

بررسی آزمایشگاهی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته به کمک نانوسيال آلفا آلومینا

حمیدرضا انصاری^۱، مسعود ریاضی^۲ و صمد صباحی^{۱*}

۱- بخش نانو مهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، ایران

۲- پژوهشکده ازدیاد برداشت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۸/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۲

چکیده

با توجه به نیاز روز افزون انسان به انرژی و محدود بودن منابع انرژی، استفاده حداکثری از منابع انرژی فسیلی شناخته شده موجود حائز اهمیت است. لذا روش‌های ازدیاد برداشت به همین منظور توسعه یافته‌اند. استفاده از فن‌آوری نانو در کنار روش‌های سنتی ازدیاد برداشت، پتانسیل افزایش بازده این روش‌ها را دارد است. در همین راستا در این پژوهش تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن کربناته با استفاده از نانوسيال حاوی نانوذرات آلفا آلومینا مورد بررسی قرار گرفته و برای بررسی تغییر ترشوندگی از آزمایش زاویه تماس استفاده شده است. در این آزمایشات نانوسيالاتی با غلظت‌های ۰/۱ تا ۰/۵٪ وزنی تهیه شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که نانوسيال آلفا آلومینا قادر به تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته از نفت‌دوستی به آب‌دوستی است.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت، تغییر ترشوندگی، نانوسيال، آلفا آلومینا، آب‌دوستی

تمایل مواد شیمیایی به جذب برروی سنگ مخزن مشکل دیگری است که باعث می‌شود میزان مواد شیمیایی مورد نیاز برای تزریق را افزایش دهد. مواد شیمیایی مواد گران بهایی هستند که از دست دادن آن‌ها به معنی هزینه‌های عملیاتی بیشتر است [۱-۴]. امروزه نفت و گاز به عنوان اساسی‌ترین نیاز بشر به شمار آمده و فرآیند تولید و استخراج بهینه سیال از مخازن هیدرولیکی یکی از دغدغه‌های جهان کنونی در زمینه تامین سوخت است.

مقدمه

قدرت روش سیلاب‌زنی به کمک آب با افزودن مواد شیمیایی مختلف، بهبود می‌یابد که از جمله این مواد می‌توان پلیمرها، مواد فعال سطحی و آلکالین‌ها را نام برد. بنابراین عدد مویینگی را می‌توان با کمک تغییر پارامترهای موثری همچون گرانروی^۱، کشش سطحی^۲ و زاویه تماس^۳ بهبود داد. خواص مکانیکی و برشی مواد شیمیایی در دماهای بالا و در مخازن با درجه شوری^۴ آب بالا، تضعیف می‌شود. همچنین

1. Viscosity
2. Interfacial Tension
3. Contact Angle
4. Salinity

نانوذرات سیلیکون می‌تواند سنگ مخزن را از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست تغییر دهد. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری، نانوذرات پلی سیلیکون بر روی دیواره حفرات مشاهده شدند [۶]. ژانگ و همکاران نشان دادند که نانوذرات فلزی اکسید روی، اکسید نیکل، اکسید آهن و اکسید تیتانیوم نسبت به مواد فعال سطحی و پلیمرها در دماهای بالا و محیط‌های سور پایداری بالاتری از خود نشان داده‌اند [۷]. برآهوبی و همکاران با استفاده از نانوسیال مس موفق به افزایش هدایت حرارتی سنگ مخزن کربناته شدند. لازم به ذکر است در این پژوهش از مایع یونی به عنوان پایدارکننده نانوسیال استفاده شده است [۸]. نانوذرات می‌توانند خصوصیات برهم‌کنش سیال با سنگ مخزن به مانند ترشوندگی و انتقال حرارت را بهبود بخشنند. برخی از ویژگی‌های سیال همچون برهم‌کنش سطحی و همچنین گرانروی نفت با کمک نانوذرات بهبود می‌یابد. یکی از نانوذرات که زیاد در ازدیادبرداشت استفاده می‌شود دی اکسید سیلیکون (SiO_2) است. این ماده عموماً به عنوان ماده‌ای که تنفس سطحی و زاویه تماس را کاهش می‌دهد، شناخته می‌شود [۹].

حال آنکه با در نظر گرفتن محدودیت منابع نفتی و گازی در جهان و نیز توانائی محدود بشر در اکتشاف، تولید و بهره برداری از منابع هیدروکربوری، نیاز به توسعه فناوری‌های جدید در جهت توسعه علمی و عملی استخراج و تولید احساس می‌شود. در این میان، فناوری جدید و منحصر به فرد نانو این پتانسیل را دارد که تغییرات چشم‌گیری را در حوزه‌های متعدد نفت و گاز ایجاد نماید.

در مقالات و پژوهش‌های اخیر کاربرد سوسپانسیون نانوذرات در فرآیند سیلابزنی در ازدیادبرداشت به اثبات رسیده است. در جدول ۱ خلاصه‌ای از پژوهش‌های مختلفی که از نانوذرات به منظور ازدیادبرداشت نفت استفاده شده است، قابل رویت است. هر چه میزان جذب یک نانوذره بیشتر باشد امکان تغییر زاویه تماس و بهبود خواص ترشوندگی نیز افزایش می‌یابد [۱]. سلیمانو و همکاران توانستند نشان دهند که استفاده از نانوذرات فلزی غیرآهنی باعث افزایش خواص رئولوژیکی و نیز افزایش تاثیر محلول سورفکتانت در فرآیند برداشت نفت شده و در وهله اول موجب ایجاد تغییر ضریب کشش سطحی مخلوط نفت و سورفکتانت می‌گردد [۵]. همچنین، جو و همکاران توانستند نشان دهند که استفاده از

جدول ۱ پیشینه تحقیق در مورد استفاده از نانوذرات در ازدیادبرداشت نفت

محققان	نانونذره مورد استفاده
سلیمانو و همکاران [۵]	نانوذرت غیر فلزی
جو و همکاران [۶]	نانوذرات سیلیکون
ژانگ و همکاران [۷]	نانوذرات فلزی اکسید روی، اکسید نیکل، اکسید آهن و اکسید تیتانیوم
برآهوبی و همکاران [۸]	نانوذرات مس
هندرانینگر و همکاران [۹]	نانوذرات دی اکسید سیلیکون
ویلا میزار و همکاران [۱۰]	نانولوله‌های کربنی تک جداره و نانوذرات هیبریدی سیلیکا
شهرآبادی و همکاران [۱۱]	نانوذره سیلیکون
شکرلو و همکاران [۱۲]	نانوذرات فلزی آهن، نیکل و مس
محمدی و همکاران [۱۳]	نانوذرات سیلیکا
زالاقی و همکاران [۱۴]	نانوذرات سیلیکا در حضور مواد فعال سطحی

نانوذرات سیلیکا و مواد فعال سطحی بر ترشوندگی و میزان برداشت نفت پرداختند. به این منظور از میکرومدل استفاده شد [۱۴].

اوگلو و همکاران و همچنین بهرامیان و همکاران در پژوهش خود به منظور ازدیاد برداشت و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نانوذرات و نانوسیالات استفاده کرده که آب دیونیزه به عنوان سیال پایه در این پژوهش به کار رفته است [۱۵ و ۱۶]. به منظور استفاده صنعتی از نانوسیالات به عنوان عامل تغییر ترشوندگی سنگ مخزن توجه به استفاده از سیال پایه‌ای در دسترس‌تر و اقتصادی‌تر از آب دیونیزه احساس می‌شود. یکی از این مواد آب دریا است که حضور یون‌های مختلف در آب باعث دشواری در پایدار نمودن نانوذرات در سیال پایه می‌شود. در تحقیقات انجام شده در این حوزه از نانوذرات آلفا آلومینا بدین روش که در این پژوهش بررسی شده است، نمونه‌ای یافت نشد. در این پژوهش با استفاده از طراحی آزمایش، اثر پارامترهای غلظت نانوذره و pH در بازه‌های مشخص مورد بررسی قرار گرفته است.

ازدیاد برداشت با استفاده از نانوسیالات

امروزه نسل جدیدی از سیالات مورد توجه محققین در صنایع نفت و گاز قرار گرفته است که نانوسیالات و یا سیالات هوشمند نام دارند که با افزودن نانوذرات با غلظت‌های حجمی کم به سیالات به منظور افزایش و بهبود خواص آنها بدست می‌آید. از مهمترین خواص نانوسیالات می‌توان به این امر اشاره نمود که خواص آنها شدیداً تابع ابعاد نانوذرات موجود در آنهاست [۱۵]. چنین سیالات هوشمندی می‌توانند با تغییر ترشوندگی، کاهش نیروی کشش بین‌سطحی و نیز استحکام ماسه، فرآیند ازدیاد برداشت از مخازن را بهبود دهند.

ازدیاد برداشت با استفاده از نانوذرات

از جمله کاربردهای مهم نانوذرات در این زمینه می‌توان به

ویلامیزار و همکاران از نانولوله‌های کربنی تک جداره و نانوذرات هیبریدی سیلیکا به عنوان عامل بهبود دهنده ازدیاد برداشت استفاده کرده‌اند. این گروه ابتدا با تغییر غلظت مواد فعال سطحی، نمک و تغییر pH عوامل موثر بر پایداری نانوسیال را پیدا کرده و در شرایط بهینه آزمایش‌هایی را روی مغزه از جنس سنگ مخزن انجام دادند. نتایج این تحقیقات نشان داد که در این مواد میزان نمک و pH تاثیر قابل توجهی بر میزان پایداری سیستم و نانوسیال ندارد [۱۰].

شهرآبادی و همکاران با استفاده از نوع خاصی سیلیکون و تولید نانوسیال از این ماده آزمایشاتی را روی نمونه آب‌دوسیت سنگ مخزن انجام دادند. مکانیزم‌های تغییر ترشوندگی^۱ و همچنین کاهش تنفس سطحی باعث بهبود فرآیند برداشت نفت می‌شوند. وقتی تنفس بین نفت و آب کاهش می‌یابد شکل قطرات نفت تغییر می‌کند و عبور آن‌ها از منافذ و فضای متخلخل مخزن راحت‌تر می‌شود. آنها در طرح تحقیقات سه شیوه مختلف را برای تزریق نانوسیال و سیلابزنی بررسی کردند [۱۱]. شکرلو و همکاران در تحقیقات خود نشان دادند که با استفاده از نانوذرات فلزی آهن، نیکل و مس در روش‌های ازدیاد برداشت می‌توان گرانروی محصول نفت نهایی را کاهش داد [۱۲]. هو و همکاران به بررسی اثر ماده فعال سطحی کاتیونی، آنیونی و غیریونی بر تغییر ترشوندگی نمونه سنگ مخزن پرداخته‌اند که نتایج نشان می‌دهد که بیشترین میزان تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوسیت در ماده فعال سطحی کاتیونی مشاهده می‌شود [۱۳]. محمدی و همکاران با استفاده از نانوذرات سیلیکا به بررسی تغییرات ترشوندگی میکرومدل شیشه‌ای پرداخته‌اند. این پژوهشگران در تحقیق خود به بررسی ضربی جاروب و تغییر ترشوندگی میکرومدل با تزریق نانوسیال سیلیکا در غلظت‌های مختلف پرداخته‌اند [۱۴]. زالاقی و همکاران به بررسی اثر

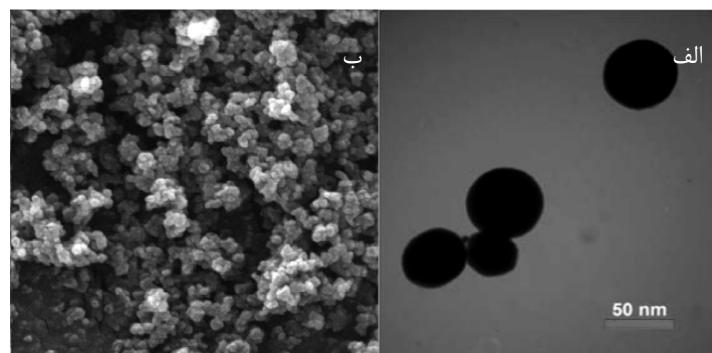
1. Wettability

مواد و روش

نانوذرات آلفا آلومینا از شرکت یوسانو، ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات^۱ از شرکت TEM مرک تهیه شد که تصویر آنالیز SEM و نانوذرات در شکل ۱ قابل مشاهده است. هیدروکلرید اسید از شرکت مرک^۲ و همچنین پودر سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده است. در این کار از دستگاه فراصوتدهی^۳ AORAN FS600N استفاده شده و فرکانس این دستگاه ۲۰ kHz مدل ۸۲۷ pH lab کمپانی Metrohm^۴ و اندازه‌گیری زاویه تماس با کمک دستگاه DSA100 شرکت KRUSS انجام شده است. در ابتدا پارامترهای موثر بر پایداری نانوسیال طی مطالعات این پژوهش انتخاب شده و پنج پارامتر غلظت نانوذره، غلظت ماده فعال سطحی، میزان قدرت فراصوتدهی، طول زمان فراصوتدهی و pH نانوسیال به عنوان پارامترهای اساسی در این کار انتخاب شده است. در این تحقیق از غلظت نانوذرات در یک بازه بین ۰/۱ تا ۰/۵٪ وزنی استفاده شده است. با توجه به اینکه در انجام آزمایشات این پژوهش از نرمافزار طراحی آزمایش^۵ و روش سطح پاسخ به منظور طراحی آزمایشات استفاده شده است.

استفاده از نانو مواد جهت تسهیل جدایش نفت و گاز در داخل مخزن و استفاده از نانو ردبایب‌ها در داخل سنگ مخزن اشاره نمود. این نانوذرات هنگامی که با سنگ‌های حاوی نفت خام تماس پیدا می‌کند، محموله‌های خود را رها کرده و باعث بازیافت نفت خام می‌شوند [۱۶ و ۱۷].

طبق مطالعات انجام شده، یکی از کاربردهای اساسی نانوذرات، تغییر دادن میزان ترشوندگی سنگ مخزن است. ترشوندگی نه تنها تعیین کننده توزیع اولیه سیال است بلکه یک عامل مهم در تولید نفت و گاز دارد. در حالت کلی سنگ مخزن آبدوست نسبت به نفت‌دوست ارجحیت دارد. زیرا در صورت نفت‌دوست بودن سنگ مخزن، نفت تمایل دارد که به آن بچسبد و میزان تولید کاهش یابد. زمانی که چاه مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد ممکن است سنگ مخزن حالت نفت‌دوست پیدا کند که در این حالت با استفاده از نانوذرات می‌توان به خوبی ترشوندگی سنگ مخزن را اصلاح نمود. به این منظور اثر نانوسیالات بر روی ترشوندگی سنگ کربناته به عنوان یکی از عوامل اصلی در ازدیاد برداشت در مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸]. در این تحقیق آزمایشگاهی از نانوسیال آلفا آلومینا به منظور بررسی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته استفاده شده است.



شکل ۱ (الف) آنالیز SEM نانوذرات آلفا آلومینا (ب) آنالیز TEM نانوذرات آلفا آلومینا

1. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)
2. MERCK
3. Ultrasonic Probe
4. Metrohm
5. Design Expert
6. Response Surface

آب برای جلوگیری از بالا رفتن بیش از حد دما و تبخیر سیال پایه نانوسیال قرار می‌گیرد و در مرحله بعد این سیستم زیر میله دستگاه فراصوتدهی قرار می‌گیرد و با توجه به زمان تنظیم شده در معرض امواج فراصوت قرار گرفته و نانوذرات در سیال پایه توزیع می‌گردد. در مرحله بعد با توجه به جدول طراحی آزمایشات میزان مناسبی ماده فعال سطحی SDS توزین شده و بعد از پایان مرحله اول فراصوتدهی ماده فعال سطحی SDS به نانوسیال اضافه می‌شود و برای مدت ۵ min با قدرت مناسب مجدد در معرض فراصوتدهی قرار می‌گیرد. ماده فعال سطحی به پایداری نانوسیال و عدم رسوبدهی نانوذره کمک می‌کند. ماده فعال سطحی انتخاب شد که کمترین اثر را بر زاویه تماس و ترشوندگی سنگ مخزن داشته باشد. در مرحله آخر pH نانوسیال با توجه به جدول طراحی آزمایشات با افزودن اسید و یا باز مناسب، تنظیم شده و در لوله آزمایشگاهی دردار برای بررسی پایداری تخلیه می‌شود. به منظور بررسی پایداری نانوسیالات از روش تصویربرداری از رسوبدهی^۲ استفاده شد. با بررسی نانوسیالات و مقایسه تصاویر سیالات در فواصل زمانی مشخص نانوسیالات پایدار انتخاب و برای مراحل بعدی استفاده شده است.

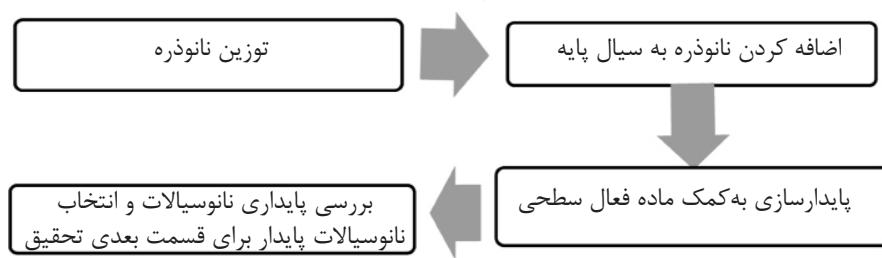
آزمایشات تغییر ترشوندگی

بعد از تکمیل فاز اولیه آزمایشات و مشخص شدن نمونه‌های پایدار نانوسیال در فاز بعدی تاثیر نانو سیالاتی که پایداری مناسبی داشته‌اند بر روی تغییر ترشوندگی سنگ کربناته بررسی شده است.

در این پژوهش غلظت ماده فعال سطحی به عنوان یک عامل مهم در بررسی پایداری و در پی آن تغییر ترشوندگی سنگ مخزن است. این متغیر در بازه غلظتی بین ۰ تا ۱/۵٪ وزنی مورد بررسی قرار گرفته است. فراصوتدهی به عنوان روشی برای افزایش پایداری نانوسیال در این کار استفاده شده است. با توجه به اهمیت pH در پایداری نانوسیال و همچنین وجود شرایط غیر یکنواخت مخزن از نظر pH در این کار نانوسیالاتی با pHهای مختلف در بازه ۵ تا ۱۰ را ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته است. برای اسیدی کردن و پایین آوردن pH نانوسیالات از هیدرو کلرید اسید در مولاریته‌های مختلف (۰/۱، ۱ و ۲ مولار) استفاده شده است. همچنین برای کردن سیستم نانوسیال و بالا بردن pH از سدیم هیدروکسید در مولاریته‌های مختلف (۰/۱، ۱ و ۲ مولار) استفاده شده است.

آماده‌سازی نانوسیال

روش کلی و روند تهیه نانوسیال در کلیه آزمایشات ثابت و مشابه بوده است که در شکل ۲ آورده شده است. ابتدا به میزان ۲۰ cc سیال پایه که در اینجا آب دیونیزه است برداشته و در بطر مخصوصی ریخته می‌شود و در ادامه با توجه به جدول طراحی آزمایشات به میزان لازم نانوذره برای ساختن ۲۰ cc نانوذره توزین شده است. این نانوذرات به بطر از قبل آماده شده که حاوی آب دیونیزه است، اضافه می‌شود و در مرحله بعدی با توجه به جدول طراحی آزمایشات دستگاه فراصوتدهی را در زمان مناسب و قدرت مورد نیاز تنظیم می‌شود. نمونه مد نظر که در بطر حاوی ۲۰ cc آب دیونیزه است درون یک حمام



شکل ۲ مراحل آمادگی نانوسیال

به منظور تهیه مقاطع نازک^۱ مورد نیاز برای آزمایش زاویه تماس، اقدام به برش مغزه‌ها در ابعادی به ضخامت ۳ mm شد و پس از برش این سنگ‌ها به ضخامت مناسب مجدد برای شست و شو در حمام فراصوت‌دهی قرار گرفت. مقاطع نازک تهیه شده برای شبیه‌سازی شرایط مخزن و تبدیل از سنگ‌های آب‌دوست به شرایط نفت‌دوست به مدت سه ماه در نفت نگهداری شده است. نتایج مشاهدات پس از این مدت به خوبی نشان داد که سنگ‌ها بعد از این زمان به خوبی به حالت نفت‌دوست تبدیل شده‌اند. در شکل ۳ زاویه تماس سنگ مخزن آب دوست که قبل از شبیه‌سازی شرایط مخزن و نمونه سنگ مخزن بعد رسیدن به شرایط مخزن قابل مشاهده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌های مقاطع نازک، این سنگ‌ها در دستگاه دی اس ای ۱۰۰^۲ شرکت کروس^۳ گذاشته شده و زاویه تماس هر نمونه اندازه‌گیری شد. عکس‌های خروجی از دستگاه دی اس ای ۱۰۰ توسط نرم‌افزار ایمیچ جی^۴ آنالیز شده و نتایج به صورت عدد زاویه تماس گزارش شده است.

بحث و نتایج

در ابتدا با توجه به جدول طراحی آزمایشات ۱۹ نمونه نانوسیال به روش دو مرحله‌ای تهیه شده و با روش تصویربرداری از رسوب‌دهی نانوسیالات، پایداری آن‌ها بررسی شده است. در شکل ۴ نمونه‌های ناپایدار دیده می‌شوند.



ب

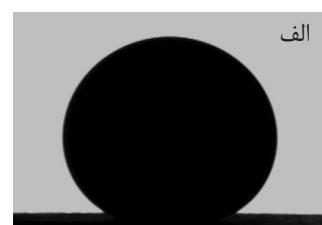
آماده‌سازی سنگ

ابتدا سنگ مخزن کربناته از کوه باباکوهی تهیه گردید. به منظور اطمینان از کربناته بودن سنگ مخزن ۹ نمونه از سنگ مخزن به کمک طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. بیشتر مخازن کربناته ایران از نوع دولومیتی هستند. خروجی طیف‌سنجدی پراش پرتو ایکس به کمک نرم افزار X'Pert مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان دولومیت در سنگ مخزن ۹۲٪ محاسبه شد. نتایج سنجی پراش پرتو ایکس در جدول ۲ قابل مشاهده است.

جدول ۲ نتایج طیف‌سنجدی پراش پرتو ایکس و ترکیبات نمونه‌های سنگ مخزن

دولومیت	%۹۲/۱۱۹
آنکریت	%۱/۱۹۱
کلسیم سولفات	%۳/۱
منیزم زیرکونیوم اکسید	%۱/۲۸
قلع کلسیم زیرکونیوم سولفات	%۲/۳۱

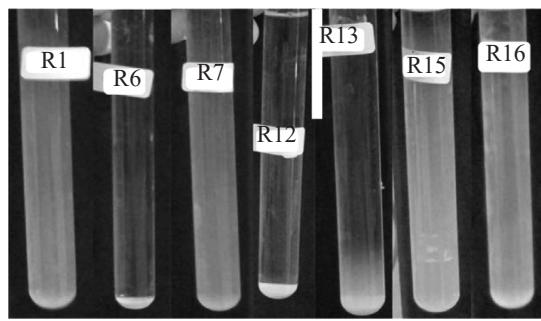
سپس در آزمایشگاه خواص سنگ با کمک دستگاه برش از این سنگ‌ها مغزه‌هایی به قطر ۱/۵ in در ۲۰ mm مرحله دیگر انجام شد. ابتدا مغزه به مدت ۱۲ hr در حمام فراصوت‌دهی مخصوص قرار گرفت و پس از آن برای خشک شدن در دمای مناسب به مدت ۱۲ درون آون قرار گرفته است.



الف

شکل ۳ (الف) وضعیت ترشوندگی سنگ مخزن قبل از شبیه‌سازی شرایط مخزن (سنگ تمیز) ب)، وضعیت ترشوندگی بعد از شبیه‌سازی شرایط مخزن

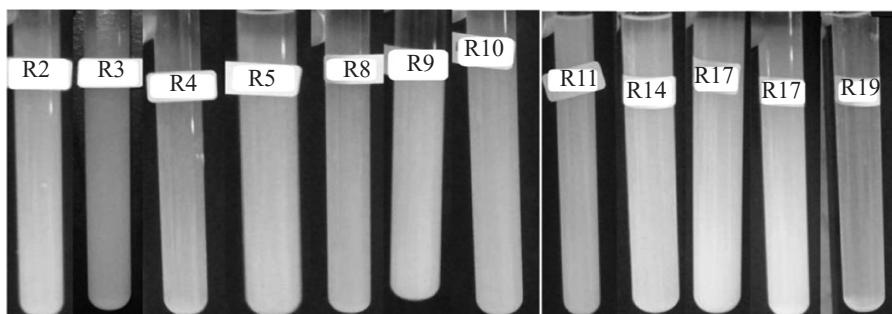
- 1. Thin Section
- 2. DSA100
- 3. KRUSS
- 4. Image j



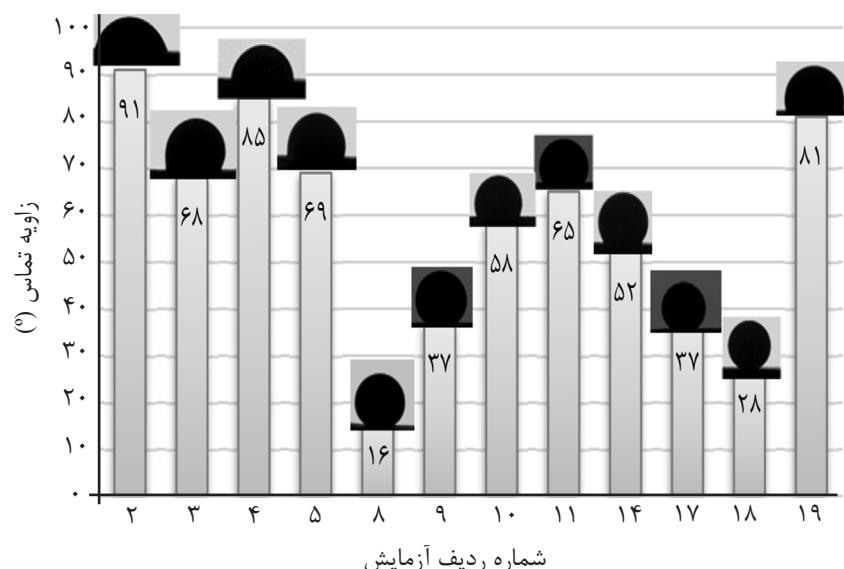
شکل ۴ نانوسیالات ناپایداری که پایداری مطلوبی برای تست‌های مخزنی ندارند

زاویه تماس نهایی سنگ مخزن بعد از تاثیرپذیری از نانوسیالات قابل مشاهده است. نتایج نشان از اثر بخش بودن نانوسیال بر ترشوندگی سنگ مخزن است. با توجه به میزان غلظت نانوذرات مخزن pH نانوسیال اثرگذاری و قدرت تغییر زاویه تماس زمان غوطه‌وری سنگ مخزن در نانوسیال‌های مختلف نمایش داده شده است.

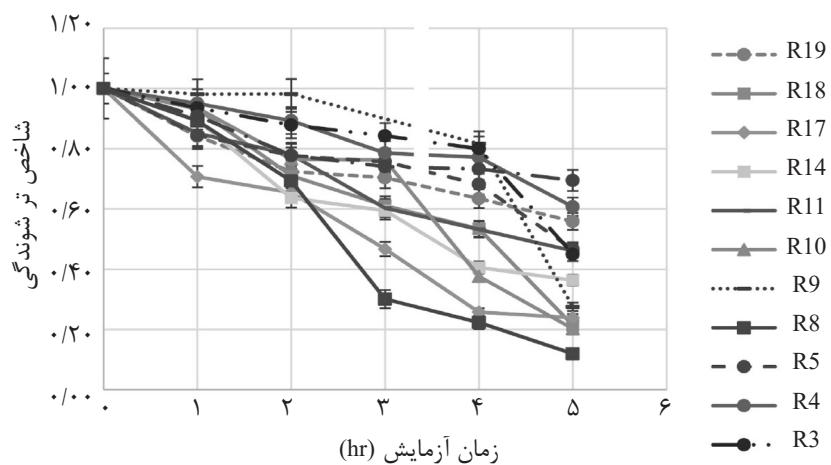
نمونه‌های ناپایدار از ادامه آزمایشات کنار گذاشته شدند. لازم به ذکر است که رسوب نانوذرات در شرایط مخزن نه تنها به ازدیاد برداشت نفت کمک نمی‌کند بلکه باعث گرفتگی خلل و فرج سنگ مخزن شده و با کاهش تزویی موثر مخزن و ایجاد آسیب سازند ادامه برداشت از مخزن را با مشکل مواجه می‌کند [۱۷، ۸ و ۱۸]. بنابراین نمونه‌های پایدار که در شکل ۵ قابل مشاهده هستند برای بررسی تغییر ترشوندگی استفاده شدند. در شکل ۶



شکل ۵ نانوسیالات پایدار



شکل ۶ زاویه تماس سنگ مخزن در مقابل شماره ردیف نمونه نانو سیال پایدار



شکل ۷ نمودار ترشوندگی در برابر زمان برای نمونه‌های مختلف نانوسيال

ذرات با چگالی بار بالا دارای دافعه قوی هستند و بنابراین می‌توانند تشکیل یک سیستم نانوسيال با پراکندگی و پایداری بالا را بدنهند [۲۳ و ۲۵]. نقطه هم توانی^۱ یا نقطه پتانسیل صفر^۲ غلظتی از یون‌های کنترل‌کننده پتانسیل را گویند که در آن نقطه پتانسیل زتا صفر است. بنابراین در نقطه هم توانی چگالی بار سطحی با چگالی بار سیستم برابر می‌شود و این یعنی ذرات بدون اعمال نیروی دافعه قابل توجهی راحت‌تر می‌توانند بهم نزدیک شده و به هم بچسبند بدون اینکه دافعه قوی را بر خود حس کنند. نزدیک شدن به این نقطه شرایط بحرانی برای پایداری نانو سیالات است بنابراین نانو سیال هر چه پتانسیل سطحی بزرگ‌تری داشته باشد پایداری بیشتری خواهد داشت چرا که پتانسیل سطحی بیشتر به معنی چگالی بار سطحی بیشتر و دافعه الکترواستاتیکی بزرگ‌تر است. هر چه pH محلول‌ها از نقطه هم توانی دورتر شود به‌هم‌ست سیستم کلویید پایدارتری خواهیم رفت [۲۶].

اطلاعات و مقادیر هر نمونه و همچنین زاویه تماس هر نمونه نانوسيال در جدول ۳ آورده شده است. بعضی از تست‌های زاویه تماس به منظور بررسی تکرارپذیری آزمایشات تکرار شدند، میزان بیشینه انحراف زاویه تماس اندازه گیری شده در این پژوهش 15° به‌دست آمد. تاثیر غلظت نانوذره آلفا آلومینا بر زاویه تماس سنگ مخزن با توجه به مدل ارائه شده، در شکل ۸ قابل مشاهده است. نانو سیالاتی با غلظتی در بازه $1/5$ تا $1/۰$ % وزنی از نانو ذره آلفا آلومینا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همان‌گونه که قابل مشاهده است با افزایش غلظت نانوذرات زاویه تماس سنگ مخزن کاهش بیشتری می‌یابد که این به علت ایجاد لایه آب دوست کامل‌تر بر روی سطح سنگ است [۲۱ و ۲۲].

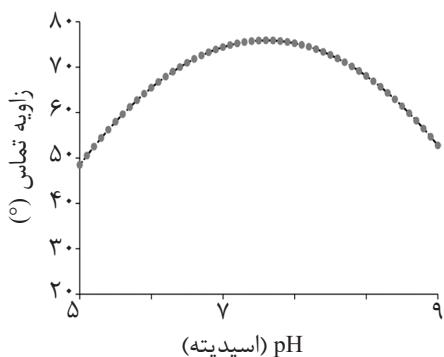
در شکل ۹ تاثیر pH بر زاویه تماس سنگ مخزن در نانوسيال حاوی نانوذرات آلفا آلومینا قابل مشاهده است. پایداری یک نانوسيال در فاز آبی مستقیماً با ویژگی‌های الکتروسینتیکی آن در ارتباط است.

1. Isoelectric Point (IEP)

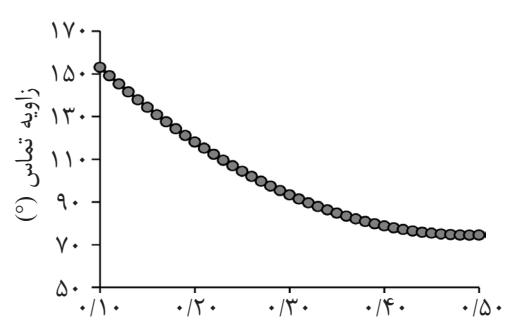
2. Point of Zero Charge (PZC)

جدول ۳ اطلاعات طراحی آزمایش

شماره آزمایش	غلظت نانوذره (% وزنی)	pH	زاویه تماس (°)
۱	۰/۱۱	۹/۹۲	۱۴۰
۲	۰/۵	۵	۹۱
۳	۰/۵	۵	۶۸
۴	۰/۲۷	۵	۸۵
۵	۰/۵	۵	۶۹
۶	۰/۱	۱۰	۱۴۰
۷	۰/۱	۵	۱۴۰
۸	۰/۵	۵	۱۶
۹	۰/۴۸	۱۰	۳۷
۱۰	۰/۵	۵	۵۸
۱۱	۰/۵	۹/۳۷	۶۵
۱۲	۰/۱	۱۰	۱۴۰
۱۳	۰/۵	۱۰	۱۴۰
۱۴	۰/۵	۱۰	۵۲
۱۵	۰/۱	۵	۱۴۰
۱۶	۰/۱	۱۰	۱۴۰
۱۷	۰/۵	۵	۳۷
۱۸	۰/۵	۱۰	۲۸
۱۹	۰/۱	۵	۸۱



شکل ۹ تاثیر pH بر زاویه تماس سنگ مخزن در نانوسیال حاوی نانوذرات آلفا آلومینا با غلظت $0/3\%$ وزنی



شکل ۸ تاثیر غلظت وزنی نانوذره آلفا آلومینا بر زاویه تماس سنگ مخزن در pH $7/5$

نانوذرات، پایداری نانوسیال بیشتر می‌شود و افزایش پایداری به جذب بیشتر نانوذرات بر سطح سنگ و کاهش زاویه تماس می‌انجامد [۲۷ و ۲۸]. به طور کلی در فرآیندهای ازیاد برداشت ویژگی‌ها

همان‌گونه که در شکل ۹ مشخص است با دور شدن pH از نقطه پتانسیل صفر نانوسیالات، میزان کاهش زاویه تماس بیشتر می‌شود زیرا با دور شدن از پتانسیل صفر با افزایش دافعه الکترواستاتیکی بین

تغییر ترشوندگی و زاویه تماس نمونه‌های سنگ مخزن، پایداری نانوسیالات بررسی شده است. با توجه به نتایج و خروجی آزمایشات زاویه تماس مشاهده می‌شود که:

- با افزایش غلظت نانوذره تا 5% درصد وزنی کاهش زاویه تماس بیشتر می‌شود و امکان کاهش زاویه تماس تا زیر 20° ایجاد می‌شود زیرا میزان جذب نانوذره بر سطح سنگ بیشتر شده و لایه آب‌دوستی از جنس نانوذرات را بر سطح سنگ تشکیل داده و سنگ را از حالت نفت‌دوست به سمت آب‌دوست تغییر می‌دهد.

- در نانوسیالات با pH اسیدی زاویه تماس کاهش بیشتری دارد و همچنین در شرایط قلیایی نیز نتایج به همین شکل است یعنی با دور شدن از pH خنثی با توجه به دور شدن از نقطه پتانسیل صفر نانوذره پایداری نانوسیال بیشتر می‌شود و در نتیجه جذب نانوذره بر سطح سنگ بیشتر می‌شود.

تشکر و قدردانی

این کار با حمایت ستاد توسعه نانوفناوری انجام شد و از این ستاد کمال قدردانی را داریم. همچنین از همکاری و مساعدت مدیریت، کارشناسان و اعضای مرکز ازدیادبرداشت از مخازن نفتی و آزمایشگاه الکتروسرامیک بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز سپاس‌گزاری می‌شود.

و برهمنش سنگ مخزن و نفت با دو مکانیزم پوشش‌دهی^۱ و تمیزسازی^۲ تغییر می‌کند. مکانیزم پوشش‌دهی به فرآیندی گفته می‌شود که طی آن تبدیل لایه نفت‌دوست به کمک مواد آب‌دوست انجام می‌شود. برای مثال نانوذرات زیرکونیوم که آب‌دوست هستند هنگامی که بر سطح سنگ جذب شوند تشکیل لایه‌ای نانومتری می‌دهند که لایه نفت‌دوست سنگ مخزن را می‌پوشاند. نانوذرات اکسید فلزی به علت انرژی سطحی بالایی که دارند در صورت جذب بر سطح سنگ ترشوندگی را بهبود می‌بخشند. مکانیزم اصلی در تغییر ترشوندگی نانوسیال در این پژوهش مکانیزم پوشش‌دهی سطح سنگ با نانوذره است و هر عاملی که به جذب بیشتر نانوذرات کمک کند به تغییر ترشوندگی سنگ مخزن نیز می‌تواند کمک کند. نانوذرات علاوه بر آب‌دوست کردن سطح سنگ به کمک پوشش‌دهی سنگ، از تجمع مجدد نفت با نگهداشتن مولکول‌های نفت در سوسپانسیون به بهبود شرایط و ازدیادبرداشت کمک می‌کند [۸، ۲۲، ۲۹].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش و تحقیق آزمایشگاهی اثر نانوسیال آفالومینا بر زاویه تماس سنگ مخزن بررسی شده است و همچنین pH نانوسیال نیز به عنوان یک متغیر در نظر گفته شده است. قبل از بررسی

مراجع

- [1]. Bayat A. E., Junin R., Piroozian A., and Hokmabadi M., “Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures,” Energy & Fuels, Vol. 28, No. 10, pp. 6255–6266, 2014.
- [2]. Ehtesabi H., Ahadian M. M., Taghikhani V. & Ghazanfari M. H., “Enhanced heavy oil recovery in sandstone cores using TiO_2 NaNofluids,” Energy and Fuels, Vol. 28, No. 1, pp. 423–430, 2014.
- [3]. Veerabhadrappa S. K., UrbissiNova T., Trivedi J. J., and Kuru E., “Polymer screening criteria for EOR application-a rheological characterization approach,” in SPE Western North American Region Meeting, 2011.

1. Coating
2. Cleaning

- [4]. Kaminsky R. D., Wattenbarger R. C., Szafranski R. C. and Coutee S., “*Guidelines for polymer flooding evaluation and development,*” Iptc, 2007.
- [5]. SuleimaNov B. A., Ismailov F. S. and Veliyev E. F., “*Nanofluid for enhanced oil recovery,*” J. Pet. Sci. Eng., Vol. 78, No. 2, pp. 431–437, 2011.
- [6]. Ju B., Fan T. and Ma M., “*Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic naNoparticles,*” China Particuology, Vol. 4, No. 1, pp. 41–46, 2006.
- [7]. Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P. and Crittenden J., “*Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous naNoparticles,*” Water Res., Vol. 43, No. 17, pp. 4249–4257, 2009.
- [8]. Barahoei M., Zeinolabedini A., Sabbaghi S. and Ayatollahi S., “*Copper oxide nano-fluid stabilized by ionic liquid for enhancing thermal conductivity of reservoir formation : applicable for thermal enhanced oil recovery processes,*” in Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: 10.1080/01932691.2014.959591, pp. 1–39, 2015.
- [9]. Hendraningrat L., Li S. and Torsæter O., “*A coreflood investigation of naNofluid enhanced oil recovery,*” J. Pet. Sci. Eng., Vol. 111, pp. 128–138, 2013.
- [10]. Villamizar L. C., Lohateeraparp P., Harwell J. H., Resasco D. E. and Ben Shiao B. J., “*Interfacially active SWNT/silica naNoHybrid used in enhanced oil recovery,*” in SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010.
- [11]. Shahrabadi A., Bagherzadeh H., Roustaei A. and Golghanddashti H., “*SPE 156642 Experimental Investigation of HLP NaNofluid Potential to Enhance Oil Recovery : A Mechanistic Approach,*” Soc. Pet. Eng., pp. 1–9, 2012.
- [12]. Shokrloo Y. H. and Babadagli T., “*Effects of nano sized metals on viscosity reduction of heavy oil / bitumen during thermal applications,*” in Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference, SPE-137540-MS, pp. October 1–10 2010.
- [13]. Maghzi A., Mohammadi S., Ghazanfari M. H., Kharrat R. and Masihi M., “*Monitoring wettability alteration by silica naNoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation,*” Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 40, pp. 168–176, 2012.
- [14]. Khalafi E., Hashemi A., Zallaghi M. and Kharrat R., “*An experimental investigation of nanoparticles assisted surfactant flooding for improving oil recovery in a micromodel system,*” Journal of Petroleum & Environmental Biotech Nology, Vol. 9, No. 1. OMICS International., pp. 1–6, 2018.
- [15]. Karimi A., FakhroueianZ., Bahramian A. R., Pour KhiabaniN., Babaee DarabadJ., Azin R. & Arya Sh., “*Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide naNofluids: EOR implications,*” Energy and Fuels, Vol. 26, No. 2, pp. 1028–1036, 2012.
- [16]. Hou B., Wang Y., Cao X., Zhang J., Song X., Ding M. and Chen W., “*Surfactant-induced wettability alteration of oil-wet sandstone surface: mechanisms and its effect on oil recovery,*” J. Surfactants Deterg., Vol.19, Issue 2 2015.
- [17]. Khushrushahi S., Zahn M. and Hatton T. A., “*Magnetic separation method for oil spill cleanup,*” Magnetohydrodyn., Vol. 49, Issue 3/4, pp. 546-551, 2013.
- [18]. Zahn M., Hatton T. A. and Khushrushahi S. R., “*Magnet configurations for improved separations of magnetic and non-magnetic materials*”. Google Patents, 06-Jun-2013.
- [19]. Nazari Moghaddam R., Bahramian A., Fakhroueian, Z. Karimi A., and Arya S., “*Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks,*” Energy & Fuels, Vol. 29, No. 4,

pp. 2111–2119, 2015.

- [20]. Jarrahan K., Seiedi O., Sheykhan M., Sefti M. V., and Ayatollahi S., “*Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study,*” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 410, pp. 1–10, 2012.
- [21]. Al-Anssari S., Barifceni A., Wang S., Maxim L., and Iglauer S., “*Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica Nanofluid,*” *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 461, pp. 435–442, 2015.
- [22]. Mohammed M. and Babadagli T., “*Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems,*” *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 220, pp. 54–77, 2015.
- [23]. Rahbar M., Roosta A., Ayatollahi S., and Ghatee M. H., “*Prediction of three-dimensional (3-D) adhesion maps, using the stability of the thin wetting film during the wettability alteration process,*” *Energy & Fuels*, Vol. 26, No. 4, pp. 2182–2190, 2012.
- [24]. Sridhara V. and Satapathy L. N., “ *Al_2O_3 -based nanofluids: a review,*” *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 6, No. 1, p. 456, 2011.
- [25]. Wu D., Zhu H., Wang L. and Liu L., “*Conductivity in NaNofluids Preparation, Characterization and Thermal Conductivity,*” *Curr. NaNosci.*, Vol. 5, pp. 103–112, 2009.
- [26]. Chang H., Jwo C. S., Fan P. S., and Pai S. H., “*Process optimization and material properties for naNofluid manufacturing,*” *Int. J. Adv. Manuf. Tech nol.*, Vol. 34, No. 3–4, pp. 300–306, 2007.
- [27]. Torsater O., Li S., and Hendraningrat L., “*A coreflood Investigation of NaNofluid enhanced oil recovery in low-medium permeability berea sandstone,*” *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2013.
- [28]. Alomair O. A, Matar K. M., and Alsaeed Y. H., “*Nanofluids application for heavy oil recovery,*” October, pp. 14–16, 2014.
- [29]. J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and Ruiz, M. a. “*Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based naNofluids,*” *Energy & Fuels*, Vol. 27, No. 7, pp. 3659–3665, 2013.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (December-January), Vol. 28, No. 102. 17-20

DOI: 10.22078/pr.2018.3098.2460

An Experimental Investigation of Wettability Alteration of Carbonated Rock Using Alpha-Alumina Nanofluid

Hamid Reza Ansari¹, Masoud Riazi², and Samad Sabbaghi^{1*}

1. Nano Chemical Engineering Department, Faculty of Advanced Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran

2. Enhanced Oil Recovery (EOR) Research Centre, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

sabbaghi@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3098.2460

Received: February/12/2018

Accepted: June/23/2018

INTRODUCTION

Nowadays according to demand for energy and limitation in oil and gas production attention has turned to new technologies for distribution and enhancing hydrocarbon exploration and production. Nanotechnology has potential and ability to improve an oil industry. Recently, the application of nanoparticle suspension for water flooding and enhanced oil recovery has been proven. Different kind of nanoparticles have been used for promoting enhanced oil recovery, including, non-metal nanoparticles (Silicon, carbon nanotube), metal oxide nanoparticles (Zinc oxide, Nickel oxide, Iron oxide, Titanium oxide, Copper oxide) and metal nanoparticles (Nickel, Iron, Copper)[1–8]. These nano materials have been utilized and enhanced oil recovery in distinct manner. Nanoparticles have been used for reducing produced oil gravity [9, 10],

upgraded reservoir heat transfer [2], wettability alteration [8] and etc., however wettability alteration is the prevalent key factor between them in order to promote oil displacement and enhance oil recovery

In this study, the effect of Alpha Alumina nanofluid has been investigated on wettability alteration of carbonated reservoir. Design expert has been employed to studied main parameter means nanoparticles concentration and pH on wettability alteration of carbonated reservoir.

METHODOLOGY

NANOFLUID PREPARATION

Alumina nanofluid were prepared from Alumina nanopowders. Firstly, according to table of experimental design proper amount of Alumina nanoparticles was added to distilled water. The obtained mixture has been ultrasonicated.

In next step, according to the table of experimental design appropriate amount of surfactant (SDS) has been added to nanofluid, and solution has been ultrasonicated for 5 min. In next phase, pH has been adjusted, and stable nanofluids by the means of sediment photograph capturing have been selected for next part.

PREPARATION OF CORE SLICES

After completion of first part and determination of stable nanofluid, thin section of carbonated reservoir have been prepared. Thin sections have been cut from core samples that have been made ready from carbonated reservoir, and these slices are 1.5 inches in diameter and 3 millimeter in thickness. Slices have been ultrasonicated in water bath for 20 min, and next, slices have been dried for 12 hours in oven. After thin sections have been washed and dried, thin sections should be prepared and aged in oil to alter wettability of slices from water-wet to oil-wet.

AGING PROCESS

After preparation of core slices, contact angle of these samples have been analyzed and measured. Thin sections have been aged in crude oil for a three month to alter the original wettability of core from water-wet to oil-wet as they were in carbonate reservoir. Slices contact angle are measured, afterwards aging process have been done. The contact angles of carbonated slices are illustrated in Figure 1 before and after aging process in crude oil.

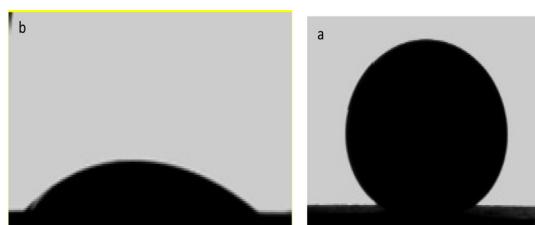


Figure 1: contact angle of carbonated slices before and after aging process in crude oil (a) before aging process (b) after aging process.

The oil-wet slice of core have been aged in nanofluid for 1,2,3,4 and 5 hours, and after each time period the contact angle of slices have been measured.

RESULTS AND DISCUSSION WETTABILITY ALTERATION

Figure 2 shows the contact angle of slices that aged with stable nanofluids .Moreover, it can be seen from Figure 2 that all stable nanofluids altered wettability of core slices from oil-wet to water-wet or intermediate. The difference in nanoparticle concentration and pH of nanofluids affect the wettability of core slices and oil recovery.

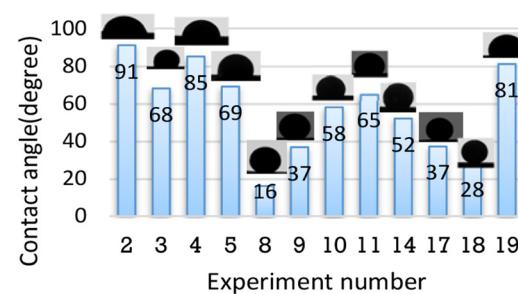


Figure 2: Contact angle of slices VS. Experiment number.

As shown in figures 3, when the nanoparticles concentration of prepared nanofluids increase contact angle of slices become lower and enhance oil recovery were improved. Higher concentration of nanoparticles cause fabricating and formation of more complete layer of water-wet layer of alpha Alumina and it means reducing in contact angle. Figure 4 showed the effect of pH on reduction of contact angles. If potential of nanoparticles in base fluid are nearing its Point of zero charge, the repulsion between metal oxide particles will become zero and as result nanoparticles agglomeration will be accrued. Agglomeration of nanoparticles causes obstruction reservoir pores and decreasing of

porosity of reservoir and this fact is there that neither does it improve oil production, nor does it leads to higher extraction of oil (i.e. the major problem reduces the extraction of oil).

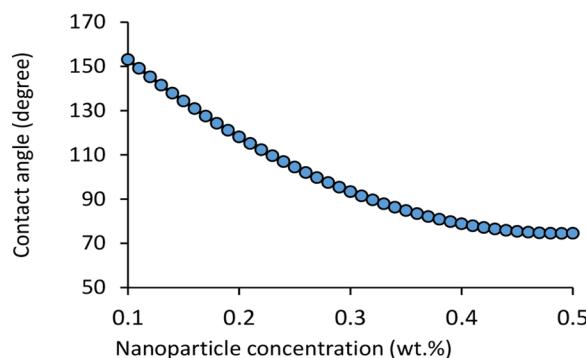


Figure 3: Contact angle of slices VS. Nanoparticle concentration (wt. %) in pH 7.5.

EOR process may change the crude oil/brine/rock properties by two mechanisms: coating and cleaning. Coating attributes to the process of covering the oil-wet layer by water-wet materials. Alumina nanoparticles are hydrophilic, and when they are adsorbed in the rock surface, and nano texture coating the oil-wet surfaces is created. In addition, wettability is altered to more water-wet. Cleaning mechanism is normally associated with surfactant induced wettability alteration. Cationic surfactants, for instance, desorb the oil-wet layer and thus restore the surface to a more water-wet state.

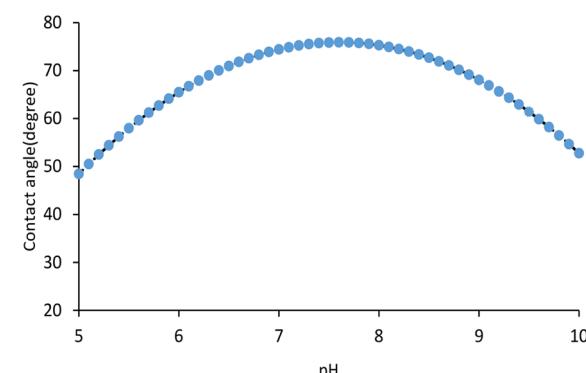


Figure 4: Contact angle of slices VS. pH in nanofluid with 0.3 wt% alpha Alumina.

CONCLUSION

In this article, the experimental research effect of alpha Alumina nanofluids on contact angle of reservoir has been investigated. Also, the effect of nanofluids pH is checked. Before analysis of wettability and contact angles of reservoir samples, the stability of nanofluids has been explored. According to results and outcomes of contact angle measurement, it has been seen that:

- Increasing nanoparticles concentration up to 0.5 wt.% causes a reduction in contact angle, and diminution of contact angle till 20 °C is possible. Moreover, it has been accrued because of hydrophilic nanoparticles layer formation on reservoir. Reservoir altered from oil-wet to water-wet.
- Nanofluids with low pH(acid) and high pH(alkaline) that to be far from zero potential have appropriate stability as the result adsorption of nanoparticles on rock has been increased.

REFERENCES

- [1]. SuleimaNov B. A., Ismailov F. S. and Veliyev E. F., "Nanofluid for enhanced oil recovery," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 78, No. 2, pp. 431–437, 2011.
- [2]. Barahoei M., Hezave A. Z., Sabbaghi S. and Ayatollahi S., "Copper oxide nano-fluid stabilized by ionic liquid for enhancing thermal conductivity of reservoir formation : applicable for thermal enhanced oil recovery processes," pp. 1–39, 2015.
- [3]. Hendraningrat L., Li S. and Torsæter O., "A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 111, pp. 128–138, 2013.
- [4]. Villamizar L. C., Lohateeraparp P., Harwell J. H., Resasco D. E. and Ben Shieu B. J.,

"*Interfacially active SWNT/silica nanohybrid used in enhanced oil recovery,*" in SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010.

[5]. Shahrabadi A., Bagherzadeh H., Roustaei A. and Golghanddashti H., "SPE 156642 Experimental Investigation of HLP Nanofluid Potential to Enhance Oil Recovery: A Mechanistic Approach," Soc. Pet. Eng., pp. 1–9, 2012.

[6]. Shokrlu Y. H. and Babadagli T., "*Effects of nano sized metals on viscosity reduction of heavy oil / bitumen during thermal applications,*" in Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference, 2010, No. October, pp. 1–10.

[7]. Khalafi E., Hashemi A., Zallaghi M. and Kharrat R., "*An experimental investigation of nanoparticles assisted surfactant flooding for improving oil recovery in a micromodel system,*" Journal of Petroleum & Environmental BiotechNology, Vol. 9, No. 1. OMICS International., pp. 1–6, 2018.

[8]. Karimi A., FakhroueianZ., Bahramian A. R., Pour KhiabaniN., Babaee DarabadJ., Azin R. and Arya Sh., "*Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications,*" Energy and Fuels, Vol. 26, No. 2, pp. 1028–1036, 2012.

[9]. Mohammed M. and Babadagli T., "*Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems,*" Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 220, pp. 54–77, 2015.

[10]. Alomair O. A, Matar K. M., and Alsaeed Y. H., "*Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery,*" No. October, pp. 14–16, 2014.