

اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده برای ازدیاد برداشت نفت با آب دریای کم‌شور

میثم مهدوی نژاد^۱، امین کاظمی بیدختی^۲، علی صنعتی^۲ و محمدرضا ملایری^{۱*}

۱- بخش مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۲۴

چکیده

در مطالعه پیش رو، نانوکمپلکس جدیدی با اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیل، سنتز و به کار گرفته شده است. اصلاح سطح توسط ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG) صورت گرفته است. عملکرد این نانوکمپلکس سپس در برهم کنش‌های بین سطحی بین آب، نفت خام و سنگ دولومیتی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده پتانسیل بالای نانوکمپلکس در کاهش کشش بین سطحی است به طوری که کمترین مقدار 0.33 mN/m برای کشش بین سطحی بین نفت خام و آب دریای کم‌شور ثبت شده است. بر این اساس، مقدار غلظت بحرانی تشکیل مایسل (CMC) در سطح تماس نفت با آب مقطر و آب کم‌شور به ترتیب برابر 250 mg/L و 60 mg/L محاسبه شده است. نانوکمپلکس مورد بررسی همچنین تأثیر بسیار مناسبی بر تغییر ترشوندگی نمونه سنگ مورد بررسی داشته است، به طوری که مقدار 50 mg/L از آن زاویه تماس آب با سطح سنگ را از 128° به 26° کاهش داده است. علاوه بر این موارد، بررسی ضرایب برآزش به دست آمده از تطابق داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب نانوکمپلکس بر روی سطح دولومیت با دو مدل لانگمور و فروندلیش نشان می‌دهد که جذب نانوکمپلکس از مدل لانگمور پیروی می‌کند که قادر به توجیه میزان پایین جذب آن بوده است. علاوه بر این، حضور نمک میزان جذب را افزایش داده است. عملکرد بسیار مناسب نانوکمپلکس در غلظت‌های پایین احتمال آسیب به سازند و کاهش تراوایی را کاهش می‌دهد که مزیت اقتصادی را نیز به همراه دارد. نانوکمپلکس معرفی شده نسبت به نمونه‌های پیشین که بر پایه نانولوله‌های کربنی ساخته شده بودند، از کارایی بالاتری برخوردار بوده و به عنوان افزودنی مؤثر جهت ازدیاد برداشت از مخازن کربناته توصیه می‌شود.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های کربنی چند دیواره، اصلاح سطح با ماده فعال سطحی و پلیمر، عامل دار کردن با گروه کربوکسیل، کاهش کشش بین سطحی، تغییر ترشوندگی

مقدمه

صنعت نفت از خود نشان داده‌اند. این ذرات توسط رادوشکویچ و لوکیانوویچ کشف شدند [۸]، و دارای دو نوع تک دیواره و چند دیواره هستند. از آنجایی که نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره ذاتاً آب‌گریز هستند [۵]، استفاده از آن‌ها به دلیل ماهیت آب‌گریزشان مقدر نیست. به همین دلیل جهت آب دوست شدن باید اصلاح سطح شوند تا بتوانند به صورت پایدار در محیط آبی باقی بمانند [۷ و ۹]. نانولوله‌های کربنی چند دیواره نسبت به انواع تک دیواره بسیار ارزان‌تر هستند، بنابراین استفاده از آنها در عملیات ازدیاد برداشت نفت، هزینه زیادی را تحمیل نخواهد کرد [۲].

استفاده از نانولوله‌های کربنی در ازدیاد برداشت شیمیایی با مطالعه شن و رساسکو [۵] آغاز شده است. سپس پژوهشگران دیگری مانند ویلامیزار و همکاران [۱۰]، باعظ و همکاران [۹]، و نیز برنای و همکاران [۱۱]، به ترتیب در سال‌های ۲۰۱۰، ۲۰۱۲ و ۲۰۱۴ به بررسی قابلیت تشکیل و پایداری امولسیون نفت در آب توسط نانولوله‌های کربنی در محیط متخلخل پرداختند. این مطالعات که در دما و فشار محیط انجام شده‌اند، با موفقیت توانایی تشکیل امولسیون توسط نانولوله‌های کربنی را به اثبات رسانده‌اند. با این وجود مشکلاتی نظیر ناپایداری امولسیون تشکیل شده در شوری‌های بالا و جذب نانوذرات بر روی سطح سنگ نیز گزارش شده‌اند که برای از بین بردن آنها استفاده از غلظت‌های کم ماده فعال سطحی و پلیمر پیشنهاد شده است. در این مطالعات، سیلیسیوم دی‌اکسید و آلومینیوم اکسید برای اصلاح سطح نانولوله کربنی چند دیواره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پس از این مطالعات، پژوهش‌ها جهت استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تغییر زاویه تماس و کشش بین سطحی آب و نفت با هدف ازدیاد برداشت نفت آغاز شده است.

امروزه یکی از مشکلات اساسی صنعت نفت و گاز، کاهش تولید نفت مخازن است. این مشکل عمدتاً به دلیل کاهش منابع قطعی، ورود مخازن به انتهای عمر تولیدی و سنگین شدن نفت آن‌ها، به وجود آمده است. یکی از راه‌های حل این مشکل، تولید از مخازن توسعه نیافته، مخازن کم فشار، و نیز مخازنی است که به دلایل مختلف مورد بهره‌برداری قرار نگرفته‌اند. نفت ذخیره شده در این مخازن به دلیل شرایط خاص با روش‌های معمولی قابل استحصال نبوده و از این رو تولید از آنها باید با روش‌های ازدیاد برداشت نفت صورت پذیرد [۱ و ۲]. روش‌های زیادی از جمله روش‌های شیمیایی، گرمایی و میکروبی برای ازدیاد برداشت نفت وجود دارد که در این میان، روش‌های شیمیایی معمولی نظیر تزریق مواد فعال سطحی^۱ و پلیمر، و روش‌های گرمایی ازدیاد برداشت به علت دما و شوری بالای سیال مخزن، قادر به افزایش قابل توجه ضریب بازیافت نیستند؛ اما ثابت شده است که استفاده از نانوذرات آب‌گریز به عنوان یک روش شیمیایی، به دلیل تمایل این ذرات به چسبیدن به مولکول‌های نفت و یون‌های نمک موجود در آب، تا حدودی می‌توانند مستقل از شوری محیط رفتار نمایند [۳]. همچنین، این ذرات در دماهای بالا، پایداری بیشتری نسبت به سایر مواد شیمیایی دارند [۴]. در سال‌های اخیر نانوذرات متفاوتی در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اندازه کوچک و ساختار منحصر به فرد این ذرات، امکان مشارکت آنها در برهم‌کنش‌های سطحی سنگ/سیال و سیال/سیال را فراهم نموده و در نهایت افزایش بازدهی عملیات ازدیاد برداشت را به دنبال داشته است. در میان نانوذرات مختلف، نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن خواصی مانند هدایت الکتریکی [۵]، گرمایی و مکانیکی مناسب [۶]، فعالیت سطحی [۷] و خواص مغناطیسی و نورانی ویژه [۸]، اخیراً توانایی بالایی در استفاده در

سطح افزایش و گرانبروی نانوامولسیون تشکیل شده افزایش می‌یابد. افزایش انرژی سطحی در نتیجه ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های گروه کربوکسیلات و مولکول‌های آب، کاهش انرژی سطحی آب و نفت به واسطه قرارگیری نانوذرات دارای سطح ویژه بالا در سطح تماس آب و نفت، افزایش نیروهای واندروالسی بین نانوذرات، و افزایش سایز و تعداد قطرات آب معلق در فاز نفت به‌عنوان دلایل عملکرد مورد قبول نانوذره بیان شده‌اند. همچنین، بررسی عدد موئینگی در این مطالعه نشان داده است که با افزایش غلظت نانوذره، سه ساز و کار افزایش آب‌دوستی، کاهش کشش بین‌سطحی آب و نفت و کاهش ویسکوزیته سیال تزریقی به ترتیب بیشترین تا کمترین تأثیر را در ازدیاد برداشت نفت داشته‌اند. بر مبنای مطالعات صورت گرفته پیشین، نانوذرات به‌دلیل ویژگی‌های سطحی خاصی که دارند می‌توانند از طریق ساز و کارهای مختلفی نظیر تغییر ترشوندگی، کاهش کشش بین‌سطحی، کاهش جذب بر روی سطح سنگ، کاهش گرانبروی نفت، تشکیل و پایدارسازی سیستم‌های کلئیدی و کاهش رسوب آسفالتین، سبب بهبود تولید نفت از مخازن شوند [۱۲]. بر این اساس، در این تحقیق تلاش شده است با اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده توسط ماده فعال سطحی CTAB و پلیمر PEG، به بررسی امکان ازدیاد برداشت از محیط متخلخل در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شود. در این راستا، تأثیر عوامل مختلفی نظیر شوری محیط و دما بر پایداری نانوسیال بررسی شده است. در ادامه، اثر غلظت نانوذره و شوری محیط بر میزان کاهش کشش بین‌سطحی بین نفت و نانوسیال و غلظت بحرانی تشکیل مایسل مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، اثر زمان، غلظت نانوذره و شوری محیط بر میزان تغییر ترشوندگی سنگ کربناته مورد مطالعه قرار گرفته است.

برای نمونه، ارشادی و همکاران [۲] با بررسی تأثیر نانو هیبرید تهیه شده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و اکسید سیلیس بر تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته و ماسه سنگی، در دما و فشار محیط، دریافتند که این نانو هیبرید، به‌دلیل آب دوست بودن شدید اکسید سیلیس و فعالیت سطحی قابل ملاحظه نانولوله‌های کربنی چند دیواره، ترشوندگی سنگ‌های مذکور را به‌طور قابل توجهی از نفت دوست به آب دوست تغییر می‌دهد. سپس، النرابیجی و همکاران [۳] با مطالعه اثر غلظت نانولوله‌های کربنی چند دیواره آب‌گریز بر میزان ضریب بازیافت حاصل از عملیات ازدیاد برداشت نفت در دمای 60°C ، دریافتند که بیشترین ضریب بازیافت نفت برابر با $31/8\%$ در غلظت نانوذره برابر با $0/05\text{ wt}\%$ حاصل شده است، که نشان‌دهنده کارآمدی این نانوذرات برای عملیات ازدیاد برداشت است. این پژوهشگران همچنین نشان داده‌اند که این افزایش بازیافت می‌تواند به‌دلیل غلبه بر فشار موئینه، و همچنین تمایل این نانوذرات به تشکیل فیلم نازک بر روی سطح تماس آب و نفت به‌واسطه حرکت براونی آن‌ها باشد. در پژوهش دیگری که توسط سلیمانی و همکاران [۱] صورت گرفت از نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای افزایش ضریب بازیافت نفت استفاده شده است. نتایج این پژوهش نشان داده است که استفاده از غلظت بهینه $0/3\text{ wt}\%$ از نانوذره، $18/57\%$ افزایش بازیافت را به‌همراه داشته است. همچنین، استفاده از غلظت‌های بیشتر نانوذره به‌دلیل ایجاد مشکلات تراوایی و به‌دنبال آن کاهش میزان بازیابی نفت توصیه نشده است. الیادرانی و همکاران [۷] با مطالعه تأثیر غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی چند دیواره که توسط گروه کربوکسیلات^۱ اصلاح سطح شده بودند، نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت نانوذره، ترشوندگی شیشه از شدیداً نفت دوست به شدیداً آب دوست تغییر می‌یابد. همچنین، کشش بین‌سطحی بین آب و نفت کاهش می‌یابد، جذب نانوذره بر روی

اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره
عامل‌دار شده

عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، براساس روش بیان شده در مطالعات پیشین مؤلفین [۱۴ و ۱۵] توسط نیتریک اسید و سولفوریک اسید با نسبت مولی ۲ به ۳ صورت گرفته تا گروه عاملی کربوکسیل به ساختار نانولوله متصل شود. برای خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و حذف اسید، در چند مرحله آب مقطر به محصول واکنش اضافه می‌شود تا به اندازه ۱۰ برابر رقیق‌سازی صورت بگیرد و سپس با استفاده از کاغذ صافی μ ۰/۴ نانولوله‌ها مجدداً جداسازی و در گرمکن خشک می‌شوند. پس از آن، نانوذرات عامل‌دار شده (اکسیدی شده) با به‌کارگیری یک روش ابتکاری و با ترکیب چندین کار مشابه [۱۶ و ۱۷] توسط CTAB و پلیمر PEG اصلاح سطح شده‌اند تا در نهایت نانوکمپلکس مورد نظر تهیه شود. همان‌طور که مطالعه پیشین نویسندگان نشان می‌دهد [۱۸]، پلیمر PEG به بهبود پخش شدگی^۱ نانولوله‌ها در محیط آبی کمک می‌کند که به دلیل اتصال مناسب پلیمر به سطح نانولوله‌ها و انحلال آن در محیط آبی صورت گرفته است.

در نهایت به بررسی میزان جذب استاتیک نانوذره بر روی سطح سنگ کربناته پرداخته شده و داده‌های حاصل با دو مدل تئوری شناخته شده مقایسه شده‌اند.

مواد و روش کار

سنگ و سیالات مورد استفاده

سنگ مورد استفاده در این مطالعه براساس آنالیز پراش اشعه ایکس غالباً از دولومیت تشکیل شده است [۱۳]. جدول ۱ خواص فیزیکی سیالات مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. غلظت یون‌های موجود در آب دریا با استفاده از آزمایش کروماتوگرافی یونی محاسبه شده‌اند.

مواد شیمیایی

نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این مطالعه از شرکت نانواینترگریز آمریکا خریداری شده‌اند. همچنین، از CTAB (محصول شرکت مرک، ۹۵٪)، PEG (محصول شرکت کیمیاگران امروز با کد KEPEG 4000)، سولفوریک اسید (۹۵٪) و نیتریک اسید (۷۵٪)، هر دو محصول شرکت سیگما، برای اصلاح سطح و عامل‌دار کردن نانوذرات استفاده شده است.

جدول ۱ خواص نفت خام و آب دریا

آب دریا				نفت خام			
	سایر خواص	غلظت (mg/L)	یون		سایر خواص	درصد وزنی	آنالیز SARA
۱/۰۴	چگالی (g/cm ³)	۱۸۹۸۲	Na ⁺	۰/۸۹	چگالی (g/cm ³)	۵۲/۸	اشباع
۱/۰۲	گرانروی (cP)	۶۵۰	Ca ⁺²	۳۶	گرانروی (cP)	۵/۸	آسفالتین
		۱۷۱۰	Mg ⁺²	۲۶/۲	وزن API	۹/۷	رزین
		۵۶۵	K ⁺			۳۱/۷	آروماتیک
		۳۲۸۳۷	Cl ⁻				
		۳۳۶۰	SO ₄ ⁻²				
		۱۵۰	HCO ⁻³				
		۵۸۰۰۰	TDS				

انجام گرفته است. برای اندازه‌گیری تغییرات ترشوندگی سنگ نیز از دستگاه مشابه استفاده شده است. برای حصول اطمینان از صحت داده‌ها، تمام آزمایشات سه مرتبه تکرار شده‌اند. همچنین، لازم به ذکر است که نمونه‌های سنگ، پس از برش به مدت ۲۰ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شده و سپس به مدت ۲۴ h درون گرمکن خشک شده‌اند. پس از آن به مدت ۴۰ روز در دمای ۸۰ °C درون نفت خام غوطه‌ور شده‌اند تا ترشوندگی آنها به حالت مخزن برسد.

آزمایشات جذب استاتیک

برای اندازه‌گیری میزان جذب استاتیک نانوذره روی سطح سنگ دولومیتی، نمونه این سنگ پودر شده و از غربال ۲۰۰ تا ۳۰۰ μ عبور داده شده است. سپس به منظور پاک‌سازی، پودر حاصل با آب مقطر شسته شده و درون گرمکن خشک شده است. پس از این مرحله، یک گرم از پودر سنگ خشک با mL ۱۰ نانوسیال با غلظت‌های مختلف در تماس قرار داده شده و به مدت ۶ h بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفته است. مخلوط حاصل به مدت دو روز به صورت استاتیک نگهداری شده است و در نهایت، مخلوط پودر سنگ در محیط آبی به مدت ۱۵ min و با دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده است تا ذرات پودر سنگ از محلول نانوسیال جدا شوند [۹]. پس از طی این مرحله میزان جذب نانوذره به وسیله طیف‌سنجی پرتو فرابنفش محاسبه می‌شود. رابطه زیر نشان‌دهنده دانسیته جذب نانوذره روی دولومیت است:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه V و m به ترتیب حجم نانوسیال (بر حسب لیتر) و جرم سنگ (بر حسب گرم) هستند. در ساخت تمام محلول‌ها برای این آزمایشات، یک گرم سنگ و mL ۱۰ نانوسیال در غلظت‌های مختلف استفاده شده است.

همچنین، از CTAB برای بهبود عملکرد نانولوله‌ها در کاهش کشش بین‌سطحی بین نفت خام و آب استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا مقدار ۷۵۰ mg ماده فعال سطحی و ۲۵۰ mg پلیمر داخل یک ظرف که حاوی ۲۰ mL کلروفرم است ریخته شده و به مدت مناسب در یک حمام التراسونیک با دمای ۵۰ °C قرار می‌گیرد. پس از یکنواخت شدن نمونه‌ها، ۱۰۰ mg از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، به آرامی به این ظرف افزوده می‌شوند. بخش قابل توجهی از کلروفرم موجود در نمونه در دمای سیستم تبخیر شده و به صورت خود به خود حذف می‌گردد. در مرحله بعد مقدار ۵۰ mL آب مقطر به نمونه اضافه شده و مجدداً به مدت min ۳۰ در دستگاه اولتراسونیک^۱ قرار می‌گیرد. به این ترتیب نمونه نانوسیال همگن بدست خواهد آمد، که علاوه بر یکنواختی بسیار مناسب، پایداری بالایی جهت عدم ته‌نشینی در نمونه خواهد داشت. با توجه به ایجاد حالت یونی فعال در نانولوله‌های کربنی اکسید شده و همچنین استفاده گسترده از پیوند آروماتیک در اتصال پلیمر و ماده فعال سطحی به نانولوله‌ها، استفاده از آب مقطر، ایجاد تداخلات یونی غیر موثر در نمونه تهیه شده نهایی نانوسیال را کمتر نموده و باعث ایجاد شرایط بهتری از پایداری نانولوله‌های اصلاح سطح شده در محیط آبی می‌شود. برای بررسی پایداری نانوسیالات تهیه شده، غلظت‌های ۱۰۰ mg/L و ۲۰۰۰ mg/L از نانوذره به نمونه‌های رقیق شده آب دریا با شوری ۱۰۰۰ mg/L تا ۱۰۰۰۰ mg/L، اضافه شده و در دما و فشار محیط، به مدت ۷ روز از نظر پایداری مورد بررسی قرار گرفتند. از آنجا که شوری سبب ناپایداری نانوسیال می‌شود، برای پایداری نانوسیال مورد نظر در شوری‌های بیشتر استفاده از یک پلیمر توصیه شده است [۹].

اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی و زاویه تماس

اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی به روش قطره آویزان به وسیله دستگاه آنالیز شکل قطره (DSA 100, Kruss)

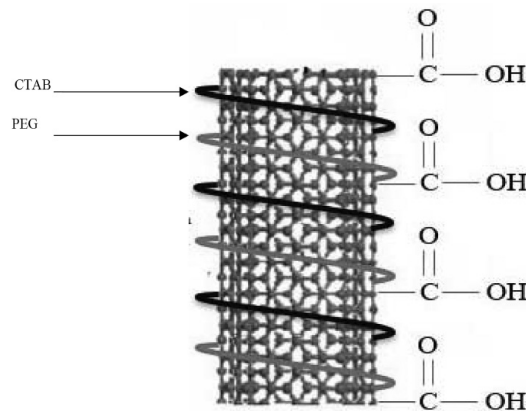
مقایسه با نانولوله چنددیواره خام نشان می‌دهند. این آزمون‌ها می‌توانند معیاری برای تعیین میزان کیفی اصلاح سطح انجام شده باشند. تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نانوکمپلکس در **شکل ۲** آورده شده است. همان‌طور که در این تصویر مشخص است ماده فعال سطحی و پلیمر، به درستی به دور نانولوله کربنی چند دیواره پیچیده شده‌اند. در **شکل ۳** نمودار آنالیز گرمایی نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده، قبل و بعد از اصلاح سطح توسط CTAB و PEG، مشاهده می‌شود. شیب ملایم نمودار الف بیانگر اصلاح سطح موفق نانولوله‌های کربنی است به‌صورتی که مطابق انتظار به‌ازای هر ۱۲ اتم کربن، یک گروه کربوکسیل در ساختار نانولوله‌ها نشاندهنده شده است. از طرفی، نقطه فروپاشی نانوکمپلکس (حدود 600°C) بسیار بالاتر از دمای مخزن است.

q بیانگر دانسیته جذب بوده که مفهوم فیزیکی آن، مقدار میلی‌گرم نانوذره جذب شده بر روی یک گرم سنگ در حالت استاتیک است. C_0 و C_e نیز به ترتیب بیانگر غلظت نانوسیال قبل و بعد از تماس آن با سنگ می‌باشند.

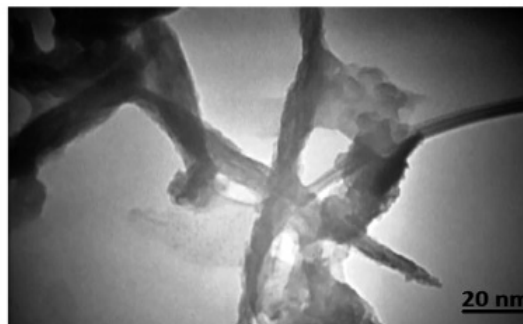
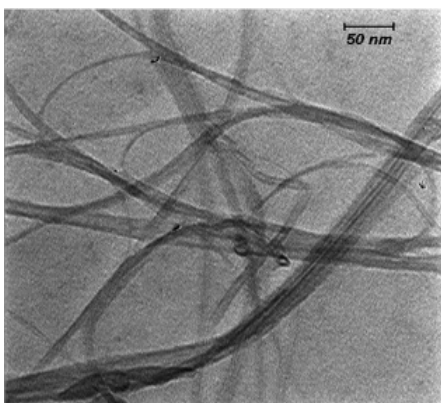
بحث و تحلیل نتایج آزمایشگاهی

مشخصه‌سازی نانوکمپلکس

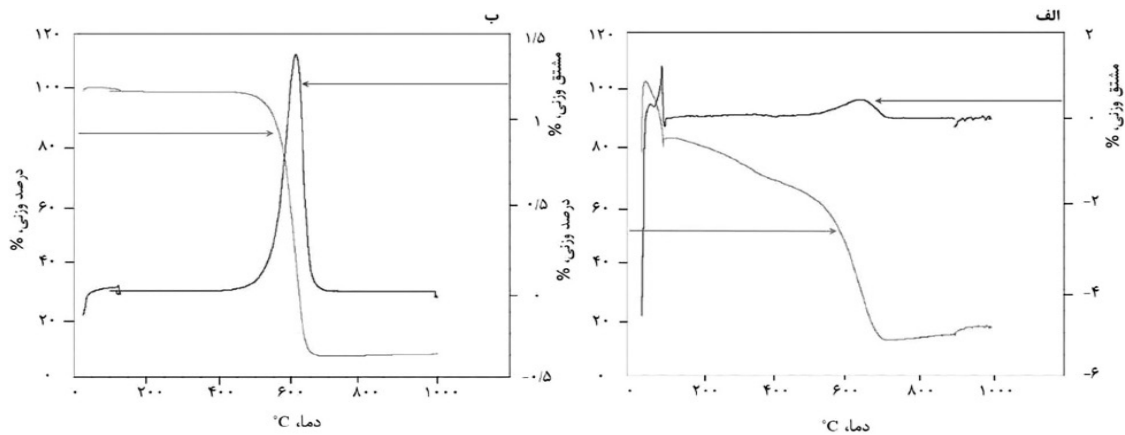
شکل ۱ نانوکمپلکس نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده و اصلاح سطح شده با CTAB و PEG را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، پلیمر و ماده فعال سطحی به دور نانولوله کربنی عامل‌دار شده پیچیده شده‌اند. **شکل‌های ۲ و ۳** نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز حرارتی نانوکمپلکس را در



شکل ۱ نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده و اصلاح سطح شده با CTAB و PEG



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نانوکمپلکس و (ب) نانولوله کربنی چند دیواره خام



شکل ۳ نتایج آنالیز گرمایی الف) نانوکمپلکس و ب) نانولوله کربنی چند دیواره خام

مطالعات انتخاب شد و به عنوان آب دریای کم شور معرفی شده است.

کشش بین سطحی

نمونه های نانوسیال با غلظت های مختلف (۱ تا ۴۰۰ mg/L) در محیط آب مقطر و آب دریای کم شور تهیه و کشش بین سطحی آنها با نفت اندازه گیری شده است.

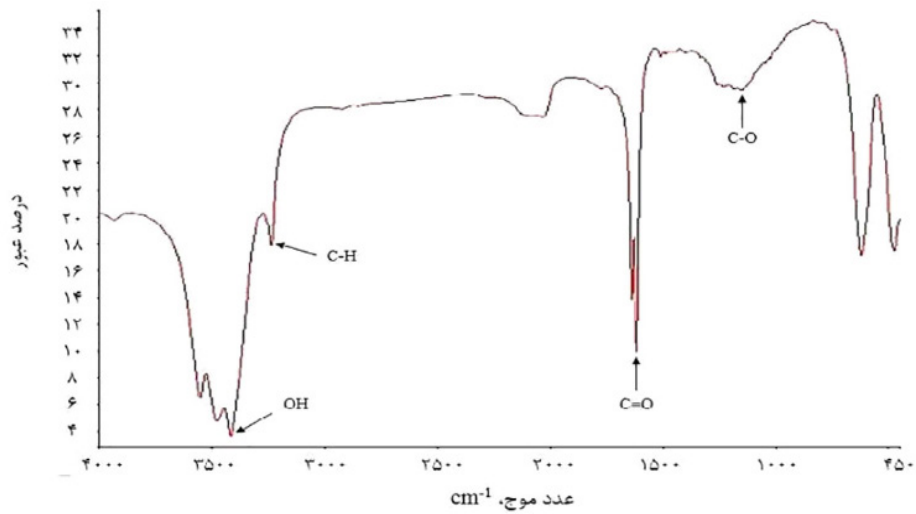
اثر شوری محیط

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، افزایش شوری محیط از آب مقطر به آب دریای کم شور باعث کاهش نیروی کشش بین سطحی آب و نفت در حضور نانوکمپلکس شده است. این کاهش می تواند به دلیل حضور یون های دو ظرفیتی در محلول و به دنبال آن تقویت نیروی دافعه بین آنها و ماده فعال سطحی موجود در نانوکمپلکس و در نتیجه راندن مولکول های ماده فعال سطحی، بیشتر به سطح تماس آب و نفت باشد. نانولوله های کربنی اصلاح سطح شده با CTAB و PEG تمایل به جایگیری در سطح تماس آب و نفت، و در نتیجه کاهش کشش بین سطحی بین این فازها دارند. با افزایش غلظت نانوسیال، تعداد نانوذرات در سطح تماس آب و نفت بیشتر شده، و در نتیجه کشش بین سطحی آنها به میزان بیشتری کاهش پیدا خواهد کرد.

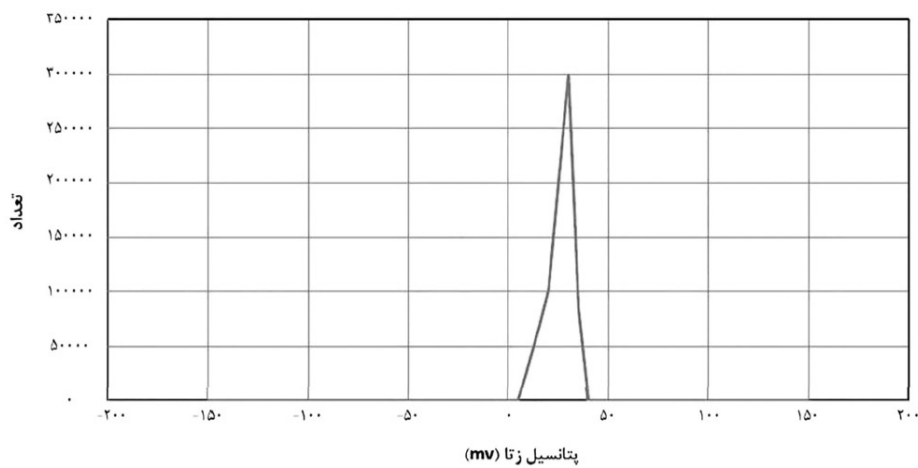
شکل ۴ نمودار طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ مربوط به نانولوله عامل دار شده را نشان می دهد. گروه های عاملی C-H،-OH،C=O و C-O در این شکل به صورت واضح قابل تشخیص هستند که نشان دهنده اکسیداسیون (عامل دار شدن) موفق نانولوله ها و وجود گروه عاملی کربوکسیل در ساختار نانولوله هاست.

پایداری شیمیایی نانوذرات

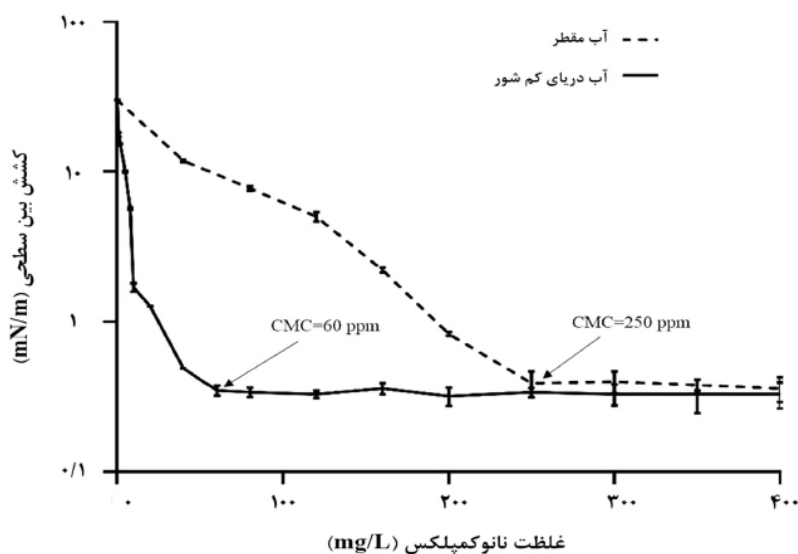
نمونه های نانوسیال با دو غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰۰ بر لیتر از نانوذره در نمونه های آب دریای رقیق شده، تهیه و در دمای محیط به مدت ۱۰ روز مورد بررسی قرار گرفتند. برای تهیه نانوسیال همگن از دستگاه التراسونیک با توان ۲۰۰ وات به مدت ۳ min استفاده شده است. نتایج حاکی از این بود که نمونه ها تا غلظت ۶۰۰۰ mg/L از نمک، در طول دوره ۱۰ روزه پایدار بوده و وجود نمک بیشتر سبب خروج محلول از پایداری شده است. براساس نتایج حاصل از آزمون پتانسیل زتا **شکل ۵**، ذرات نانوکمپلکس در محیط آب مقطر دارای بار سطحی مثبت هستند. از این رو دافعه الکترواستاتیک بین این ذرات، پایداری آنها در محیط را تثبیت می کند. اضافه کردن نمک به محیط به دلیل خنثی کردن دافعه بین نانوذرات می تواند تجمع و در نهایت رسوب این ذرات را به دنبال داشته باشد. برای اطمینان از پایداری نانوسیال، آب دریای ۱۲ بار رقیق شده با غلظت ۵۰۰۰ mg/L برای ادامه



شکل ۴ نمودار FTIR مربوط به نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده



شکل ۵ نمودار پتانسیل زتا مربوط به ذرات نانوکمپلکس در محیط آب مقطر



شکل ۶ کشش بین‌سطحی بین نفت خام و نانوسیال حاوی نانوکمپلکس در آب مقطر و آب دریای رقیق شده

غلظت نانوکمپلکس، میزان کشش بین سطحی نفت و نانوسیال در آب مقطر و آب کم‌شور، کاهش می‌یابد. تمایل نانولوله‌های کربنی به تشکیل فیلم نازک در سطح تماس آب و نفت، و نیز تثبیت حضور آن‌ها در سطح تماس به دلیل انرژی براوونی^۱، می‌تواند دلیلی بر کاهش کشش بین سطحی توسط این ذرات باشد [۳]. از طرفی، همان‌طور که پیشتر بیان شد، نانولوله‌های کربنی ذاتاً آب‌گریز هستند، لذا اصلاح سطح آن‌ها با پلیمر PEG و ماده فعال سطحی CTAB که دارای سر آب دوست قوی می‌باشد، به‌خوبی می‌تواند باعث تعادل آن‌ها در سطح تماس آب و نفت شده، و سبب کاهش نیروی کشش بین سطحی بین آب و نفت شود [۵]. علاوه بر این موارد، پوشش‌دهی سطح نانولوله‌های کربنی با ماده فعال سطحی اشاره شده، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم نانولوله‌های کربنی، می‌تواند خاصیت آمفیفیلی^۴ (آب‌دوستی و آب‌گریزی هم‌زمان) ماده فعال سطحی را به‌شدت تقویت نماید و بازدهی کاهش کشش سطحی آن را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد. باید توجه داشت که افزایش غلظت، دارای حد بهینه است، چرا که مقادیر زیاد نانوذرات می‌تواند سبب بروز مشکلاتی نظیر کاهش تراوایی سنگ و در نتیجه کاهش بازیافت نفت در مراحل بعدی شود [۱۹]. همچنین پیداست که این ماده در غلظت‌های کم، مقدار کشش بین سطحی آب و نفت را به‌شدت کاهش داده است که نشان از مزیت این ماده و عملیاتی بودن استفاده از آن در ازدیاد برداشت نفت دارد.

تغییر ترشوندگی

اثر شوری محیط

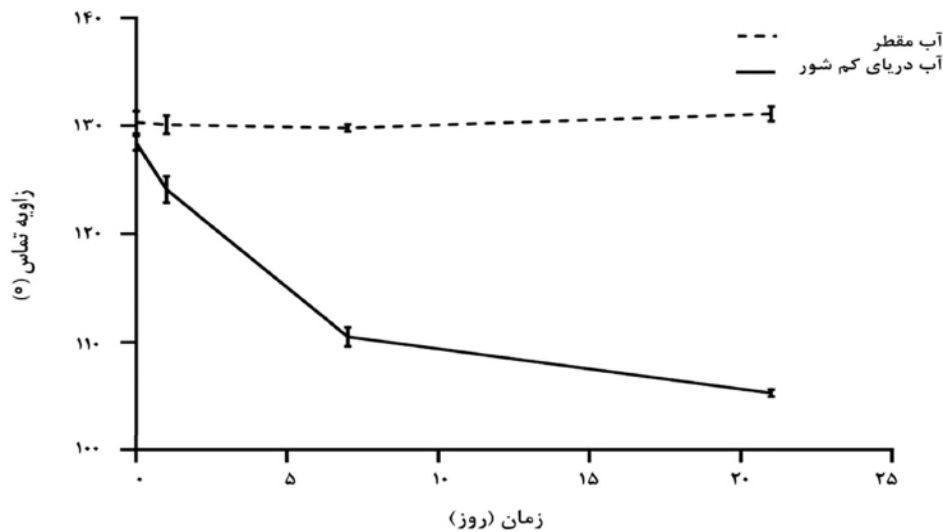
شکل ۷ نتایج به‌دست آمده از آزمون زاویه تماس نفت روی سطوح دولومیتی نفت دوست در دو محیط آب مقطر و آب دریای کم‌شور را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.

1. Critical Micelle Concentration
2. Salting-Out
3. Brownian Energy
4. Amphiphilic

این پدیده تا جایی ادامه می‌یابد که سطح تماس با نانوذرات اشباع شود. در این وضعیت، با افزودن مقادیر بیشتر نانوذره به نانوسیال، این ذرات به‌جای جای‌گیری در سطح، درون محلول نانوسیال به‌صورت مونومر باقی‌مانده، و کشش بین سطحی به‌میزان بسیار کمی کاهش خواهد یافت. در این حالت، با افزایش غلظت نانوسیال، مونومرهای نانوذرات به‌هم متصل شده و تشکیل مایسل می‌دهند. مایسل مولکول بزرگی است که از اتصال چندین مونومر به هم تشکیل می‌شود. غلظت بحرانی مایسل شدن^۱ (CMC)، به غلظتی از نانوسیال گفته می‌شود که در غلظت‌های بیشتر از آن میزان تغییرات نیروی کشش بین سطحی چشم‌گیر نباشد. با توجه به **شکل ۶** غلظت بحرانی مایسل برای حالتی که سیال پایه، آب مقطر یا آب دریای کم‌شور باشند، به‌ترتیب برابر با ۲۵۰ mg/L و ۶۰ mg/L، به‌دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود نمک در آب سبب کاهش غلظت بحرانی مایسل شدن و در نتیجه بهبود عملکرد نانوذرات شده است. این بدان معنی است که در حضور نمک به‌میزان نانوذره کمتری نیاز است تا به مقدار مشخصی کشش بین سطحی آب و نفت کاهش یابد که این کار صرفه‌جویی در هزینه‌ها و استفاده از غلظت کمتر را در پی دارد. دلیل این موضوع می‌تواند رقابت بین مولکول‌های نمک و نانوذرات برای انحلال در آب، و برتری نمک در این رقابت به‌واسطه انحلال بیشتر باشد. با انحلال نمک، نیروی دافعه بین کاتیون‌های خنثی شده و نانوذرات اصلاح سطح شده با CTAB، سبب انتقال هرچه بیشتر نانوذرات به سطح تماس آب و نفت می‌شوند و در نتیجه نیروی کشش بین سطحی با مقدار نانوذره کمتر، به میزان بیشتری کاهش می‌یابد. این ساز و کار با عنوان خروج نمک^۲ شناخته می‌شود. حضور PEG در سطح نانوذره نیز به پایداری آن در محیط آبی کمک می‌کند و مانع از تجمع و در نهایت رسوب نانوذرات می‌شود.

اثر غلظت نانوذرات

همان‌طور که در **شکل ۶** مشاهده می‌شود، با افزایش



شکل ۷ زاویه تماس نفت روی سطح دولومیت در محیط آب مقطر و آب کم شور در زمان‌های گوناگون در دمای محیط

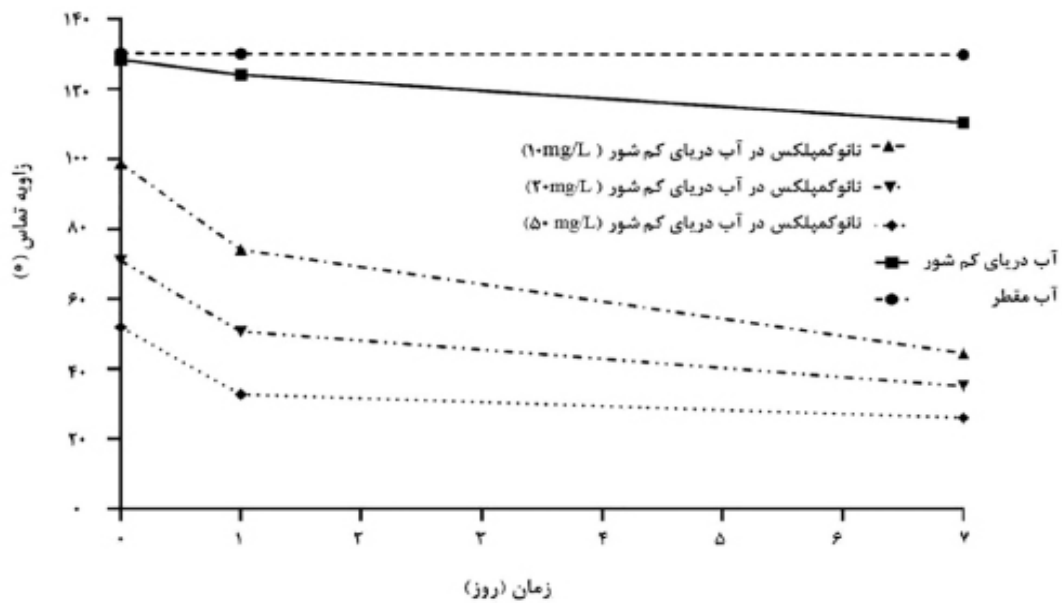
دیگر افزایش انرژی سطحی سنگ از طریق جذب نانوذرات دارای انرژی سطحی بالا بر روی سطح آن یا همان ساز و کار فشار جداکننده است که به وسیله انرژی برآوونی و نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات به وجود می‌آید. برقراری پیوند یونی بین سر کاتیونی ماده فعال سطحی و عناصر اسیدی نفت جذب شده بر روی سطح سنگ نیز می‌تواند سبب تغییر ترشوندگی سنگ شود [۲۲]. جذب استاتیک

شکل ۹ دانسیته جذب نانوکمپلکس و CTAB را در محیط‌های مختلف نشان می‌دهد. براساس این شکل، کمترین میزان جذب مربوط به نانوکمپلکس در محیط آب مقطر است. همچنین در مقایسه با CTAB، نانوکمپلکس تهیه شده در هر دو محیط آب مقطر و آب دریای کم شور میزان جذب کمتری را نشان داده است. این مقدار در بیشترین حالت به میزان ۰/۴۵۷ میلی گرم نانوکمپلکس در غلظت اولیه ۱۵۰ mg می‌رسد. با مشاهده شکل ۹ همچنین می‌توان نتیجه گرفت که حضور نمک در محلول سبب افزایش جذب نانوکمپلکس و کاهش جذب CTAB بر روی سطح سنگ کریاته شده است. این نکته می‌تواند به دلیل برهم کنش بین مولکول‌های پلیمر موجود در ساختار نانوکمپلکس با یون‌های حاصل از انحلال نمک در آب باشد.

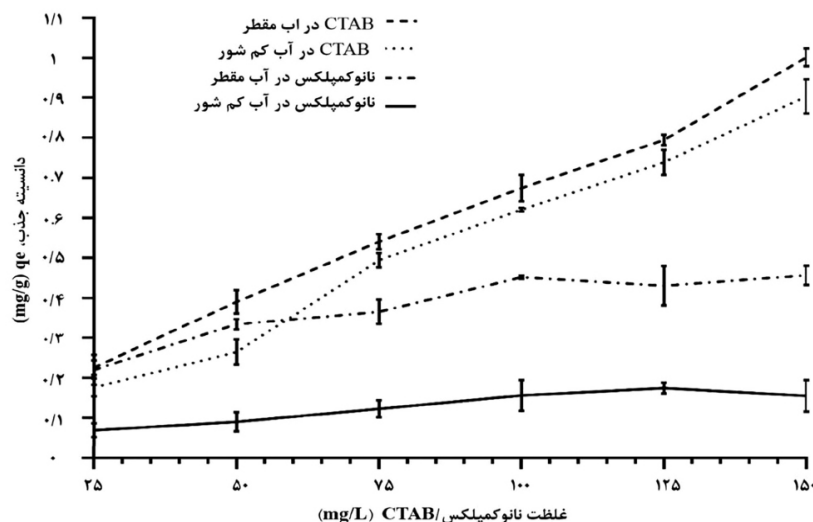
براساس این شکل می‌توان دریافت که آب مقطر تأثیری بر تغییر ترشوندگی سنگ ندارد. در مقابل، استفاده از آب دریای کم شور می‌تواند ترشوندگی سطح را از حالت نفت دوست به خنثی نزدیک کند. تأثیر زمان نیز در این فرآیند قابل مشاهده است. مطالعات پیشین نیز تغییر ترشوندگی در حضور یون‌های منیزیم، کلسیم و سولفات را تأیید کرده‌اند [۲۰ و ۲۱].

اثر غلظت نانوذرات

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزودن نانوکمپلکس به آب دریای کم شور، زاویه تماس کاهش چشم‌گیری داشته است و با افزایش غلظت، مقدار زاویه تماس بیشتر کاهش یافته است که نشان‌دهنده تغییر ترشوندگی سنگ از شدیداً نفت دوست به آب دوست است. اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی با CTAB که دارای یک دم آلی بلند و سر قطبی آب دوست است، به نانوکمپلکس این پتانسیل را می‌دهد که بتواند با آسفالتین موجود روی سطح سنگ واکنش داده و آن را جذب کند. از طرفی سر قطبی ماده فعال سطحی که آزاد است و تمایل به حضور در محیط آبی دارد، سبب جدا شدن ترکیبات نفتی سطح سنگ و ورود آن‌ها به فاز آبی می‌شود. ساز و کار پیشنهادی



شکل ۸ اثر غلظت نانوکمپلکس و زمان بر زاویه تماس سنگ-نفت-نانوسیال

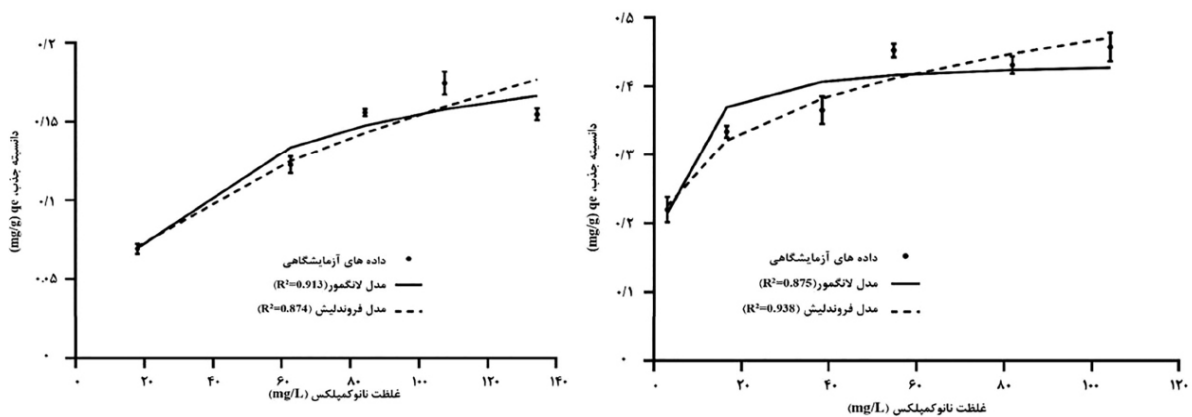


شکل ۹ دانسیته جذب نانوکمپلکس / CTAB در آب مقطر و آب دریای ۱۲ بار رقیق شده بر روی سطح سنگ

بر اساس شکل ۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که محلول نانوکمپلکس در محیط آب مقطر، با مدل لانگمور انطباق بسیار خوبی داشته و با توجه به ماهیت مدل لانگمور، می‌توان نتیجه گرفت که جذب به صورت تک لایه رخ داده و میزان جذب به مراتب پایین بوده است. وجود نمک در محیط آب مقطر، همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، میزان جذب را افزایش داده و انطباق داده‌های آزمایشگاهی بیشتر با مدل تئوری فروندلیش صورت گرفته است.

که نیروی جاذبه و اندروالس بین نانوذرات را تقویت کرده و سبب جذب آن‌ها روی سطح سنگ می‌شود. از طرفی به نظر می‌رسد که ساز و کار خروج نمک که پیش‌تر توضیح داده شد، کنترل‌کننده پدیده کاهش جذب CTAB با افزایش نمک درون محیط می‌باشد [۱۰]. داده‌های به‌دست آمده از آزمون جذب نانوکمپلکس روی سطح دولومیت، برای بررسی بیشتر با دو مدل تئوری (لانگمور^۱ و فروندلیش^۲) مقایسه شده و میزان ضرایب برآزش نیز محاسبه شده‌اند. نتایج در شکل ۱۰ قابل مشاهده هستند.

1. Langmuir
2. Freundlich



شکل ۱۰ مقایسه نتایج آزمایشگاهی جذب با مدل‌های تئوری برای نانوکمپلکس در محیط الف) آب دریای کم‌شور و ب) آب مقطر

کشش بین‌سطحی آب و نفت را تا مقادیر کمتر از 0.5 mN/m کاهش داده است و غلظت بحرانی مایسل در نانوسیالات حدود 60 mg/L درون آب دریای کم‌شور (با شوری 5000) تعیین گردیده است. عملکرد بسیار مناسب نانوکمپلکس در غلظت‌های پایین نه تنها احتمال آسیب به سازند و کاهش تراوایی و در نتیجه کاهش میزان بازیافت نفت را پایین می‌آورد، بلکه به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه است. نتایج آزمایشات تغییر ترشوندگی نشان می‌دهند که آب دریای کم‌شور در غلظت‌های کم نانوسیال، ترشوندگی سنگ کربناته را از شدیداً نفت دوست به آب دوست تغییر می‌دهد. در نهایت، بررسی ضرایب برآزش به‌دست آمده از تطابق داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب نانوکمپلکس بر روی سطح سنگ کربناته با دو مدل معروف لانگمور و فروندلیش نشان می‌دهد که جذب نانوکمپلکس بر روی سنگ پایین بوده و حضور نمک میزان جذب را افزایش داده است. با توجه به نتایج آزمایشگاهی به‌دست آمده، ساز و کار اصلی از دید برداشت، کاهش کشش بین‌سطحی بین آب و نفت، و تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به آب‌دوستی بوده که مجموع این دو ساز و کار در نهایت سبب کاهش فشار موئینه در محیط متخلخل و افزایش بازیافت نفت شده است.

از آنجاکه در مدل فروندلیش جذب به صوت ناهمگن و چند لایه‌ای اتفاق می‌افتد، رفتار جذب نانوکمپلکس در محیط آب دریای کم‌شور احتمالاً به‌صورت چندلایه‌ای اتفاق افتاده است که باعث افزایش دانسیته جذب شده است. بنابراین، استفاده از غلظت‌های بالای نانوکمپلکس در محیط‌های آبی شور باید با احتیاط صورت پذیرد.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به بررسی عملکرد نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و اصلاح سطح شده توسط CTAB و پلیمر PEG (نانوکمپلکس) به‌عنوان ماده شیمیایی نوین برای استفاده در پژوهش‌های ازدیاد برداشت از مخازن نفتی اختصاص یافته است. بر این اساس، مجموعه‌ای از آزمایشات شامل آزمون‌های پایداری، کشش بین‌سطحی، تغییر ترشوندگی، و جذب استاتیک انجام گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهند که نانوکمپلکس تهیه شده در غلظت‌های کم و زیاد (100 mg/L و 2000 mg/L) و در دمای محیط، قادر به تحمل شوری محیط تا مقدار بحرانی 6000 mg/L از نمک‌های موجود در آب دریا، بدون استفاده از پایدارکننده است که توانایی استفاده از آن در عملیات تزریق آب کم‌شور به مخزن، را اثبات می‌نماید. همچنین این نانوسیال در غلظت‌های بسیار کم،

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از مرکز تحقیقات ازدیاد برداشت دانشگاه شیراز و همچنین از کمک‌های فنی آقایان دکتر مهدی اسکروچی و دکتر مسعود ریاضی در طول

انجام این تحقیق تقدیر و تشکر می‌شود. از کمک آقای سیامک رحمانی برای جمع‌آوری نمونه‌های سنگ نیز قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1]. Soleimani H, Baig M K, Yahya N, Khodapanah L, Sabet M, Demiral B M, Burda M (2018) Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding, *Results in Physics*, 9: 39-48.
- [2] Ershadi M, Alaei M, Rashidi A, Ramazani A, Khosravani S (2015) Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for chemical enhanced oil recovery (C-EOR), *Fuel*, 153: 408-415.
- [3] Alnarabiji M S, Yahya N, Shafie A, Solemani H, Chandran K, Abd Hamid S. B, Azizi K (2016) The influence of hydrophobic multiwall carbon nanotubes concentration on enhanced oil recovery, *Procedia Engineering*, 148: 1137-1140.
- [4] Esfandyari Bayat A, Junin R, Samsuri A, Piroozian A, Hokmabadi M (2014) Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures, *Energy and Fuels*, 28, 10: 6255-6266.
- [5] Shen M, Resasco D E (2009) Emulsions stabilized by carbon nanotube-silica nanohybrids, *Langmuir*, 25, 18: 10843-10851.
- [6] Negin C, Ali S, Xie Q (2016) Application of nanotechnology for enhancing oil recovery-A review, *Petroleum*, 2, 4: 324-333.
- [7] Ghalamizade Elyaderani S M, Jafari A, Razavinezhad J (2019) Experimental investigation of mechanisms in functionalized multiwalled carbon nanotube flooding for enhancing the recovery from heavy-oil reservoirs, *SPE Journal*, 24, 06: 2681-2694.
- [8] Soleimani H, Yahya N, Baig, M K, Khodapanah L, Sabet M, Burda M, Awang M (2015) Synthesis of carbon nanotubes for oil-water interfacial tension reduction, *Oil Gas Res*, 1, 1: 1000104.
- [9] Baez J, Ruiz M P, Faria J, Harwell J H, Shiao B, Resasco D E (2012) Stabilization of interfacially-active-nanohybrids/polymer suspensions and transport through porous media, In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Society of Petroleum Engineers.
- [10] Villamizar L, Lohateeraparp P, Harwell J, Resasco D, Shiao B (2010) Interfacially active SWNT/silica nanohybrid used in enhanced oil recovery, In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, OnePetro.
- [11] Bornae A H, Manteghian M, Rashidi A, Alaei M, Ershadi M (2014) Oil-in-water Pickering emulsions stabilized with functionalized multi-walled carbon nanotube/silica nanohybrids in the presence of high concentrations of cations in water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4: 1720-1726.
- [12] Kazemzadeh Y, Dehdari B, Etemadan Z, Riazi M, Sharifi M (2019) Experimental investigation into Fe_3O_4/SiO_2 nanoparticle performance and comparison with other nanofluids in enhanced oil recovery, *Petroleum Science*, 16, 3: 578-590.
- [13] Sanati A, Rahmani S, Nikoo A H, Malayeri M R, Busse O, Weigand J J (2021) Comparative study of an acidic deep eutectic solvent and an ionic liquid as chemical agents for enhanced oil recovery, *Journal of Molecular Liquids*, 329: 115527.
- [14] Eitan A, Jiang K, Dukes D, Andrews R, Schadler L S (2003) Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites, *Chemistry of Materials*, 15, 16: 3198-3201.
- [15] Kanbur Y, Küçükyavuz Z (2011) Surface modification and characterization of multi-walled carbon nanotube, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 19, 6: 497-504.
- [16] Ravelli D, Merli D, Quartarone E, Profumo A, Mustarelli P, Fagnoni M (2013) PEGylated carbon nanotubes: preparation, properties and applications, *RSC advances*, 3, 33: 13569-13582.
- [17] Chattopadhyay J, de Jesus Cortez F, Chakraborty S, Slater N K, Billups W E (2006) Synthesis of water-soluble PEGylated single-walled carbon nanotubes, *Chemistry of Materials*, 18, 25: 5864-5868.
- [18] Kazemi-Beydokhti A, Hajiabadi S H (2018) Rheological investigation of smart polymer/carbon nanotube complex on properties of water-based drilling fluids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556: 23-29.
- [19] Hendraningrat L, Li S, Torsæter O (2013) A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111: 128-138.

- [20] Zhang P, Tweheyo M T, Austad T (2006) Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: The effect of calcium in the presence of sulfate, *Energy and Fuels*, 20, 5: 2056-2062.
- [21] Yousef A A, Al-Saleh S, Al-Kaabi A, Al-Jawfi M (2011) Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 14, 05: 578-593.
- [23] Moslan M S, Wan Sulaiman W R, Ismail A R, Jaafar M Z, Ismail I S S H A M (2016) Wettability alteration of dolomite rock using nanofluids for enhanced oil recovery, In *Materials Science Forum*, 864: 194-198.



Surface Modification of Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes for EOR Using Low Salinity Seawater

Meysam Mahdavinezhad¹, Amin Kazemi-Beydokhti², Ali Sanati² and Mohamad Reza Malayeri^{1*}

1. Department of Petroleum Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Iran

2. Department of Chemical Engineering, School of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

malayeri@shirazu.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2021.4458.3018

Received: April/19/2021

Accepted: July/16/2021

Introduction

One of the major challenges in oil industry is the declined production of oil over time. This challenge, which is caused by the reduction of proven resources and depletion of oil reservoirs, is getting worse due to increased global demand. One way to address this challenge is to produce from underdeveloped reservoirs, abandoned reservoirs, and reservoirs that have not yet been exploited. These reservoirs, due to various technical reasons, would not be extracted by conventional methods, and therefore enhanced oil recovery methods must be implemented [1,2]. There are many methods, including chemical, thermal and microbial methods, to increase oil recovery. Among these, conventional chemical methods such as surfactant and polymer injection and thermal methods due to high temperature and high salinity of the reservoirs, are not always applicable. However, it was shown that the use of hydrophobic nanoparticles as chemical agents could be somewhat independent of the reservoir salinity [3]. These nanoparticles also show better stability than other chemicals at high temperatures [4].

Among different nanoparticles, carbon nanotubes, due to their unique properties like good electrical, thermal and, mechanical conductivity [5,6], surface activity [7], and unique magnetic properties [8] have found applications in the oil industry. These particles which were discovered by Radoshkovic and Lukianovich in 1952 [8] are generally of two types, single-walled and

multi-walled. Since single and multi-walled carbon nanotubes are inherently hydrophobic [5], they could not be used as an additive in the aqueous medium for enhanced oil recovery purposes. Therefore, surface modification must be performed on these nanoparticles to become water-wet so that they can be stable in such an environment [7,9]. Furthermore, since multi-walled carbon nanotubes are much cheaper than single-walled types, then the use of multi-walled nanotubes to increase oil recovery would be more economically feasible [2].

The application of carbon nanotubes in EOR studies has been started since 2009 with the study conducted by Shen and Resasco [5]. Then, other studies were performed by Villamizar et al [10], Baez et al [9], and Bornae et al [11], in 2010, 2012, and 2014, respectively, to examine the formation and stabilization of oil in water emulsions in the presence of carbon nanotubes. Later, research studies began on the use of carbon nanotubes as additives to reduce the interfacial tension between water and oil and alter the wettability of reservoir rocks to improve oil extraction [1,2,3,7]. Based on these studies, nanoparticles could be used as a potential additive to enhance oil recovery. Accordingly, in this study, the potential application of a novel nano-complex synthesized by surface modification of multi-walled carbon nanotubes using CTAB surfactant and PEG polymer has been studied. In this regard, the impact of factors like time, reservoir salinity, and temperature on nanofluid performance has been investigated.

Materials and Methods

To examine the effectiveness of the synthesized nano-complex, several standard tests were performed that include chemical stability, interfacial tension, wettability alteration, and static adsorption tests. Before performing these tests though, nano-complex was characterized using transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analyses (TGA). Then, the chemical stability of nano-complex was investigated in a salinity range produced by diluting seawater. Measurement of the interfacial tension (IFT) was performed using pendant drop analysis by a drop shape analysis apparatus (DSA 100, Kruss, Germany). The same apparatus was also used to measure the wettability alteration of the dolomite sample. All tests were repeated three times to ensure data accuracy. Finally, static adsorption experiments were conducted to evaluate the extent of the chemical loss on the dolomite rock surface. The amounts of adsorption densities obtained were fitted against two theoretical models, namely Langmuir and Freundlich isotherms.

Results and Discussions

The characterization of nano-complex by TEM and TGA analyses proved successful wrapping of CTAB and PEG on the surface of the functionalized multi-walled carbon nanotube. Furthermore, it was revealed that the nano-complex was stable at a salinity range up to 6000 mg/L. Therefore, the salinity of 5000 mg/L is chosen as the low salinity seawater and is referred to as LSSW hereafter in this study. Then, results of IFT measurements showed that the nano-complex could reduce crude oil-brine IFT to values around 0.5 mN/m, which occurred at the critical micelle concentration of 60 ppm. As this low concentration of nano-complex could produce such low IFT value, then it could be economically used in CEOR operations without imposing considerable formation damage to the reservoir under study. Figure 1a shows the results of IFT and wettability alteration measurements. When a droplet of oil comes in contact with the nano-complex solution, nano-complex particles tend to place on the oil-water contact due to the intense surface activity created by surface-modification of the nanotube with CTAB surfactant. In addition, as the nanofluid concentration increases, the number of nanoparticles on the water-oil contact surface increases, and as a result, their interfacial tension decreases continuously. This phenomenon continues until the oil-water contact is saturated with nano-complexes. Above that concentration, additional nanoparticles remain monomer inside the nanofluid solution instead of being placed on the oil-water contact. In this case, as the concentration of the nanofluid increases, the monomers of the nanoparticles join together to form micelles. Accordingly, critical micelle concentration (CMC) is the concentration of nanofluid above which no variation occurs in the crude oil-brine IFT. According to

Figure 1a, the CMC value of nano-complex in distilled water and low salinity seawater is 250 and 60 ppm, respectively. As can be seen, the presence of salt in water reduces the CMC and improves the performance of nanoparticles. This means that in the presence of salt, fewer nanoparticles are needed to reduce a certain amount of IFT between water and oil, which brings economic advantages. This could be due to the competition between salts molecules and nanoparticles for dissolution in water and the superior solubility of salts compared to nanoparticles. The presence of PEG on the surface of nanoparticles also contributes to its stability in the aqueous environment and prevents the aggregation and eventual deposition of nanoparticles. As shown in Figure 1b, the addition of nano-complex to low salinity seawater has decreased the contact angle significantly. By increasing concentration, the contact angle value decreased further, indicating an alteration in rock wettability from a strongly oil-wet to water-wet state. Modification of carbon nanotubes' surface with CTAB surfactant, which has a long organic tail and a hydrophilic polar head, gives the nano-complex the potential to react with and absorb the asphaltenes deposited on the dolomite surface. On the other hand, the polar head of the surfactant, which tends to be present in the aqueous environment, causes the separation of asphaltene contents from the rock surface. Another proposed mechanism is the increase in surface energy of the rock by adsorbing high-energy nanoparticles on its surface. Establishing an ionic bond between the cationic head of the surfactant and the acidic elements of the oil adsorbed on the rock surface could also alter the rock wettability.

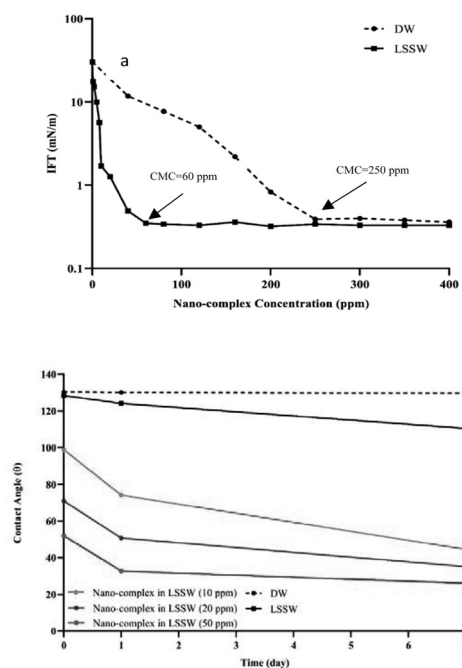


Fig. 1 a) IFT versus nano-complex concentration, **b)** contact angle variation by adding different nano-complex concentration.

The adsorption study of nano-complex in distilled water and low salinity seawater media revealed the fact that the presence of salt could increase nano-complex adsorption on the dolomite surface. However, the adsorption density in its greatest extent reached the value of 0.457 mg nano-complex per 1g of dolomite which is plausible. Higher adsorption of nano-complex on dolomite surface could be due to the interaction between the polymer molecules in the nano-complex structure with the ions resulting from the dissolution of salt in water, which enhanced the van der Waals attraction between the nanoparticles and caused them to be adsorbed on the rock surface. The experimental data obtained from nano-complex adsorption on the dolomite surface were compared with two theoretical models (Langmuir and Freundlich), and the regression coefficients were calculated for further investigation. The results are shown in Figure 2. Based on this Figure 2a, it can be inferred that the nano-complex solution in distilled water has matched the Langmuir model, and due to the nature of the Langmuir model, adsorption occurred as a single layer, and the adsorption density was very low. The presence of salt in distilled water medium, however, increased the adsorption density and fitted to the Freundlich model as presented in Figure 2b. Since the Freundlich model is used to describe heterogeneous and multilayered adsorptions, nano-complex adsorption behavior in low salinity seawater medium followed a heterogeneous pattern. Therefore, the utilization of high concentrations of nano-complexes in saline aqueous media should be carried out with caution.

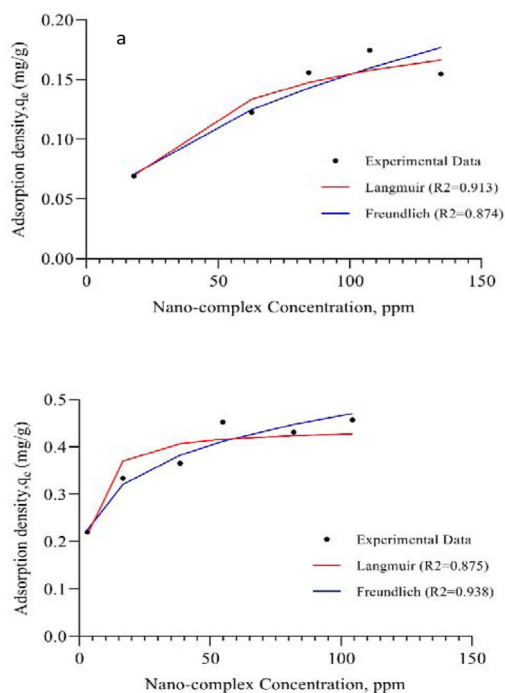


Fig. 2 Comparison of the experimental data with theoretical models for a) distilled water and b) low salinity seawater.

Conclusions

This work investigated the performance of a novel nano-complex (functionalized multi-walled carbon nanotubes modified by CTAB surfactant and PEG polymer) as a new chemical for CEOR studies. Accordingly, a series of experiments, including stability tests, IFT, wettability alteration, and static adsorption, have been performed. The results revealed that the prepared nano-complex was stable at salinity ranges up to 6000 mg/L. The synthesized nano-complex could successfully reduce the crude oil-brine IFT to values around 0.5 mN/m. Moreover, the critical micelle concentration of nano-complex was obtained around 60 mg/L. This low CMC value can bring economic advantage in CEOR operations while minimizing the formation damage. The experimental results of wettability alteration proved the potential of the nano-complex to alter the wettability of dolomite rock surfaces from oil-wet toward the water-wet state. Finally, the regression coefficients obtained by fitting the experimental data of the nano-complex adsorption with two well-established models, namely Langmuir and Freundlich, proved the low adsorption of nano-complex on dolomite rock, but the presence of salt increased the adsorption.

References

1. Soleimani H, Khurram Baiga M, Yahya N, Khodapanah L, Sabet M, Demiral M R, Burdaie M (2018) Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding, *Results in Physics*, 9: 39-48.
2. Ershadi M, Alaei M, Rashidi A, Ramazani A, Khosravani S (2015) Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR), *Fuel*, 153, 408-415.
3. Alnarabiji M S, Yahya N, Shafie A, Solemani H, Chandran K, Hamin S, Azizi K (2016) The influence of hydrophobic multiwall carbon nanotubes concentration on enhanced oil recovery, *Procedia Engineering*, 148: 1137-1140.
4. Esfandyari Bayat A, Junin R, Samsuri A, Piroozian A, Hokmabadi M (2014) Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures, *Energy and fuels*, 28: 6255-6266.
5. Shen M, Resasco D E (2009) Emulsions stabilized by carbon nanotube-silica nanohybrids, *Langmuir*, 25: 10843-10851.
6. Negin C, Saeidi A, Quan X (2016) Application of nanotechnology for enhancing oil recovery-A review, *Petroleum*, 2: 324-333.
7. Elyaderani G, Jafari A, Razavinezhad A (2019) Experimental investigation of mechanisms in functionalized multiwalled carbon nanotube flooding for enhancing the recovery from heavy-

- oil reservoirs, SPE Journal, 24, 2681-2694.
8. Soleimani H (2015) Synthesis of carbon nanotubes for oil-water interfacial tension reduction, Oil Gas Res, 01: 1000104.
 9. Baez J, Pilar Luiz M, Faria J, Harwell JH, Shiao B, Resasco D E (2012) Stabilization of interfacially-active-nanohybrids/polymer suspensions and transport through porous media, SPE Improved Oil Recovery Symposium.
 10. Villamizar L, Lohateeraparp P, Harwell J, Resasco D E, Shiao B (2010) Interfacially active SWNT/silica nanohybrid used in enhanced oil recovery, SPE Improved Oil Recovery Symposium.
 11. Bornaee A H, Manteghian M, Rashidi A, Alaei M, Ershadi M (2014) Oil-in-water Pickering emulsions stabilized with functionalized multi-walled carbon nanotube/silica nanohybrids in the presence of high concentrations of cations in water, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20: 1720-1726.