می رسد. با افزایش غلظت سورفکتانت از ۰/۱۹ تا ۰/۳۸٪ وزنی، از ۱/۲۳ به ۶/۰۳ افزایش می یابد (آزمایش های شماره ۲ و ۶، جدول ۲). شکل (۶-الف و ۶-ب) نشان می دهد، حباب های فوم کوچکتر و یکنواخت تر می شوند. با افزایش غلظت سورفکتانت ناحیه ذکر شده، میزان جذب سورفکتانت بر روی نانوذره که به دلیل نیروی الکترواستاتیکی و اندروالس رخ می دهد؛ افزایش می یابد و نانوذره به صورت



شکل ۷ بررسی مورفولوژی و رفتار فشاری فوم. الف) فوم پایدار شده با سورفکتانت و نانوذره به ترتیب در غلظت CMC ۰/۵ و ۰/۱ وزنی نانوذره. ب) فوم پایدار شده با سورفکتانت و نانوذره به ترتیب در غلظت CMC ۱ و ۰/۱ وزنی نانوذره. پ) فوم پایدار شده با سورفکتانت و نانوذره به ترتیب در غلظت CMC ۱/۵ و ۰/۱ وزنی نانوذره. در دامنه سورفکتانت استفاده شده به بهینه‌ای برای افزایش تشکیل فوم و کاهش سطح حباب و یکنواخت‌تر شدن آن می‌رسیم. ت) مقایسه افت فشار فوم با تغییر غلظت سورفکتانت در حضور نانوذره. فوم «پ» بعد از ۶۰۰۰ جریان و فوم «الف» و «ب» بعد از ۷۰۰۰ پایدار شدند.

کردن نانوذره به محلول حاوی سورفکتانت و جذب سورفکتانت روی سطح نانوذره، میزان آب‌گریزی نانوذره بهبود می‌یابد. بنابراین علاوه بر سورفکتانت نانوذره هم در میان‌رویه شرکت می‌کند و فوم بیشتر، یکنواخت‌تر و کوچک‌تری تشکیل می‌شود که ویسکوزیته ظاهری بیشتر، در نتیجه تحرک‌پذیری پایین‌تری را به ما می‌دهد.

کم شدن نانوذرات در میان‌رویه باعث کم شدن ویسکوزیته ظاهری و افت فشار و همچنین بزرگ شدن حباب‌های فوم می‌شود. اثر حضور نانوذره همانطور که در شکل (الف و ب) دیده می‌شود، اضافه کرن نانوذره به محلول سورفکتانتی سبب فوم‌زایی با حباب‌های کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شد. افت فشار کاهش یافت (شکل ۸-پ) و همچنین ویسکوزیته ظاهری فوم افزایش یافت (آزمایش‌های شماره ۱ و ۲، جدول ۲). با اضافه



شکل ۸ بررسی مورفولوژی و رفتار فشاری فوم. الف) فوم پایدار شده با سورفکتانت در غلظت CMC ۰/۵. ب) فوم پایدار شده با سورفکتانت و نانوذره به ترتیب در غلظت CMC ۰/۵ و ۰/۱ وزنی. افزودن نانوذره باعث افزایش تشکیل فوم و کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شدن حباب‌ها می‌شود. پ) مقایسه افت فشار فوم با افزودن نانوذره به محلول سورفکتانتی. بعد از ۷۰۰۰ جریان پایدار می‌شود.

نتیجه گیری

کاهش یافت که نشان می‌دهد با افزایش غلظت نانوذره، به دلیل افزایش سطح تماس بین نانوذره و سورفکتانت، مقدار بیشینه آب‌گریزی در غلظت‌های پایین‌تری از سورفکتانت رخ می‌دهد. با اضافه کردن نانوذره به محلول سورفکتانتی فوم‌های کوچک‌تر، بیشتر، یکنواخت‌تر و با ویسکوزیته ظاهری بالاتر ایجاد شد. افزایش غلظت نانوذره از ۰/۰۱ به ۰/۱٪ وزنی، تاثیر معنی‌داری در افزایش ویسکوزیته ظاهری فوم دارد. در حداکثر جذب سطحی در دامنه غلظت سورفکتانت، ویسکوزیته ظاهری، اندازه حباب‌ها و توزیع یکنواخت آنها به حالت بهینه خود می‌رسد. به گونه‌ای که در ۰/۱٪ وزنی از نانوذره، CMC ۱ از سورفکتانت ویسکوزیته ظاهری فوم به مقدار بیشینه ۶/۰۳ cP رسید. همچنین با افزایش نسبت فازی، با بزرگ‌تر شدن حباب‌ها و زودتر از بین رفتن آنها، ویسکوزیته ظاهری فوم کاهش می‌یابد.

نانوذره به تنهایی قادر به تشکیل فوم نیست. با جذب سورفکتانت کاتیونی بر روی نانوذره سیلیکا با بار منفی، نانوذره از آب‌دوستی کامل به سمت آب‌گریزی جزئی می‌رود و به عنوان یک ماده فعال سطحی فوم را تشکیل می‌دهد. میزان جذب سورفکتانت بر روی سطح نانوذره را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری رسانایی محلول بررسی کرد. این مقدار در دامنه غلظت سورفکتانت داری یک بیشینه است. جذب سورفکتانت بر روی نانوذره در غلظت نزدیک و بالاتر از CMC (۰/۰۳۶٪ وزنی) به بیشینه خود رسید و بنابراین نانوذره در حداکثر آب‌گریزی قرار می‌گیرد. با افزایش غلظت نانوذره از ۰/۰۱ به ۰/۱۰٪ وزنی، جذب سورفکتانت روی نانوذره افزایش می‌یابد و بیشینه آب‌گریزی از غلظت سورفکتانت ۰/۰۴۰ به حدود ۰/۰۳۶٪ وزنی

مراجع

- [1]. Wang G. C., "A laboratory study of CO₂ foam properties and displacement mechanism," Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, 1984.
- [2]. Binks Bernard P., "Particles as surfactants—similarities and differences," Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 7, No. 1, pp. 21–41, 2002.
- [3]. Horozov Tommy S., "Foams and foam films stabilised by solid particles," Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 13, No. 3, 2008.
- [4]. Adkins, Stephanie S., "Water-in-carbon dioxide emulsions stabilized with hydrophobic silica particles," Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 9, No. 48, 2007.
- [5]. Dickson Jasper L., "Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles," Langmuir, Vol. 20, No. 19, 2004.
- [6]. Binks Bernard P., "Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles," Angewandte Chemie, Vol. 117, No. 24, 2005.
- [7]. Binks Bernard P., "Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and 'Janus' particles," Langmuir, Vol. 17, No. 16, 2001.
- [8]. Glaser Nicole., "Janus particles at liquid-liquid interfaces," Langmuir, Vol. 22, No. 12, 2006.
- [9]. Yu Jianjia., "Generation of nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foams," Presented at the Carbon Management Technology Conference held in Orlando, Florida, 2012.

- [10]. Yu, Jianjia., "Foam mobility control for nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foam," Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2012.
- [11]. Espinosa, David R., "Nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foams for potential mobility control applications," presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2011.
- [12]. Gonzenbach, Urs T, "Ultrastable particle-stabilized foams," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, No. 21, 2006.
- [13]. Cui Z-G, Cui Y-Z, Cui C-F, Chen Z and Binks B. "Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of anionic surfactant," *Langmuir*, 2010. Vol. 26, No. 1s, pp.67-74.
- [14]. Arriaga L. R., Drenckhan W., Salonen A., Rodrigues J. A., Íñiguez-Palomares R., Rioa E. and Langevina D., "On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants", *Soft Matter*. Vol. 8, No. 43, pp.:11085–97, 2012.
- [15]. Yazhgur P., Noskov B., Liggieri L., Lin S-Y., Loglio G., Miller R. and F. Ravera, "Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers," *Soft Matter*. Vol. 9, No, pp. ;9(12):3305–14, 2013.
- [16]. Binks B. P. and Bernard P., "Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions", *Langmuir*, Vol. 16, No. 23, 2000.
- [17]. Carn, Florent., "Foam drainage in the presence of nanoparticle– surfactant mixtures," *Langmuir*, Vol. 25, No. 14, 2009.
- [18]. Gary K., "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*, Vol. 282, 2006.
- [19]. T. Zhang, M. Roberts, S. L. Bryant, and C. Huh, "Foams and emulsions stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications," Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2009.
- [20] R. Singh and K. K. Mohanty, "Synergistic stabilization of foams by a mixture of nanoparticles and surfactants," presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2014.
- [21]. Carpena P., Aguiar J., Bernaola-Galván P. and Carnero Ruiz C. "Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments," *Langmuir*. Vol. 18, No. 16, pp. ;18(16):6054–8, 2002.
- [22]. Fini MF, Riahi S, Bahramian A. "Experimental and QSPR studies on the effect of ionic surfactants on n-decane–water interfacial tension," *Journal of Surfactants and Detergents*. Vol. 15, No. 4, pp. ;15(4):477–84, 2012.