

# بررسی میزان جذب یک سرفکتانت پلیمری برروی سنگ مخزن در شرایط مختلف و مقایسه آن با HPAM

الیاس قلعه‌گلاب<sup>۱</sup> و سیاوش رباحی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه مهندسی نفت، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

۲- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۲۸

## چکیده

هدر رفتن سرفکتانت و پلیمر در طی عملیات تزریق در مخازن به‌عنوان مهم‌ترین مسأله در امکان‌پذیر بودن عملیات تزریق مواد شیمیایی محسوب می‌گردد. تزریق هم‌زمان پلیمر و سرفکتانت نیز باعث ایجاد برهم‌کنش بین سرفکتانت و پلیمر شده و سبب کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در عملکرد آن‌ها می‌گردد. بهترین راه‌حل برای برطرف نمودن این مشکل استفاده از ماده‌ای جدید به نام سرفکتانت پلیمری است که می‌تواند یک جایگزین بسیار جذاب برای استفاده هم‌زمان این دو ماده تلقی گردد. یکی از مشکلات اساسی تزریق مواد شیمیایی، جذب این مواد برروی سنگ مخزن است که به‌دلیل آن که پژوهش‌ها محدودی در رابطه با بررسی میزان جذب سرفکتانت پلیمری برروی سنگ مخزن و مقایسه آن با میزان جذب پلیمرهای معمولی انجام شده است، در این پژوهش میزان جذب یک سرفکتانت پلیمری و یک پلیمر معمولی در دماهای مختلف برروی نمونه سنگ کربناته مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده (HPAM) و پلی‌اکریل‌آمید اصلاح شده آب‌گریز (HMZPAM)، به‌عنوان یک سرفکتانت پلیمری، با استفاده از یک گروه آب‌گریز زویتری سنتز گردید و در ادامه اثر این دو پلیمر در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۰۰۰ mg/L در دمای ۲۵ تا ۸۰ °C، برروی جذب سطحی در سنگ کربناته بررسی شد. نتایج کلی حاصل از این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که جذب سطحی HPAM و HMZPAM برروی سنگ مخزنی از جنس دولومیت (دارای بار سطحی مثبت)، با افزایش غلظت پلیمر، افزایش می‌یابد. به‌طورکلی می‌توان گفت که عامل اصلی در جذب سطحی پلیمرها، نیروهای الکترواستاتیکی می‌باشند که به‌دلیل آن که پلیمر HMZPAM نسبت به پلیمر HPAM، در ساختار خود علاوه بر گروه عاملی منفی  $\text{COO}^-$ ، گروه عاملی منفی  $\text{SO}_3^-$  را نیز دارد، این گروه‌های عاملی منفی، بیشتر جذب بار مثبت سطح سنگ شده که در نتیجه سبب افزایش میزان جذب سرفکتانت پلیمری HMZPAM نسبت به HPAM می‌گردند.

**کلمات کلیدی:** سرفکتانت پلیمری، پلیمر، جذب سطحی، دما، دولومیت، کربناته

\*مسئول مکاتبات

Riahi@ut.ac.ir

آدرس الکترونیکی  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/PR.2021.4383.2988)

## مقدمه

صنعتی از آن‌ها را تحت تأثیر قرار داده است. یکی از چالش‌های اساسی آن‌ها جذب سرفکتانت و سرفکتانت پلیمری بر روی سطح سنگ مخزن بوده که برای استفاده مؤثرتر و موفقیت‌آمیز بودن پروژه ازدیاد برداشت می‌بایست دقت گردد که این ترکیبات با توجه به ویژگی‌های سنگ و سیال مخزن به نحوی طراحی و سنتز گردند تا بهترین عملکرد و کمترین مقدار جذب سطحی بر روی سنگ مخزن را داشته باشند [۲۵-۲۲]. با توجه به اینکه سنگ‌های مخازن از لحاظ ترکیب شیمیایی انواع گوناگونی از جمله سنگ‌های کربناته، ماسه‌سنگی و سیلیسی دارند، بررسی جذب سطحی سرفکتانت در هر یک از این سنگ‌های مذکور، انجام گردیده و نتایج حاصله نشان داده است که به دلیل تفاوت در ساختار شیمیایی این سنگ‌ها، میزان جذب سرفکتانت‌ها بر روی سطوح آنها متفاوت است [۲۵-۲۲].

به‌طور کلی، سطح سنگ‌های مخازن در حضور آب، گاز و نفت خام، دارای بار مثبت و منفی است که این بارها نتیجه یونیزاسیون و تفکیک گروه‌های سطحی در سطح سنگ می‌باشند. جذب سطحی مواد شیمیایی بر روی سطوح جامد تا حد بسیار زیادی تحت کنترل لایه‌های دوگانه الکتریکی در اطراف سطح سنگ است. در هنگام سیلاب‌زنی با غلظت‌های بالای سرفکتانت، مولکول‌های سرفکتانت جذب شده بر روی سطح سنگ، تجمع نموده، مایسل تشکیل شده و جذب ثابت می‌گردد [۲۵]. سرفکتانت‌ها در یک فرآیند سه مرحله‌ای جذب سطح سنگ می‌گردند که در مرحله اول سرفکتانت توسط نیروهای الکترواستاتیک بین گروه‌های آب‌دوست سرفکتانت و بارهای مثبت یا منفی سطح سنگ، جذب سطح سنگ می‌گردد [۲۸-۲۶]. مرحله دوم جذب روی سطح سنگ زمانی اتفاق می‌افتد که بین قسمت آب‌گریز جذب شده سرفکتانت روی سطح سنگ با قسمت جذب نشده

ازدیاد برداشت نفت شیمیایی یکی از تکنیک‌های مؤثر افزایش برداشت بوده و شامل تزریق پلیمر، سرفکتانت، سرفکتانت پلیمری و آکالین به مخزن می‌شود که با هدف جابه‌جایی نفت‌های به تله افتاده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد به تنهایی یا به‌صورت هم‌زمان به منظور افزایش بازده برداشت استفاده می‌شوند [۱-۵]. با توجه به مزایا و محدودیت‌های مواد مورد استفاده در فرآیند تزریق پلیمر/سرفکتانت، اگر بتوان آثار مثبت پلیمرها و سرفکتانت را در یک جزء یا ماده ایجاد کرد، این ماده جدید می‌تواند یک جایگزین جذاب برای فرآیندهای سنتی ازدیاد برداشت شیمیایی تلقی شود که نقش هر دو ترکیب را در مخزن بازی کرده و هزینه‌های مواد و هزینه‌های عملیاتی را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر، استفاده از سرفکتانت پلیمری که اثرات مثبت دو ماده را در خود دارد، می‌تواند ازدیاد برداشت نفت را به‌طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش‌های کنونی بهبود ببخشد [۱۲-۶]. سرفکتانت‌ها و سرفکتانت‌های پلیمری سبب کاهش کشش بین سطحی آب و نفت به دام افتاده در خلل و فرج سنگ مخزن، به دلیل نیروی موئینگی زیاد بعد از برداشت اولیه و ثانویه می‌گردند. از اثرات دیگر این مواد تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت دوست به آب دوست و کنترل تحرک آب در فرآیند سیلاب‌زنی است [۱۸-۱۳]. پلیمرها همچنین به‌منظور افزایش ویسکوزیته آب تزریقی و در نتیجه کاهش تحریک‌پذیری آب و نزدیک شدن آن به تحریک‌پذیری نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱-۱۹]. در سیلاب‌زنی توسط سرفکتانت‌ها، سازوکار افزایش برداشت بر پایه کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن استوار است اگرچه تأثیر IFT بیشتر از تغییر ترشوندگی است [۲۵-۲۲]. این ترکیبات ضمن داشتن مزیت‌های مختلف در پروسه ازدیاد برداشت نفت، دارای مشکلاتی نیز هستند که استفاده

یافته و در نهایت میزان جذب این نوع پلیمر بر روی سنگ مخزن ماسه‌ای، مقداری بیشتر از سرفکتانت بوده است [۶].

المورایی و همکارانش میزان جذب آلکالین و سرفکتانت را در فرآیند تزریق آلکالین/سرفکتانت و تزریق آلکالین/سرفکتانت/پلیمر بر روی یک مغزه مخزنی از جنس ماسه‌سنگ در حالت دینامیک و استاتیک در دمای مخزن (۹۰ °C) بررسی نمودند. در این پژوهش، از سدیم کربنات به‌عنوان آلکالین و سرفکتانت آلکیل آریل بنزن سولفونات و همچنین، پلیمر HPAM استفاده گردید. نتایج آزمایش جذب استاتیک سرفکتانت و آلکالین بر روی مغزه نشان داد که وقتی در محلول پلیمر/سرفکتانت/آلکالین نسبت به زمانی که محلول سرفکتانت/آلکالین در مجاورت سنگ قرار می‌گیرند، جذب سرفکتانت کمتر و جذب آلکالین بیشتر می‌گردد. اما نتایج آزمایش دینامیک نشان داد که درحالی‌که سرفکتانت/آلکالین تزریق می‌گردد، جذب بیشتر از حالت استاتیک بوده و میزان جذب آلکالین نیز مثل حالت استاتیک بیشتر از میزان جذب سرفکتانت است. ولی زمانی که در حالت دینامیک در محلول تزریقی، پلیمر وجود داشته باشد، میزان جذب سرفکتانت و آلکالین به‌شدت کاهش می‌یابد [۱۳].

الحجری و همکاران جذب پلیمرهای HPAM و پلی اکریل آمید سولفوناته AN113-VLM و AN113-VHM بر روی یک مغزه ماسه‌سنگی پودر شده را بررسی نمودند. نتایج حاصله نشان داد که میزان جذب پلیمر HPAM با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد. علاوه‌براین، میزان جذب پلیمر HPAM با جرم مولکولی ۶ میلیون دالتون بر روی ماسه‌سنگ در غلظت ۱۰۰۰ mg/L، از میزان جذب پلیمر AN113-VLM با جرم مولکولی یک میلیون دالتون، بیشتر و از مقدار جذب پلیمر AN113-VHM با جرم مولکولی ۱۲ میلیون دالتون، در هر دو حالت کمتر است.

آن برهم‌کنش صورت گرفته و سبب جذب بیشتر سرفکتانت در سطح سنگ گردد که معمولاً در غلظت‌های بالای سرفکتانت اتفاق می‌افتد [۲۹]. در مرحله آخر نیز با افزایش غلظت سرفکتانت و به‌دلیل برهم‌کنش‌هایی که بین گروه‌های آبگریز اتفاق می‌افتد، جذب افزایش می‌یابد. در نهایت هنگامی که غلظت سرفکتانت به غلظت بحرانی مایسل<sup>۱</sup> (CMC) می‌رسد، جذب سرفکتانت ثابت خواهد شد زیرا سطوح سنگ با همان بار یونی شارژ می‌گردند که سرفکتانت در ترکیب خود دارد [۳۰]. بررسی‌های دقیق‌تر فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی نشان می‌دهد که نگرانی اصلی در حین فرآیند سیلاب‌زنی سرفکتانت، جذب آن بر روی سطح سنگ است، زیرا جذب آن باعث کاهش اثر سرفکتانت در کاهش کشش بین سطحی شده که نتیجه آن کاهش بازده کلی فرآیند و به صرفه نبودن این عملیات از نظر اقتصادی است [۳۱] به همین دلیل به‌طور معمول برای جلوگیری از جذب بیش از حد سرفکتانت بر روی سطح سنگ، مقدار کمی آلکالین به‌همراه سرفکتانت تزریق می‌گردد که این مواد قلیایی با واکنش با بارهای سطح سنگ تا حد زیادی جذب سرفکتانت را کاهش می‌دهند [۳۲]. در فرآیند تزریق سرفکتانت و سرفکتانت پلیمری، اگر غلظت این مواد از غلظت بحرانی مایسل در مخزن کمتر گردد، بازده کلی این فرآیند به‌شدت کاهش خواهد یافت. بنابراین دانستن میزان جذب و هرزروی این مواد در مخزن بسیار ضروری بوده و سبب موفقیت فرآیند تزریق خواهد شد. الوهابی و همکاران میزان جذب سرفکتانت/پلیمر و تأثیر آن بر ریخت‌شناسی سطح و ترشوندگی را بررسی نمودند. آن‌ها در پژوهش خود از سرفکتانت اولفین سولفونات و پلیمر HPAM<sup>۲</sup> استفاده و اثر آن بر جذب روی سطح یک مغزه ماسه‌سنگی از معادن کلیولند اوهایو و یک مغزه مخزنی از مخازن عمان، را بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که در دمای ثابت ۵۰ °C، میزان جذب با افزایش غلظت، افزایش

1. Critical Micelle Concentration

2. Hydrolyzed Poly Acryl Amide

مخزن، از سنگ مخزن آزمایش، تیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۲</sup> گرفته شده تا نوع کانی‌ها و یون‌های آن مشخص گردد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد شیمیایی

مواد مورد استفاده شامل اکریل آمید با خلوص ۹۸٪، پلی وینیل پیرولیدون، سدیم کلرید، پتاسیم سولفات، منیزیم کلرید، سدیم هیدروکسید، اسید اکریلیک، زویتر [۲-] (متاکریلویلوکسی) اتیل دی متیل- (۳-سولفوپروپیل) آمونیوم هیدروکساید<sup>۳</sup> با خلوص ۹۵٪ بوده که از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است. اتانول و متانول از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی، تهیه شدند و سنگ استفاده شده از یکی از رخنمون‌های سازند آسماری در جنوب غرب کشور (شهرستان ایذه) تهیه گردیده است.

#### روش‌ها

#### سنتز HPAM و HMZPAM

سنتز HPAM و HMZPAM مورد استفاده در این پژوهش براساس روش قلعه گلاب و همکاران انجام گردید [۳۳]. برای سنتز HPAM و HMZPAM اکریل آمید، سدیم اکریلات و شاخه آب‌گریز (فقط برای پلیمر HMZPAM) به صورت درصد مولی ترکیب می‌شوند که در جدول ۱ نشان داده شده است. برای این منظور از یک ارلن ته گرد ۵ گردنه با پرچ نیتروژن استفاده می‌گردد. در این فرآیند، اتانول و آب دی یونیزه را ترکیب کرده، سپس سدیم اکریلات و اکریل آمید (برای HMZPAM، [۲-] (متاکریلویلوکسی) اتیل آدی متیل- (۳-سولفوپروپیل) آمونیوم هیدروکساید به عنوان شاخه آب‌گریز نیز اضافه می‌گردد) به نسبت معین در حضور مقداری پلی وینیل پیرولیدون در محلول آب/الکل با چرخش ثابت مگنت حل گردید.

مقایسه نتایج جذب استاتیک و دینامیک نشان داد که جذب در حالت دینامیک به مراتب کمتر از حالت استاتیک بوده است [۸]. سازالی و همکاران مطالعه میزان جذب اکریل آمید- ترشیری- بوتیل- سولفونات/اکریل آمید را در فرآیند تزریق پلیمر بر روی ماسه‌سنگ در دمای °C ۹۰ (دمای مخزن) بررسی نمودند. نتایج حاصله نشان داد که میزان شوری، زمان حضور این مواد در مجاورت سنگ و همچنین دما، بر میزان جذب مؤثر بوده‌اند. افزایش میزان شوری، افزایش زمان حضور مواد شیمیایی در مجاورت سنگ و نیز کاهش دما، سبب افزایش میزان جذب می‌گردد [۹].

سکسونا و همکاران اثر جذب سرفکتانت آنیونی سنتزی و سرفکتانت پلیمری سنتزی از روغن جاتروفا بر روی جذب سطحی ماسه‌سنگ به صورت استاتیکی بررسی و نتایج آزمایشگاهی را با نتایج حاصل از مدل‌های سنتیکی مقایسه نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت، میزان جذب افزایش می‌یابد و به‌طور کلی، میزان جذب سرفکتانت پلیمری مقداری بیشتر از میزان جذب سرفکتانت بر روی ماسه‌سنگ بوده است [۵]. براساس آخرین بررسی‌های انجام گردیده تنها این پژوهشگران بر روی جذب سطحی سرفکتانت‌های پلیمری مطالعه‌ای انجام داده‌اند و هیچ پژوهش دیگری در زمینه مقایسه میزان جذب سرفکتانت پلیمری و پلیمر پلی اکریل آمید هیدرولیز شده باشد، انجام نگرفته است. بدین منظور در این پژوهش آزمایشگاهی، دو نوع پلیمر شامل یک پلی اکریل آمید هیدرولیز شده (HPAM) با درجه هیدرولیز ۲۵٪ و یک سرفکتانت پلیمری (HMZPAM)<sup>۱</sup> سنتز گردید. سپس اثر این پلیمر هیدرولیز شده و سرفکتانت پلیمری بر روی جذب سطحی بر سنگ کربناته از نوع دولومیت در بازه دمایی °C ۸۰-۲۵ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت و مقدار جذب با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور تجزیه و تحلیل بهتر نتایج حاصله از جذب این مواد به روی سنگ

1. Hydrophobically Modified Zwitterionic Polyacrylamide  
2. X-Ray Diffraction  
3. [2-(Methacryloyloxy) Ethyl] Dimethyl - (3-Sulfopropyl) Ammonium Hydroxide

جدول ۱ خواص پلیمرها [۳۳]

Sample	AM (%mol)	NaAA(%mol)	Hydrophobic group (%mol)	Mw*10 <sup>6</sup>	CAC (ppm)
HPAM	۷۵/۰۰	۲۵/۰۰	۰	۷/۳۰	۸۰۰
HMZPAM	۷۱/۲۵	۲۳/۷۵	۵	۵/۷۰	۸۰۰

### اندازه‌گیری غلظت یک ماده با استفاده از اسپکتروفتومتر

برای تعیین غلظت پلیمر به روش اسپکتروفتومتری در ابتدا نیاز است که برای هر پلیمر، طول موج ماکزیمم جذب با استفاده از طیف جذب آن به دست آید. با توجه به طیف جذبی، طول موج ۶۲۰ nm برای پلیمر HPAM و طول موج ۵۴۰ nm برای پلیمر HMZPAM به دست آمد. در مرحله بعد باید منحنی کالیبراسیون به دست آید که با استفاده از آن ضریب جذب محاسبه می‌شود. روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری ضریب جذب مولی، قانون بیرا می‌باشد که رابطه آن به صورت زیر است:

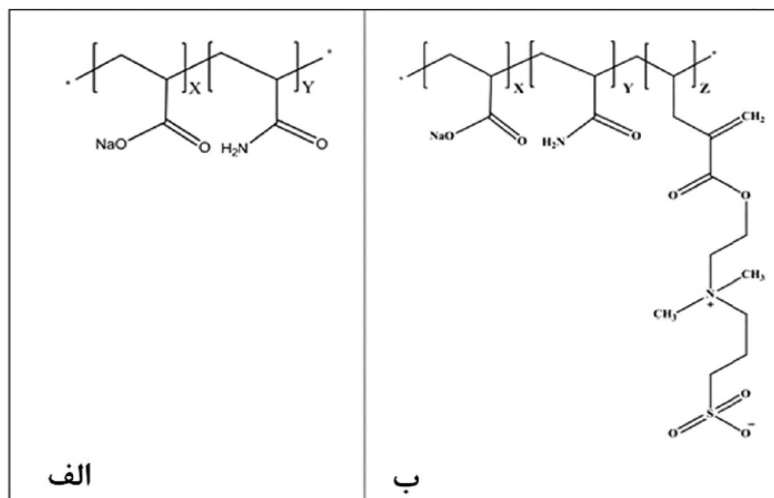
$$A = a \times c \times b \quad (1)$$

A میزان جذب که توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شود و C غلظت ماده مورد نظر درون محلول (ماده‌ای با غلظت مشخص که در آزمایشگاه ساخته شده) است و b عرض از مبدأ می‌باشد. برای این کار ابتدا دستگاه همراه با آب روی مقدار صفر تنظیم می‌گردد، سپس با استفاده از چند محلول پلیمر با غلظت مشخص میزان جذب را برای هر غلظت به دست آورده و دستگاه را کالیبره می‌کنیم. برای به دست آوردن ضریب جذب مولی مقادیر جذب (A) را برحسب غلظت‌های پلیمر رسم می‌کنیم که شیب خط رسم شده (a) برابر با ضریب جذب مولی خواهد بود. شکل‌های ۲ و ۳ شیب خط رسم شده برحسب جذب مولی را نشان می‌دهند. برای اندازه‌گیری میزان غلظت پلیمر باقی‌مانده در محلول‌ها پس از جذب بر روی پودر سنگ، مقداری از محلول را پس از به تعادل رسیدن آن و ته‌نشین شدن پودر سنگ، برداشته و به‌عنوان نمونه از آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذب گرفته می‌شود.

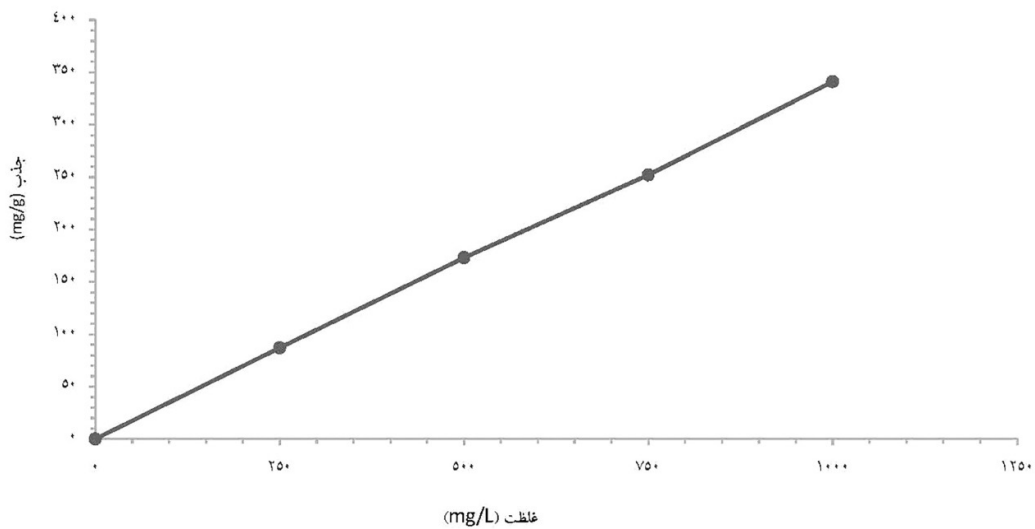
بعد از گذشت مدت زمان لازم واکنش کامل شده و محلولی شیری رنگ حاصل می‌شود. در قدم بعدی بدون حضور نیتروژن، محلول با چرخش ثابت و در حمام آب گرم برای مدت زمان مشخص قرار داده شد. سپس، محلول حاصل سانتریفیوژ شده و مایع شفاف از قسمت ته نشین شده جدا گشته و برای خالص‌سازی به آن اتانول اضافه می‌شود و دوباره سانتریفیوژ می‌گردد. در نهایت، الکل از سیستم جدا شده و پلیمر خشک می‌گردد [۳۳]. جدول ۱ خواص این پلیمرها و شکل ۱ ساختار شیمیایی آنها را نشان می‌دهد.

### بررسی جذب سطحی پلیمرها بر نمونه سنگ مخزن

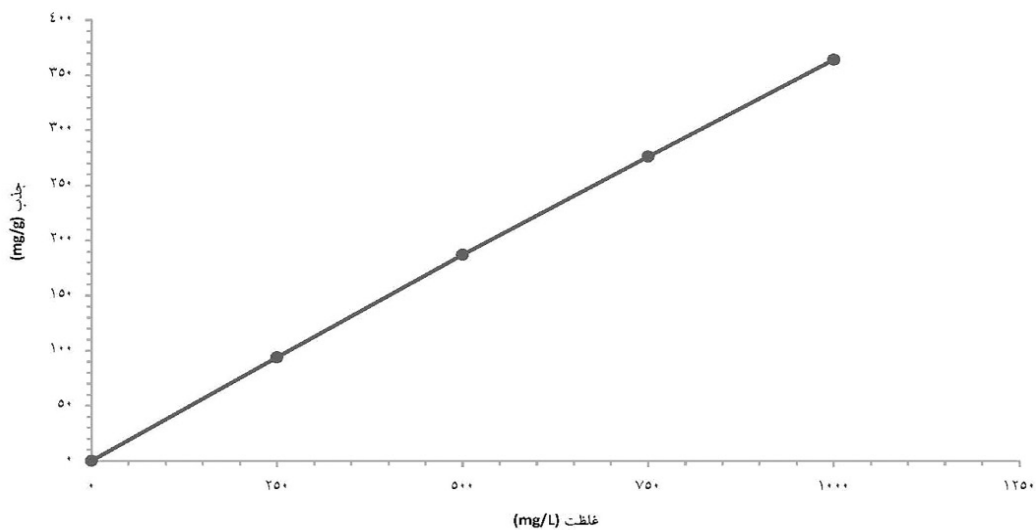
در این مطالعه با کمک روش استاتیک، میزان جذب پلیمرها بر روی ذرات پودر شده مغزه مورد بررسی قرار گرفته است. روش انجام کار به این گونه است که با ترکیب ۳ g از پودر مغزه تهیه شده با ۳۰ g از محلول پلیمر و آب (در غلظت‌های مختلف پلیمر) و قرار دادن آن بر روی همزن مغناطیسی در دمای مورد نظر و به مدت ۲۴ h، اقدام به اندازه‌گیری غلظت پلیمر باقی‌مانده در محلول می‌شود. طریقه اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده به این صورت است که بعد از ۲۴ h که محلول کاملاً با پودر سنگ مخلوط شد، آن را به مدت ۱۲ h در گرمکن و در دمای قبل قرار می‌دهیم تا کاملاً به تعادل برسد، سپس محلول را سانتریفیوژ کرده تا فاز جامد جدا گردد. در انتها مقداری از محلول به کمک بورت برداشته و غلظت پلیمر باقی‌مانده در آن را با کمک اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری می‌کنیم. به دلیل آن که میزان غلظت پلیمر اولیه مشخص است، بنابراین می‌توان میزان جذب را محاسبه نمود.



شکل ۱ الف) ساختار مولکولی HPAM و ب) ساختار مولکولی HMZPAM [۳۳]



شکل ۲ اندازه‌گیری ضریب جذب مولی برای پلیمر HMZPAM



شکل ۳ اندازه‌گیری ضریب جذب مولی برای پلیمر HPAM

در آزمایشگاه اشعه ایکس دانشکده فیزیک دانشگاه شیراز انجام شد. مطالعات XRD عمومی در محدوده زاویه  $2\theta$  برابر با  $4^\circ$  تا  $70^\circ$ ، با سرعت زاویه‌ای  $1^\circ/\text{min}$ ، روی نمونه پودری با اندازه  $75 \mu\text{m}$  انجام شد. یکی از روش‌های رایج در شناخت کانی شناسی نمونه‌های سنگی، پراش پرتو ایکس (XRD) می‌باشد. از این روش می‌توان برای شناسایی کانی‌ها، ساختار آن‌ها، اندازه و شکل بلورها، تحلیل کمی و کیفی ذرات استفاده کرد. با توجه به شکل ۴ کانی غالب نمونه سنگی آزمایش شده، کربناته و شامل کانی‌های کلسیت و دولومیت می‌باشد. برای تعیین دقیق عناصر موجود در نمونه سنگ، از آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود بیشترین عناصر تشکیل‌دهنده نمونه سنگ منتخب کلسیم (Ca) و منیزیم (Mg) می‌باشند. این عناصر دو ظرفیتی تشکیل‌دهنده اصلی سنگ‌های کربناته کلسیت و دولومیت می‌باشند.

#### XRF نمونه سنگ مخزن

نتایج حاصل از آنالیز XRF پودر نمونه در جدول ۲ نشان می‌دهد که سنگ دولومیتی مورد بررسی غنی از کلسیم و میزان  $\text{Ca}^{2+}$  در این نمونه سنگ برابر با  $35/87\%$  و مقدار  $\text{Mg}^{2+}$  برابر با  $8\%$  بوده است.

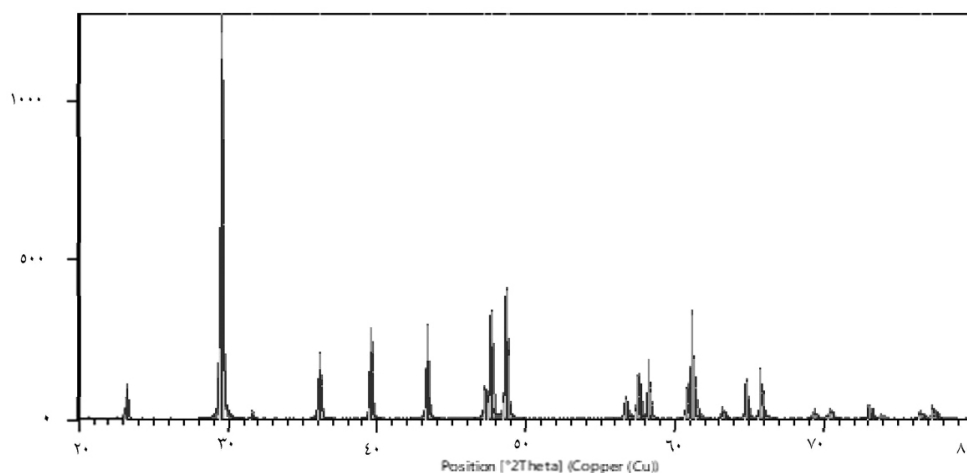
با استفاده از رابطه جذب به‌دست آمده برای هر پلیمر می‌توان مقدار C یا همان غلظت پلیمر باقی‌مانده را محاسبه نمود. رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به‌صورت خطی است و می‌توان برای هر محلول، با اندازه‌گیری میزان جذب نور، غلظت محلول را محاسبه کرد. رابطه خطی به‌دست آمده (رابطه ۱)، بیانگر تبعیت این محلول از قوانین بیر و لامبرت است. رابطه ۲ میزان جذب سطحی پلیمر را نشان می‌دهد.

$$q = M_s (C_i - C_e) / M_e * 10^{-3} \quad (2)$$

در این رابطه q برابر با جذب سطحی بر حسب mg/g،  $C_i$ ، غلظت اولیه،  $C_e$  غلظت تعادل بر حسب ppm،  $M_s$  جرم محلول و  $M_e$  جرم پودر سنگ بر حسب گرم می‌باشد.

#### XRD نمونه سنگ مخزن

از بین روش‌های مختلف شناسایی نوع کانی‌های رسی، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، متداول‌ترین روش محسوب می‌شود که در پژوهش حاضر از آن به‌عنوان روش اصلی شناسایی سنگ مخزن استفاده شده است. شناسایی عمومی همه کانی‌های تشکیل‌دهنده و شناسایی تخصصی نمونه مغزه با استفاده از دستگاه پراش سنج پیشرفته  $2\theta - \theta$  مدل Advance-D8 ساخت شرکت Bruker axS با تشعشع  $\text{K}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$  در دمای  $25^\circ \text{C}$ ،



شکل ۴ نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه منتخب



جدول ۲ آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) نمونه منتخب

عنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
مقدار	۰/۳۲	۸/۰۰	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۲	<۰/۰۱	۳۵/۸۷	۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۰۱
عنصر	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Y
مقدار	۰/۰۹	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۱
عنصر	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce
مقدار	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱
عنصر	Pr	Nd	Hf	Ta	W	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	L.O.I	Mn
مقدار	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۴۶/۳۷	۰/۰۱

### تحلیل و بررسی نتایج آزمایشات

#### بررسی جذب سطحی پلیمرها بر سطح سنگ

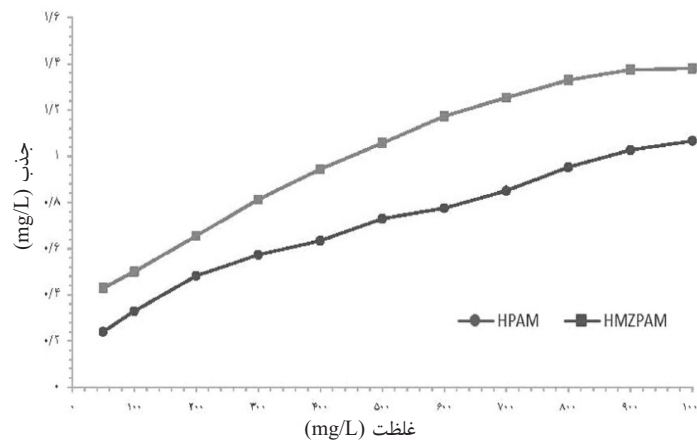
البته نه تنها فرآیند جذب بلکه پارامترهای دیگر مانند حلالیت ماده جذب شونده و جاذب در محلول نیز به تغییر دما بسیار حساس بوده و با افزایش دما، کاهش می‌یابند [۳۶-۳۸]. همچنین با افزایش دما، انرژی سینتیکی انتقال بین محلول سرفکتانت و سنگ مخزن افزایش یافته که سبب کاهش برهم کنش میان آن‌ها و در نتیجه کاهش جذب سرفکتانت می‌گردد. مضاف بر این با افزایش انرژی سینتیکی، آنتروپی سیستم نیز بالا رفته و افزایش آنتروپی سبب کاهش جذب سرفکتانت بر روی سطح می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش انرژی سینتیکی، پایداری تک لایه‌های سرفکتانت کاهش یافته که باعث می‌شود مولکول‌های سرفکتانت نظم خود را از دست داده که نتیجه این امر کاهش جذب سرفکتانت در دماهای بالا است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند حداکثر میزان جذب برای هر دو پلیمر، در غلظت ۱۰۰۰ mg/L بوده و برای HPAM و HMZPAM به ترتیب برابر با ۰/۹۰ و ۱/۱۴۸ mg/L بوده است. آزمایش‌ها در دمای ۶۰ °C و در غلظت‌های اولیه تکرار شدند که نتایج آنها در شکل ۷ آمده است. مقدار غلظت باقی‌مانده پلیمرها در ظرف مورد آزمایش نسبت به دمای ۴۰ °C، در همه موارد اندکی بیشتر بوده که بدان معناست افزایش ۲۰ درجه‌ای دما توانسته است میزان جذب پلیمرها را کاهش دهد.

شکل ۵ میزان جذب سطحی دو پلیمر HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن دولومیتی در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۰۰۰ mg/L در دمای ۲۵ °C را نمایش می‌دهد. جذب فرآیندی است که شامل برهم کنش بین فازهای مایع-جامد و انتقال جرم از فاز مایع به جامد است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، با افزایش غلظت پلیمر، میزان جذب در سطح سنگ نیز افزایش پیدا می‌کند. روند افزایش تا حدود غلظت ۸۰۰ mg/L که همان نقطه غلظت بحرانی تجمع (CAC)<sup>۱</sup> می‌باشد شدیداً صعودی بوده و بعد از آن روند جذب کند شده و با شیب کمی افزایش می‌یابد. بنابراین، فرآیند جذب دارای یک دوره کوتاه جذب سریع و به دنبال آن یک دوره طولانی با جذب آهسته می‌باشد [۳۵-۳۷]. حداکثر میزان جذب در این دما برای HPAM به ۱/۰۶۶ و برای HMZPAM به ۱/۳۸ mg/g است.

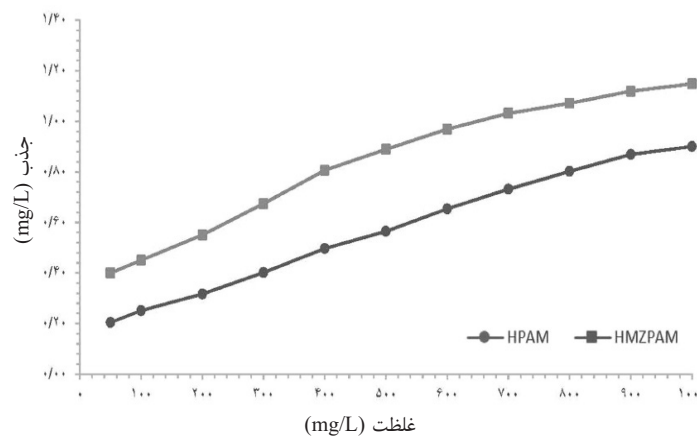
در ادامه، آزمایش‌های قبل با همان غلظت‌ها در دمای ۴۰ °C تکرار شدند و نتایج آن در شکل ۶ مشاهده می‌گردد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند افزایش حدود ۱۵ درجه‌ای دما سبب کاهش جزئی در میزان جذب پلیمرها بر سطح سنگ شده است که به دلیل آن که جذب یک فرآیند گرمازاست، در نتیجه افزایش گرما سبب کاهش جذب می‌گردد.

1. Critical Associated Concentration

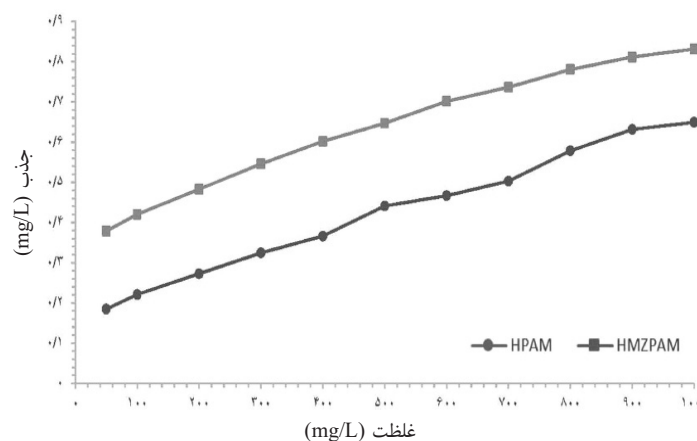




شکل ۵ میزان جذب HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن در دمای ۲۵ °C



شکل ۶ میزان جذب HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن در دمای ۴۰ °C



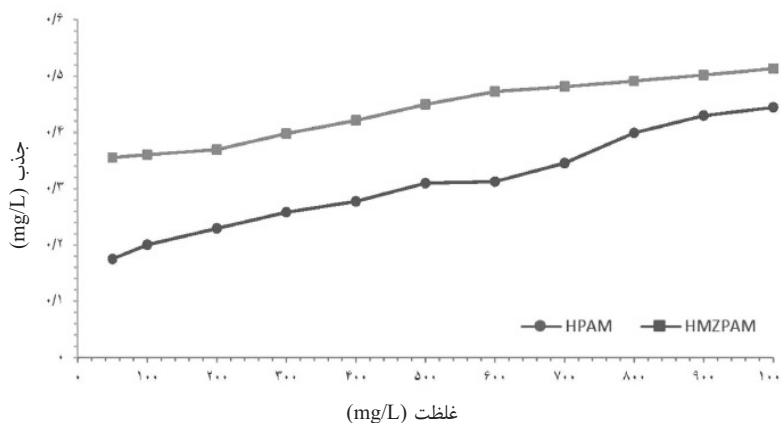
شکل ۷ میزان جذب HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن در دمای ۶۰ °C

می‌شوند. در نتیجه میزان جذب نیز افزایش یافته و بیشینه مقدار جذب در غلظت ۱۰۰۰ mg/L هر دو پلیمر اتفاق افتاده است [۳۵]. بالاترین دمای که آزمایش‌های جذب سطحی در آن انجام شده دمای ۸۰ °C (دمای مخزن حدود ۷۶ °C است) است.

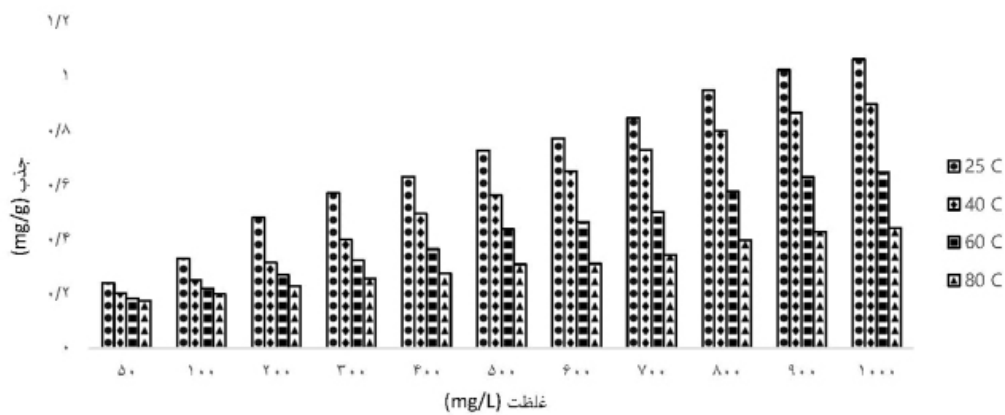
همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد در دمای ۶۰ °C نیز میزان جذب سطحی پلیمر HMZPAM بیشتر از مقدار جذب سطحی HPAM بوده زیرا این ماده در ساختار خود عامل منفی بیشتری داشته که این گروه‌ها بیشتر جذب بار مثبت سطح سنگ

در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۰۰۰ mg/L بر لیتر در دمای ۲۵ تا ۸۰ °C در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داد که با افزایش غلظت پلیمر، میزان جذب افزایش می‌یابد. در بررسی مطالعات گذشته مشخص شد که میزان جذب پلیمر و سرفکتانت پلیمری (HMZPAM) بستگی به نیروهای مانند جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند کوالانسی، پیوند هیدروژنی، پیوند هیدروفوبیکی و حلالیت گروه‌های یونی موجود در زنجیره آن‌ها دارد و به‌طور کلی می‌توان گفت از بین این عوامل، عامل اصلی در جذب سطحی پلیمرها، نیروهای الکترواستاتیکی است [۴۰]. پلیمر HPAM در ساختار خود دارای گروه عاملی  $\text{COO}^-$  بوده ولی پلیمر HMZ- PAM در ساختار خود علاوه بر این گروه، گروه عاملی منفی  $\text{SO}_3^-$  را نیز داشته و در واقع می‌توان گفت که HMZPAM نسبت به HPAM گروه‌های عاملی منفی بیشتری داشته که این گروه‌ها بیشتر جذب بار مثبت سطح سنگ می‌شوند و در نتیجه میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۳۶-۳۸]. همان‌گونه که نمودارها نشان می‌دهند شیب نمودار جذب پلیمر HPAM تندتر از نمودار جذب HMZPAM بوده و شیب نمودار در غلظت‌های بالاتری ثابت می‌گردد که علت آن می‌تواند تعداد گروه‌های عاملی منفی بیشتر HMZPAM باشد که در نتیجه آن، این پلیمر بارهای مثبت سطح سنگ را بیشتر جذب نموده و بار سطح را در غلظت‌های پایین‌تر خنثی می‌نماید [۳۵-۳۸].

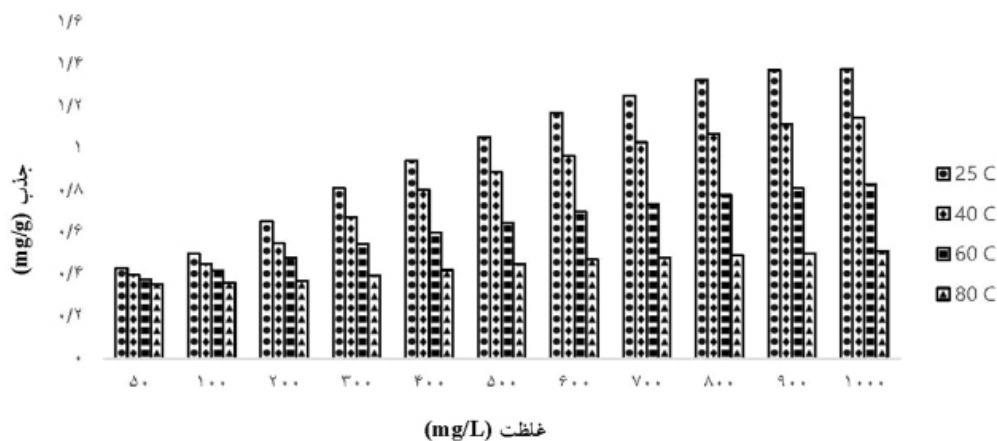
همه آزمایش‌ها با شرایط قبل ولی در دمای ۸۰ °C تکرار شدند و نتایج آن‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج مشهود است، افزایش دما تأثیر مثبتی بر کاهش جذب پلیمرها داشته است. علاوه بر این همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۹۰۰ mg/L از پلیمر HPAM، روند افزایش جذب شیب تندی داشته و در غلظت ۸۰۰ mg/L به بعد تقریباً ثابت می‌گردد که در مقایسه با دمای قبل میزان جذب کاهش پیدا کرده است. اعظم و همکارانش در بررسی تأثیر دما بر جذب سطحی سرفکتانت سنتزی آنیونی به این نتیجه رسیدند که دما بر میزان جذب این مواد مؤثر بوده و آن را کاهش داده که نشان می‌دهد دما یک فاکتور بسیار مهم در جذب سطحی است [۳۷]. بررسی‌های به‌عمل آمده در پژوهش حاضر نیز نتایج مشابهی را نشان داد که دلیل آن حضور هر دو عامل آنیونی و کاتونی در ترکیب این سرفکتانت پلیمری زویتری (HMZPAM) است. شکل ۸ میزان جذب HMZPAM بر روی سنگ مخزن در دمای ۸۰ °C را نشان می‌دهد. افزایش میزان جذب این پلیمر با افزایش غلظت با شیب کمی افزایش می‌یابد و در غلظت ۸۰۰ mg/L به بعد تقریباً ثابت می‌گردد. در مقایسه با پلیمر HPAM نیز میزان جذب بالاتر بوده است. نتایج کلی حاصل از بررسی جذب سطحی دو پلیمر HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن که از جنس کربناته دولومیتی (دارای بار سطحی مثبت)



شکل ۸ میزان جذب HPAM و HMZPAM بر روی سنگ مخزن در دمای ۸۰ °C



شکل ۹ میزان جذب HPAM بر روی سنگ مخزن در غلظت‌ها و دماهای مختلف



شکل ۱۰ میزان جذب HMZPAM بر روی سنگ مخزن در غلظت‌ها و دماهای مختلف

PAM به دلیل داشتن دو گروه منفی، بیشتر بوده است. با افزایش غلظت سرفکتانت پلیمری و پلیمر میزان جذب افزایش یافته که در غلظت بحرانی تجمع (CAC) تقریباً به حداکثر میزان خود رسیده و بعد از این غلظت تقریباً ثابت می‌گردد. نتایج حاصل از افزایش دما نیز نشان داد که با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش حلالیت گروه‌های منفی  $\text{COO}^-$  و  $\text{SO}_3^-$  موجود در ساختار این مواد است که نتیجه آن کاهش تشکیل پیوند بین این یون‌ها و یون‌های مثبت سطح سنگ بوده است. با افزایش دما، اختلاف میزان جذب  $\text{HMZ}^-$  PAM و  $\text{HPAM}$  بر روی سنگ به هم نزدیک شده و در غلظت CAC اختلاف میزان جذب در دمای  $25^\circ\text{C}$  از  $0.38 \text{ mg/g}$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  به  $0.07 \text{ mg/g}$  می‌رسد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه یکی از مشکلات اصلی فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی جذب سطحی این مواد است، مطالعه آزمایشگاهی میزان جذب سرفکتانت پلیمری  $\text{HMZPAM}$  و پلیمر  $\text{HPAM}$  بر روی ذرات تمیز سنگ کربناته دولومیتی در غلظت‌ها و دماهای مختلف انجام گردید. نتایج حاصل از XRD سنگ نشان داد که حدود  $50\%$  این سنگ از یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  تشکیل شده که به‌عنوان سایت‌های فعال برای جذب  $\text{HPAM}$  و  $\text{HMZPAM}$  عمل می‌کنند.  $\text{HMZPAM}$  در ساختار خود گروه‌های عاملی  $\text{COO}^-$  و  $\text{SO}_3^-$  و  $\text{HPAM}$  نیز گروه عاملی  $\text{COO}^-$  دارد که این گروه‌های منفی جذب یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  سطح سنگ شده که باعث جذب سطحی سرفکتانت پلیمری و پلیمر شده و میزان جذب سطحی  $\text{HMZ}^-$

## مراجع

- [1]. Thomas S (2008) Enhanced oil recovery - an overview, *Oil Gas Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 6: 9-19.
- [2]. Alvarado V, Manrique E (2010) Enhanced oil recovery: an update review, *Energies*, 3: 1529-1575.
- [3]. Zhao T H, Xing J Y, Dong Z M, Tang Y L, Pu W F (2015) Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54: 10568-10574.
- [4]. Gou S, Ye Z, Chang J, Gou G, Feng M (2011) Modular amino acid amide chiral ligands for enantioselective addition of diethylzinc to aromatic aldehydes, *Applied Organometallic Chemistry*, 25: 448-453.
- [5]. Fava A, Eyring H (1956) Equilibrium and kinetics of detergent adsorption—a generalized equilibration theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 60, 7: 890-898.
- [6]. Al-Wahabi Y, Al-Hashemi A Z, Joshi S, Mosavat N, Rudyk S, Al-khamisi S, al-kharusi T, al-Sulaimani H (2017) Mechanistic study of surfactant/polymer adsorption and its effect on surface morphology and wettability, SPE-185327-MS.
- [7]. Olajire A A (2014) Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges, *Energy*, 77: 963-982.
- [8]. Al-Hajri S, Mahmood S M, Akbari S, Abdulelah H, Yekeen N, Saraih N (2020) Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189.
- [9]. Sazali R A, Roslan M S, Jarrahian K (2019) Adsorption study of acrylamide-tertiary-butyl sulfonate (ATBS)/acrylamide copolymer in polymer flooding enhanced oil recovery (EOR) process, *Journal of Physics: Conference Series*, 1349.
- [10]. Golabi E, Seyedeyn-Azad F, Ayatollahi Sh (2009) Chemical induced wettability alteration of carbonate reservoir rock, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 6, 1: 66-73.
- [11]. Golabi E, Seyedeyn-Azad F, Ayatollahi Sh, Hoseini N, Akhlaghi N (2012) Experimental study of wettability alteration of limestone rock from oil-wet to water-wet using various surfactants, This paper was prepared for presentation at the SPE Heavy Oil Conference Canada held in Calgary, Alberta, Canada, 12-14 June.
- [12]. Al-Sabagh A M (2000) Surface activity and thermodynamic properties of water-soluble polyester surfactants based on 1, 3-dicarboxymethoxybenzene used for enhanced oil recovery, *Polymers for Advanced Technologies*, 11: 48-56.
- [13]. Al-Murayri M T, Al-Mayyan H E, Al-Mahmeed N (2019) Alkali-Surfactant adsorption and polymer injectivity measurements using reservoir core from a giant high temperature and high salinity clastic reservoir to design an ASP pilot, In SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference. OnePetro.
- [14]. Busse K, Kressler J, van Eck D, Horing S (2002) Synthesis of amphiphilic block copolymers based on tert-butyl methacrylate and 2-(N-methylperfluorobutanesulfonamido) ethyl methacrylate and its behavior in water, *Macromolecules*, 35: 178-184.
- [15]. Desbrieres J, Babak V (2010) Interfacial properties of chitin and chitosan based systems, *Soft Matter*, 6: 2358-2363.
- [16]. Sun J, Xu X, Wang J, Zhang W, Yang H, Jing X, Shi X (2010) Synthesis and Emulsification Properties of an Amphiphilic Polymer for Enhanced Oil Recovery, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31: 931-935.
- [17]. Elraies K A, Tan I M, Fathaddin M T, Abo-Jabal A (2011) Development of a new polymeric surfactant for chemical enhanced oil recovery, *Petroleum Science and Technology*, 29: 1521-1528, .
- [18]. Fischer A, Brembilla A, Lochon P (2001) Synthesis of new amphiphilic cationic block copolymers and study of their behaviour in aqueous medium as regards hydrophobic microdomain formation, *Polymer*, 42: 1441-1448.
- [19]. Raffa P, Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A (2015) Polymeric surfactants: synthesis, properties, and links to applications, *Chemical Reviews*, 115: 8504-8563.
- [20]. Ezell R G, McCormick C L (2007) Electrolyte- and pH-responsive polyampholytes with potential as viscosity-control agents in enhanced petroleum recovery, *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 2812, 2721.
- [21]. Shashkina YA, Zaroslov Y D, Smirnov V A, Philippova O E, Khokhlov A R, Pryakhina T A, Churochkina N A (2003) Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration, *Polymer*, 44: 2289-2293.
- [22]. Ahmadi M A, Shadzadeh S R (2013) Induced effect of adding nano silica on adsorption of a natural surfactant onto sandstone rock: experimental and theoretical study, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112:239-247.
- [23]. Scamehorn J F, Schechter R S, Wade W H (1982) Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 85, 2:463-478.

- [24]. Bera A, Kissmathulla S, Ojha K, Kumar T, Mandal A (2012) Mechanistic study of wettability alteration of quartz surface induced by nonionic surfactants and interaction between crude oil and quartz in the presence of sodium chloride salt, *Energy Fuel*, 26, 6:3634-3643.
- [25]. Zhu L, Yang K, Lou B, Yuan B A (2003) Multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils, *Water Res*, 37, 19: 4792-4800.
- [26]. Somasundaran P, Krishnakumar S (1997) Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface, *Colloids Surf A, Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 123-124:491-513.
- [27]. Drach M, Jabłoński J, Narkiewicz-Michałek J, Szymula M (2010) Coadsorption of surfactants and propyl gallate on the hydrophilic oxide surfaces, *Applied Surface Science*, 256, 17: 5444-5448.
- [28]. Somasundaran P, Fuerstenau D W (1966) Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface, *The Journal of Physical Chemistry*, 70, 1: 90-96.
- [29]. Yeskie M A, Harwell J H (1988) On the structure of aggregates of adsorbed surfactants: the surface charge density at the hemimicelle/admicelle transition, *The Journal of Physical Chemistry*, 92, 8: 2346-2352.
- [30]. Zhang R, Somasundaran P (2006) Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Advances in Colloid and Interface science*, 123:213-229.
- [31]. Esmailzadeh P, Bahramian A, Fakhroueian Z (2011) Adsorption of anionic, cationic and nonionic surfactants on carbonate rock in presence of  $ZrO_2$  nanoparticles, *Physics Procedia*, 22: 63-67.
- [32]. Shamsijazeyi H, Hirasaki G, Verduzco R (2013) Sacrificial agent for reducing adsorption of anionic surfactants, In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry Society of Petroleum Engineers.
- [۳۳]. الیاس قلعه گلاب، سیاوش ریاحی، محمد وطن خواه ورنوسفادرانی، علی نخعی. سنتز، معرفی و مطالعه خواص رئولوژیکی یک سرفکتانت پلیمری جدید و بررسی اثر آن بر کشش بین سطحی آب و نفت در شوری های متفاوت. مجله پژوهش نفت، دوره دوم ۹۸.
- [34]. Hou B F, Wang Y F, Huang Y (2015) Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants, *Applied Surface Science*, 330:56-64.
- [35]. Saxena N, Kumar S, Mandal A (2018) Adsorption characteristics and kinetics of synthesized anionic surfactant and polymeric surfactant on sand surface for application in enhanced oil recovery, *sia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, e2211.
- [36]. Ziegler V M, Handy L L (1981) Effect of temperature on surfactant adsorption in porous media, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 218-228.
- [37]. Azam M R, Tan I M, Ismail L, Mushtaq M (2013) Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3: 195-201.
- [38]. Paria S, Khilar K C (2004) A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110: 75- 95.
- [39]. Corkill J M, Goodman J F, Tate J R (1966) Adsorption of non-ionic surface-active agents at the graphon/solution interface, *Transactions of the Faraday Society*, 62: 979-986.
- [40]. Curbelo F D, Santanna V C, Neto E L B, Dutra J r, T V, Dantas T N C, Neto A A D, Garnica A I (2007) Adsorption of nonionic surfactants in sandstones, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293, 1-3: 1-4.
- [41]. Liu J, Y.Guo Hu J, Zhang J, Lv X, Zhang X, Xue X, Luo P (2012) Displacement characters of combination flooding systems consisting of gemini-nonionic mixed surfactant and hydrophobically associating polyacrylamide for bohai offshore oilfield, *Energy Fuels*, 26: 2858-2864.



# Evaluation of Adsorption of a Polymeric Surfactant on Reservoir Rock in Different Conditions and its Comparison with HPAM

Elias Ghaleh Golab<sup>1</sup> and Siavash Riahi<sup>2\*</sup>

1. Department of Petroleum Engineering, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Omidiyeh, Iran

2. Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Riahi@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/PR.2021.4383.2988

Received: January/06/2022

Accepted: April/17/2022

## Introduction

Chemical enhanced oil recovery has been an effective technique for oil recovery and includes injection of polymer, surfactant, polymeric surfactant, and alkaline into the reservoir used with the goal for Transportation of trapped oils. These materials are used individually or simultaneously for increased recovery efficiency [1-5].

Considering advantages and disadvantages of substance used in polymer/surfactant injection, if one could create positive effects of polymers and surfactants in one material, this new material can be an attractive replacement for traditional chemical enhanced oil recovery in which it can play the role of both substance in the reservoir, and Naturally drive down the costs; both in terms of material costs and in terms of operational costs significantly. Using polymeric surfactant, which has positive effects on both materials, can improve the enhanced oil recovery compared to current methods drastically.

Surfactants and polymeric surfactants decrease interfacial tension between water and trapped oil in pores of reservoir rock because of high capillary force after primary and secondary oil recovery. Another effect of these substances has been changing reservoir rock's wettability from oil-wet to water-wet and causing water mobility control in the flooding process. Polymers are used to increase injected water viscosity and, as a result, a decrease in mobility of water and approaching it to the mobility of oil [1-5].

In flooding by surfactants, the mechanism of increased recovery is based on a decrease in interfacial tension and wettability alteration of reservoir rock; however,

the effect of interfacial tension is more than wettability alteration. Other than having several advantages in the enhanced oil recovery process, these chemical substances also have difficulties that affected their industrial usage.

One of their fundamental challenges is the adsorption of surfactants and polymeric surfactants on reservoir rock surfaces. Therefore, for more effective and successful usage in the enhanced oil recovery process, care must be taken that the chemical formula of these substances is designed and synthesized based on the reservoir's rock and fluid properties, so these substances have better performance and the least amount of adsorption on reservoir rock [9-21].

## Materials and Methods Chemical Materials

The materials used in this study include acrylamide with a purity degree of 98%, polyvinylpyrrolidone, sodium chloride, potassium sulfate, magnesium chloride, sodium hydroxide, acrylic acid, a zwitterion [2-(Methacryloyloxy)ethyl] dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide with a purity degree of 95% which were provided from Sigma Aldrich company. Ethanol and methanol with the experimental purity were provided from Merck Company.

Core was provided from one of the reservoirs located in the southwest of Iran.

## Methods

### *Synthesis of Materials*

The synthesis of HPAM and HMZPAM used in this



research is based on the method of Ghaleh Golab et al. [6].

### Surface Adsorption of Polymers on Reservoir Rock Samples

In this study, with the assistance of static method, the adsorption rate of polymers on powdered rock particles was investigated. The method is to combine 3 grams of core powder prepared with 30 grams of polymer solution and water (in different concentrations of polymer) and place it on a magnetic stirrer at the different temperature for 24 hours, the concentration of residual polymer in the solution was measured. The method of measuring the residual concentration is that after 24 hours when the solution is thoroughly mixed with rock powder, it was placed in the oven at the previous temperature for 12 hours until it is completely equilibrium, then for ensured separated solution from rock, liquid was centrifuged. The concentration of the remaining polymer in the solution was measured with spectrophotometry. Because the concentration of the initial polymer is known, the amount of adsorption can be calculated.

### Results and Discussion

#### Investigation of Surface Adsorption of Polymers on Rock Surface

Figure 1 shows the adsorption rate of two polymers, HPAM and HMZPAM, on dolomitic reservoir rocks at concentrations of 50 to 1000 mg/L at 25 °C. As the results show, with an increase in polymer concentration, the amount of adsorption also increases.

The upward trend is up to until about 800 mg/l, that is the critical associated concentration (CAC) and then the absorption process slows down and increases with a slight slope [34]. The maximum absorption at this temperature is 1.066 mg/g for HPAM and 1.38 mg/h for HMZPAM.

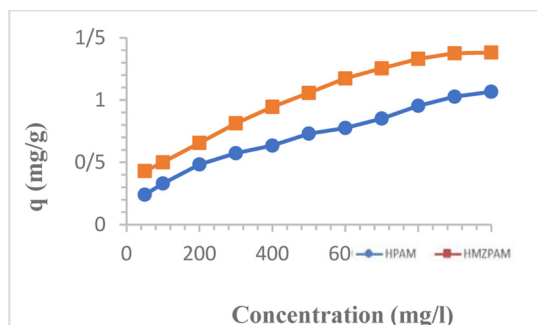


Fig. 1 Absorption of HPAM and HMZPAM on the reservoir rock at 25 °C

### Conclusions

Due to the fact that one of the main problems of the chemical extraction process is the adsorption of these materials, the laboratory study of the adsorption of

HMZPAM polymer surfactant and HPAM polymer was performed on clean dolomite carbonate particles at different concentrations and temperatures. The XRD results of the rock showed that about 50% of this rock is composed of  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{Mg}^{+2}$  ions and acts as active sites for the adsorption of HMZPAM and HPAM. HMZPAM has  $\text{COO}^-$  and  $\text{SO}_3^-$  groups in its structure and HPAM also has  $\text{COO}^-$  groups.

These negative groups adsorbed  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{Mg}^{+2}$  ions on the surface of the rock and the adsorption of polymer and polymeric surfactants occurred, and the adsorption rate of HMZPAM was higher than HPAM due to having two negative groups. By increasing the concentration of polymeric surfactant and polymer, the amount of adsorption increased until it reached its maximum at the critical associate concentration (CAC) and after this concentration is almost constant.

### References

1. Thomas S (2008) Enhanced oil recovery - An overview, Oil and Gas Science and Technology- Revue de l'IFP, 63: 9-19.
2. Saxena N, Kumar S, Mandal A (2018) Adsorption characteristics and kinetics of synthesized anionic surfactant and polymeric surfactant on sand surface for application in enhanced oil recovery, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, e2211.
3. Al-Wahabi Y, Al-Hashemi, A Z, Joshi S, Mosavat N, Rudyk S, Al-khamisi S, al-kharusi T, al-Sulaimani H (2017) Mechanistic study of surfactant/polymer adsorption and its effect on surface morphology and wettability, SPE-185327-MS.
4. Olajire A A (2014) Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges, Energy, 77, 963-982.
5. Golabi E, Seyedeyn-Azad F, Ayatollahi Sh (2009) Chemical induced wettability alteration of carbonate reservoir rock, Iranian Journal of chemical engineering, Vol. 6, No. 1, 66-73.
6. Ghaleh Golab E, Riahi S, Vatankhah varnosfaderani M, Nakhaee A (2019) Synthesis, introduction and study of the rheological properties of a novel polymeric surfactant and its effect on interfacial tension in different salinity, PETROLEUM RESEARCH 29 (107), 74-88.