

# کاربرد نانوسیالات حاوی نانوذرات معدنی در ازدیاد برداشت از مخازن نفت کربناته: مطالعه آزمایشگاهی

پدرام علیلو، حمیدرضا جهانگیری\*، محمدتقی صادقی و پوریا اسماعیل‌زاده

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۱

## چکیده

از مهم‌ترین روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن کربناته می‌توان به تغییر ترشوندگی سنگ مخزن با پیدایش فناوری نانو که در چارچوب روش‌های ازدیاد برداشت نقش بسزایی داشته است، اشاره نمود. هدف از انجام این پروژه بهره‌گیری از نانو سیالات حاوی نانوذرات معدنی که از نظر اقتصادی به صرفه و سازگار با محیط زیست است، است. به این منظور ابتدا ۳ نوع نانوذره معدنی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که توسط آسیاب گلوله ماهواره‌ای به روش مکانیکی، پودر در ابعاد میکرومتری به ابعاد نانومتری تبدیل شد. سپس ۳ نانو سیال حاوی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به همراه پخش کننده‌ها و پایدار کننده‌ها آماده شد. با انجام آزمایش زاویه تماس مشخص شد که زاویه تماس قطره نفت بر روی سنگ کربناته نفت دوست شده بعد از پوشش دهی با نانو سیال با غلظت حداقل ۰/۰۱ wt%، از  $132/1^\circ$  به زاویه  $87/1^\circ$  تغییر یافت. سپس غلظت بهینه نانو سیال و زمان بهینه پیرسازی سنگ در نانو سیال تعیین شد که مقدار این پارامترها به ترتیب ۰/۰۱ wt% و ۷ روز بود. در ادامه نشان داده شد که سنگ پوشش داده شده با این نانو سیالات خاصیت ترشوندگی خود را به خوبی حفظ می‌کند. بر اساس آزمایش کشش بین سطحی نشان داده شد که کشش بین سطحی از  $24/029 \text{ mN/m}$  (آب و نفت) به  $4 \text{ mN/m}$  (نانو سیال و نفت) کاهش پیدا کرد. در نهایت با انجام آزمایش سیلاب‌زنی بر روی مغزه‌های نفت دوست شده، بررسی‌ها نشان می‌دهد که در آزمایش سیلاب‌زنی حجم نفت استخراج شده  $42/06\%$  در حالت تزریق آب به  $60/09\%$  در حالت تزریق نانو سیال افزایش یافت. (نفت باقی مانده به ترتیب از  $9/64 \text{ cm}^3$  به  $6/64 \text{ cm}^3$  کاهش یافت) که در واقع ضریب بازیافت سیلاب‌زنی نسبت به حالت قبل ۱۸٪ افزایش یافت.

**کلمات کلیدی:** ازدیاد برداشت نفت، نانو سیالات، زاویه تماس، کشش بین سطحی، ترشوندگی مخزن

## مقدمه

کشش بین سطحی) و خواص و ویژگی‌های نانوذرات [۵-۱] مورد استفاده در قالب نانو سیالات، در این تحقیق، هدف اصلی، بررسی قابلیت نانو سیالات و نوع اصلاح سطح شده آن بر روی تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی و در نهایت افزایش بازیافت نفت است.

با توجه به سازوکارهای اصلی ازدیاد برداشت نفت به وسیله نانوذرات (فشار انفصالی، انسداد کانال محیط متخلخل، کنترل نسبت تحرک، کاهش

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

hjahangiri@iust.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5224.3317)

نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  بر روی ترشوندگی سنگ‌های کربناته بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها و زاویه تماس نسبت به محیط آب بعد از پوشش سنگ با نانو، عملکرد ۵ نانوذره  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{CNT}$ ،  $\text{Type 1}$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  مورد قبول واقع شد.

بیات و همکارانش [۲۲] از نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  برای بررسی تأثیر استفاده از نانو سیالات بر روی خاصیت ترشوندگی سنگ کربناته استفاده کردند. نانوذرات با  $0.05 \text{ wt.} \%$  ( $50 \text{ mg/L}$ ) در آب مقطر سیال‌سازی شدند. نتایج آزمایش زاویه تماس نشان داد که (در دما و فشار محیط) نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با کاهش زاویه تماس از  $90^\circ$  (در حالت استفاده از آب‌شور با غلظت  $0.3 \text{ wt.} \%$  نمک) به  $26^\circ$  نسبت به دو نانوذره دیگر  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که به ترتیب زاویه تماس  $57^\circ$  و  $71^\circ$  ایجاد کردند، بیشترین کاهش را در زاویه تماس ایجاد کرده است. آنان دلیل این پدیده را با اندازه‌گیری پتانسیل زتا نانوذرات توجیه کردند. بدین صورت که نشان دادند نانوذرات  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  به ترتیب دارای پتانسیل زتا  $-38/5 \text{ mV}$  و  $-19/1 \text{ mV}$  هستند؛ و همچنین نشان دادند که پتانسیل زتا سطوح کربناته برابر با  $6/23 \text{ mV}$  است. بنابراین این ذرات به وسیله نیروی جاذبه الکترواستاتیکی نسبت به نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  با پتانسیل زتا  $1/31 \text{ mV}$  بیشتر به سطح جذب شده و ترشوندگی را به سمت آب‌دوستی سوق می‌دهند. با این وجود نشان دادند که میزان برداشت توسط نانو سیالات حاوی نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بیشتر است چرا که زاویه تماس ایجاد شده به  $90^\circ$  (حالت خنثی) نزدیک‌تر است که موجب کاهش نیروی موینگی و در پی آن افزایش عدد موینگی و در نهایت ازدیاد برداشت و کاهش نفت باقی‌مانده می‌شود. در تحقیق دیگری، انویدی و همکارانش به بررسی اثر غلظت نانوذرات  $\text{NiO}$  و  $\text{ZrO}_2$  بر روی خاصیت ترشوندگی سطوح کلسیتی توسط سنجش زاویه تماس پرداختند.

بنابراین، در ادامه، تحقیقات صورت گرفته بر روی ازدیاد برداشت توسط نانو سیالات و انواع اصلاح سطح شده آن‌ها و نانو سیالات حاوی نانوذرات منفرد که بر روی موضوع تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی تمرکز داشته‌اند، در این بخش مرور شده است [۶-۱۰]. همچنین، تأثیر عوامل مختلف هم‌چون غلظت، شوری و pH سیال بر روی ترشوندگی که به آن‌ها در مقالات مختلف پرداخته شده است، در این بخش مرور شده است [۱۱-۱۴]. در تحقیق انجام‌شده توسط بهزادی و همکارانش [۱۵] تأثیر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا  $\text{SiO}_2$  توسط دو نوع پلیمر، یکی آب‌دوست و دیگری آب‌گریز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. آن‌ها از زنجیره‌های پلی‌اتیلن گلایکل به‌عنوان عامل آب‌دوست و از زنجیره‌های پروپیل به‌عنوان عامل آب‌گریز استفاده نمودند. در این تحقیق با توجه به نتایج بیان شد که افزایش زمان پیرسازی موجب افزایش آب‌دوستی سطوح نفت‌دوست کربناته پیرسازی شده در نانو سیالات حاوی نانوذرات اصلاح‌شده، شده است. همچنین اظهار کردند که این تغییر برای سطوح قرار داده‌شده در نانو سیالات حاوی نانوذرات سیلیکا اصلاح سطح شده با عوامل دوگانه و تک عامل آب‌دوست، بیشتر بوده است. در مقالات متعددی که در زمینه کاربرد نانوذرات در مهندسی نفت چاپ شده است می‌توان به نقش سازنده نانوذرات در مهار رس اشاره کرد. رس‌ها با توجه به ساختار و ترکیب شیمیایی که دارند در مجاورت آب ممکن است متورم شده و یا در برخی مواقع در آب غوطه‌ور شوند که موجب مهاجرت ذرات ریز می‌گردد. نانوذرات مختلف قادر به کنترل مشکلات به‌وجود آمده توسط رس‌ها هستند و می‌توانند هم از تورم رس و هم از مهاجرت ذرات ریز جلوگیری کنند که مکانیزم اصلی عملکرد نانوذرات جذب بر روی سطوح رس و پوشش آنها است [۱۶-۲۰]. در تحقیق انجام‌شده توسط نظری مقدم و همکارانش [۲۱] اثر نانو سیالات مختلف شامل

بهینه باشد [۲۶]. دکتر اسماعیل زاده و همکارانش اثر نانوذره  $ZrO_2$  در کنار سورفکتانت‌های SDS و CTAB بر روی خواص بین سطحی را بررسی کردند. این محققین نشان دادند که نانوذرات مذکور بین سطوح آب/هپتان جذب شده و موجب کاهش قابل توجه کشش بین سطحی می‌شوند. آن‌ها نشان دادند که کشش بین سطحی با افزایش غلظت سورفکتانت و همچنین در مقادیر کمتر از غلظت CMC سورفکتانت با افزایش غلظت نانوذرات، کاهش می‌یابد [۲۷].

بیات و همکارانش [۲۸] نیز نشان دادند در صورت استفاده از نانو سیالات  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$  و  $SiO_2$  با غلظت wt. % ۰/۰۵ در آب مقطر میزان IFT در مقایسه با آب شور با غلظت wt. % ۰/۳ در برابر نفت خام به ترتیب به میزان ۳۷، ۳۳ و ۴۲٪ کاهش می‌یابد. آن‌ها مقادیر کشش بین سطحی را در دماهای مختلف به دست آوردند و نیز نشان دادند به طور کل با افزایش دما کشش بین سطحی کاهش می‌یابد. آنان اظهار کردند که کاهش میزان IFT پارامتر دیگری است که بر میزان افزایش برداشت نفت توسط نانو سیالات به واسطه کاهش نیروهای موئینه و افزایش عدد موئینگی، می‌انجامد. در تحقیق انجام شده توسط انویدی و همکارانش [۲۹] تأثیر نانوذرات و سورفکتانت با هم بررسی شد. در این تحقیق از دو نوع نانوذره (زیرکونیوم دی اکسید و نیکل اکسید) و دو نوع سورفکتانت (کاتیونی و غیریونی) در غلظت‌های مختلف استفاده شد. با توجه نتایج در غلظت wt. % ۰/۵ عملکرد سورفکتانت  $(\theta_a - 86^\circ)$  C16TAB نسبت به  $(\theta_a - 97^\circ)$  TX-100 بهتر بوده است که این نتیجه در توافق با نتیجه دیگر محققین است که اظهار کرده‌اند سورفکتانت‌های کاتیونی در مخازن کربناته موجب بهبود بیشتر ترشوندگی می‌شوند که دلیل آن برهم‌کنش الکترواستاتیکی مناسب بین سطح سنگ و سورفکتانت کاتیونی است. کارایی بهتر سورفکتانت کاتیونی به بار سطحی آنها نسبت داده شد چرا که با سطوح کلسیتی هم بار هستند [۳۰].

با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، نانوذرات  $ZrO_2$  در قیاس با نانوذرات NiO بهتر جذب شده و سطوح نانویی بهتری را ایجاد کرده است. با توجه به نتایج با افزایش غلظت نانوذرات، زاویه تماس کاهش یافته است [۲۳]. الانصاری و همکاران به بررسی اثر دما بر روی تغییر خاصیت ترشوندگی سطوح سنگ کربناته پرداختند. یک از سناریوهایی که برای بررسی اثر دما اتخاذ کردند این گونه بود که زاویه تماس آب را در حضور نرمال دکان بر حسب زمان متغیر برای غوطه‌ورسازی سنگ در نانو سیال و دمای متغیر برای اصلاح سطح و اندازه‌گیری زاویه تماس در نظر گرفتند. در این تحقیق اشاره شد که در دماهای بالای به کار گرفته شده برای غوطه‌ورسازی سنگ کربناته در نانو سیال (دمای پیرسازی: به طور مثال از  $50^\circ$  به  $60^\circ$ ) تغییر محسوسی در کاهش زاویه تماس دیده نشد و این به دلیل کاهش بار مثبت روی صفحات سنگ کربناته با افزایش دما است که موجب کاهش اختلاف پتانسیل سطحی می‌شود. همچنین اشاره شد که با افزایش دما مدت زمان مورد نیاز پیرسازی سنگ در نانو سیال برای رسیدن به یک میزان کاهش در زاویه تماس، کاهش چشم‌گیری خواهد یافت [۲۴]. مکلفرش و همکاران از نانوذرات پایدار شده با اندازه ۴ تا ۲۰ nm برای تغییر ترشوندگی ماسه‌سنگ استفاده کردند. نتایج نشان داد که اندازه ذره به همراه چگالی بار بر توان فشار گسیختگی تأثیر می‌گذارد و کاهش اندازه نانوذرات، سبب افزایش چگالی بار آن‌ها و نیروی رانش الکتروستاتیکی بین ذرات خواهد شد که به تولید بیشتر سیال مخزن می‌انجامد [۲۵]. گتائو و همکاران نیز به این نتیجه رسیدند که میزان جذب برای ذرات با اندازه کوچک نیز با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. بنابراین، اندازه ذرات خیلی بزرگ موجب بسته شدن گلوگاه‌ها و اندازه ذرات خیلی کوچک موجب پخش Log Jamming آن‌ها خواهد شد و برای افزایش تولید باید اندازه نانوذرات

کاهش کشش بین سطحی را داشته باشد.

### روش‌های انجام تحقیق

در این قسمت، ابتدا به معرفی مشخصات نفت، آب سازندی، پلاگ‌های مغزه کربناته و نانوذرات پرداخته، سپس به شرح کار ساخت نانوسیالات، آزمایش زاویه تماس، آزمایش کشش بین سطحی و آزمایش سیلاب‌زنی مغزه کربناته می‌پردازیم.

#### مشخصات نفت سنگین

در این قسمت مشخصات نفت سنگین مورد استفاده **جدول ۱** در تمامی مراحل آزمایش‌های مربوط به پروژه آمده است.

#### مشخصات مغزه کربناته در آزمایش‌ها

در این قسمت مشخصات مغزه‌های سنگ کربناته (پلاگ) مورد استفاده **جدول ۲-۴** در تمامی مراحل آزمایش‌های مربوط به پروژه آمده است.

#### مشخصات آب سازندی

مشخصات آب سازندی مورد استفاده **جدول ۵** قابل مشاهده می‌باشد.

#### برش و آماده‌سازی سنگ و مغزه

در این مطالعه از سنگ‌های رخمون مخزن کربناته سراجیه قم واقع در ۴۰ km جنوب شرقی قم و هم‌چنین از سنگ کربناته اهواز به‌عنوان نماینده‌ای از سنگ مخزن استفاده شده است. سنگ‌ها در ابعاد  $3\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$  به‌منظور انجام آزمایش‌های زاویه تماس، برش داده شدند. سنگ‌های برش داده‌شده به‌منظور پاک‌سازی از هرگونه آلودگی درون یک بشر یک لیتری قرار داده شدند و به میزان  $400\text{ cm}^3$  تولوئن ( $C_7H_8$ ) به‌منظور شستشو در بشر ریخته شد. سر بشر با فویل پوشانده و در دمای  $70^\circ\text{C}$  در آون به‌مدت دو روز قرار داده شد. سنگ‌ها از آون خارج و با آب مقطر شسته شدند و در سینی پوشش داده‌شده با فویل قرار داده شدند و در نهایت به‌منظور خشک شدن در آون در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفتند.

آنان در ادامه به بررسی حضور نانوذرات در نانوسیال پرداختند. بیان کردند هر چند که سورفکتانت‌ها خود به‌تنهایی عوامل فعال سطحی هستند افزودن نانوذرات به آنها موجب بهبود عملکرد آنها خواهد شد. نتایج نشان داد که زاویه تماس وابسته به نوع نانوذره-سورفکتانت، غلظت آن و زبری ایجاد شده بر روی سطح است. با افزایش زبری و غلظت نانوذرات زاویه تماس کاهش یافت. همچنین، آنها بیان کردند که وجود سورفکتانت روی سطح نانوذرات موجب کاهش انرژی سطح شده و از کلوخه‌ای شدن نانوذرات جلوگیری می‌کند. جذب سورفکتانت روی سطوح جامد وابسته به پیوندهای الکترواستاتیکی است مثل سورفکتانت‌های کاتیونی که جذب سایت‌های دارای بار منفی می‌شوند. با توجه به نتایج نشان داده شد که حضور نانوسیالات حاوی نانوذرات معدنی ( $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) موجب بهبود و کاهش زاویه تماس شد، بنابراین عملکرد بهتر سورفکتانت کاتیونی نسبت به غیریونی مشخص شد. در این تحقیق، مجموعه آزمایش‌هایی در راستای ایجاد تغییر در ترشوندگی سنگ کربناته به‌عنوان یکی از عوامل تأثیرگذار در ازدیاد برداشت از مخازن نفتی انجام شده است. ابتدا خواص و مشخصات مربوط به نفت سنگین، آب سازندی، مغزه کربناته (پلاگ)، نانوذرات و نانوسیالات مورد استفاده در آزمایش‌ها را آورده‌ایم. هم‌چنین فرآیند ساخت و آماده‌سازی نانوسیالات به تفصیل آمده است. در ادامه، نتایج مربوط به آزمایش‌های زاویه تماس (نفت-سنگ و آب-سنگ)، کشش بین سطحی، سیلاب‌زنی، SEM، XRD، XRF، FT-IR آورده شده است. از آنجایی که آب‌دوستی مخازن هیدروکربوری در عملیات سیلاب‌زنی با آب و یا محلول‌های آبی عاملی کمک‌کننده در ازدیاد برداشت محسوب می‌شود، به این منظور در این مطالعه سعی شده است که خواص نانوذرات سنتز شده به‌گونه‌ای تغییر داده شود تا بیشترین تأثیر را در تغییر در ترشوندگی از نفت دوست به آب‌دوست و همچنین

جدول ۱ مشخصات نفت سنگین مورد استفاده در تمامی مراحل آزمایش‌ها

مشخصات (واحد)	روش آزمایش	نتیجه	جزء	درصد مولی
Kinematic Viscosity at 10 (c.St)	ASTM D-445	۱۷۶۸/۸	H <sub>2</sub> S	۰
Dynamic Viscosity at 20	ASTM D-445	۵۷۹/۷	N <sub>2</sub>	۰
Dynamic Viscosity at 40	ASTM D-445	۱۵۹/۲	CO <sub>2</sub>	۰
Specific Gravity at 15.56	ASTM D-4052	۰/۹۵۱۸	C <sub>1</sub>	۰
API	ASTM D-4052	۱۷/۱۷	C <sub>2</sub>	۰
Asphaltenes (wt.%)	IP-143	۱۴/۳۰	C <sub>3</sub>	۰
Wax Content (wt.%)	BP-237	۲/۲۲	iC <sub>4</sub>	۰
Base Sediment & Water (Vol%)	ASTM D-96	۲	nC <sub>4</sub>	۰/۰۵
Water Content (Vol%)	ASTM D-95	۲	iC <sub>5</sub>	۰/۰۹
Salt Content (P.T.B)	ASTM-D3230	۲۰۰	nC <sub>5</sub>	۰/۹۴
Drop Melting Point of Wax (°C)	IP-31	۵۰	C <sub>6</sub>	۱۳/۷۲
Carbon Residue (CONRD.) (wt.%)	ASTM D-189	۱۴/۰۹	C <sub>7+</sub>	۸۵/۲
Acidity Total (mgKOH/g)	ASTM D-664)	۰/۳۲	Total	۱۰۰

جدول ۳ مشخصات مغزه سنگ کربناته (پلاگ ۲)

پارامتر (واحد)	میزان
طول متوسط (cm)	۹/۸
قطر مغزه کربناته (cm)	۳/۸۱
حجم توده مغزه کربناته (mL)	۱۱۱/۶۷۲
حجم حفرات مغزه کربناته (cm)	۱۶/۴۵
درصد تخلخل مغزه کربناته	۱۴/۷۳
نفوذپذیری مطلق مغزه کربناته (mD)	۹/۵۴
درصد اشباع اولیه نفت % S <sub>oi</sub>	۷۵/۲
درصد اشباع اولیه نفت % W <sub>oi</sub>	۲۴/۸

جدول ۲ مشخصات مغزه سنگ کربناته (پلاگ ۱)

پارامتر (واحد)	میزان
طول متوسط (cm)	۱۰
قطر مغزه کربناته (cm)	۳/۸۱
حجم توده مغزه کربناته (mL)	۱۱۳/۹۵۱
حجم حفرات مغزه کربناته (mL)	۱۶/۶۴
درصد تخلخل مغزه کربناته	۱۴/۶۰
نفوذپذیری مطلق مغزه کربناته (mD)	۹/۴۱
درصد اشباع اولیه نفت % (S <sub>oi</sub> )	۷۲/۲۵
درصد اشباع اولیه نفت % (W <sub>oi</sub> )	۲۷/۷۵

جدول ۵ مشخصات آب سازندی مورد استفاده در تمامی مراحل آزمایش‌ها

TDS	میزان pH	نوع آب	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
(g/L)	(-)	(-)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)
۲۶۲	۶/۵	CaCl <sub>2</sub>	۱۵۸	۱	۸۹	۴/۱	۹/۵

جدول ۴ مشخصات مغزه سنگ کربناته (پلاگ ۳)

پارامتر (واحد)	میزان
طول متوسط (cm)	۹/۵
قطر مغزه کربناته (cm)	۳/۸۱
حجم توده مغزه کربناته (mL)	۱۰۸/۲۵۳
حجم حفرات مغزه کربناته (cm)	۱۶/۱۵
درصد تخلخل مغزه کربناته	۱۴/۹۱
نفوذپذیری مطلق مغزه کربناته (mD)	۹/۳۲
درصد اشباع اولیه نفت % S <sub>oi</sub>	۷۴/۳
درصد اشباع اولیه نفت % W <sub>oi</sub>	۲۷/۷

از مقادیر زیادی از حلال، همان حلالی که از داخل نمونه عبور کرده دوباره بازیافت می‌شود.

#### نفت‌دوست کردن قطعات سنگ و مغزه

پس از انجام مرحله برش و آماده‌سازی سنگ، سنگ تمیز آماده شد که برای نفت‌دوست کردن، قطعات سنگ‌ها در ظرف حاوی نفت و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  (دمای نرمال مخازن هیدروکربوری) به مدت ۴۵ روز قرار داده شدند. در این مطالعه از نمونه نفت سنگین برای نفت‌دوست کردن سنگ‌های کربناته استفاده شده است. فرآیند اشباع مغزه به این صورت است که پس از اینکه سیستم خلأ شد، در حالی که شیر خروجی از مغزه را بسته‌ایم تا تولید نداشته باشیم، شیر ورودی به مغزه را باز نموده و جریان نفت را با یک نرخ تزریق بالا مثل  $\text{cm}^3/\text{h}$  ۱۰۰ به داخل مغزه تزریق می‌کنیم. در این حالت، مغزه به دلیل اینکه خلأ است نفت را با سرعت در خود مکش می‌کند و تا حدود زیادی اشباع می‌شود. در حین تزریق فشار بالاسری  $\text{psi}$  ۱۰۰۰ در نظر گرفته شد. بنابراین نشستی بین مغزه و سیستم نگه‌دارنده مغزه وجود نخواهد داشت. همچنین سیستم ثبت اطلاعات، وظیفه ثبت اطلاعاتی از جمله فشار ابتدا و انتهای سیستم، اختلاف فشار دو سر سیستم و اطلاعات پمپ‌های تزریق را دارد. اما پس از اینکه فشار پمپ تزریق به حداکثر می‌رسد (که معمولاً روی  $\text{psi}$  ۲۵۰ تنظیم می‌کنند) و تزریق نفت متوقف می‌شود، آرام‌آرام فشار کاهش می‌یابد. در این مرحله دوباره نفت را به داخل مغزه تزریق کرده و این عمل را با یک نرخ تزریق کم ( $\text{mL/h}$  ۱۰-۵) انجام می‌دهیم تا مجدداً فشار به میزان حداکثر تعیین شده برسد. این عمل باید تا جایی انجام شود که فشار محفظه در میزان حداکثر تعیین شده ثابت مانده و افت فشار نداشته باشیم. در این حالت مغزه اشباع شده است. سپس برای اطمینان از اشباع کامل مغزه آن را در یک بشر یک لیتری حاوی نفت در  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ هفته قرار می‌دهیم.

در مراحل بعد، از این سنگ‌های برش داده شده آزمایش زاویه تماس ذاتی گرفته شد. همچنین به منظور تأیید آزمایش‌های زاویه تماس انجام شده روی سنگ‌های رخنمون کربناته و در ادامه برای انجام آزمایش سیلاب‌زنی مغزه، ۳ نوع مغزه کربناته (کلسیم کربنات) با مشخصاتی که در ادامه آورده‌ایم، استفاده شد.

#### شستشو مغزه

نمونه مغزه به منظور زدوده شدن از هرگونه آلودگی و یا ناخالصی‌های احتمالی توسط دستگاه استخراج ساکسوله شستشو داده شد. برای این کار مغزه به مدت یک روز توسط بخار تولوئن شسته شده تا آلودگی‌های نفتی از مغزه خارج شود و سپس به مدت ۱ روز توسط بخار متانول شستشو داده شد تا نمک‌ها یا ناخالصی‌های موجود در مغزه‌ها نیز زدوده شوند. در نهایت مغزه مورد نظر را  $24\text{ h}$  در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک کرده تا برای انجام آزمایش‌های بعدی کاملاً تمیز و آماده گردد. ساکسوله استخراج‌کننده روی یک فلاسک حاوی حلال مورد استفاده (تولوئن یا متانول) قرار می‌گیرد. سوکسله مجهز به یک کندانسور است. حلال در حال برگشت به پایین گرم می‌شود. بخار حلال به وسیله بازوی تقطیر به بالا منتقل می‌شود و سرریز آن به اتاقک انگشتانه حاوی مغزه می‌ریزد. کندانسور باعث می‌شود که هر قطره بخار سرد شده حلال به داخل محفظه حاوی مغزه برگردد. حلال گرم به آرامی محفظه حاوی مغزه را پر می‌کند. مقداری از آلودگی و یا ناخالصی‌ها در حلال گرم حل می‌شود. وقتی که مخزن سوکسله به طور کامل پر شد این محفظه، به صورت خودکار توسط سیفون جانبی تعبیه شده، تخلیه می‌شود و حلال دوباره به داخل محفظه تقطیر می‌ریزد. شاید لازم باشد که این چرخه‌ها یا روزها تکرار شود. در هر چرخه بخشی از مواد غیرفرار در حلال حل می‌گردند. پس از چرخه‌های زیاد، حلال مورد نظر در ظرف تقطیر غلیظ می‌شود. مزیت این سیستم این است که به جای استفاده



۳۰۰۰ آسیاب می‌کنیم. درنهایت پودرهای معدنی  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  از ابعاد میکرومتری به ابعاد نانومتری تبدیل می‌شوند.

**سنتز نانوذره  $\text{SiO}_2$  به روش شیمیایی (استخراج شده از سدیم سیلیکات)**

برای سنتز نانوذره  $\text{SiO}_2$  به روش شیمیایی، در ابتدا ۱۰ mL ژل سدیم سیلیکات را داخل ارلن مایر می‌ریزیم سپس به اندازه ۱۰ برابر سدیم سیلیکات، یعنی ۱۰۰ mL 5 N NaOH (هرچه بیشتر، نانوذره بهتر) برروی آن می‌ریزیم و پس از آن 3 N HCl را تا زمانی که ژل کریستالی تشکیل شود، به آن اضافه می‌کنیم. در ادامه نمونه را با آب مقطر شستشو می‌دهیم تا فقط  $\text{SiO}_2$  باقی بماند. درنهایت نمونه شسته شده را در داخل آن قرار می‌دهیم تا کاملاً خشک شود که نانو پودر سیلیسیم اکسید به روش شیمیایی از سدیم سیلیکات استخراج می‌شود.

10 mL  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 100 mL NaOH (5N) + 100 mL HCl (3N)

**آماده‌سازی نانو سیال  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$**

برای آماده‌سازی نانو سیالات هرکدام به صورت جداگانه، در ابتدا طبق فرمول شماره ۱، سوسپانسیون حاوی ۲ g نانوذره و ۵۰ mL آب مقطر و ۲۰ mL ایزوپروپانول و ۱۵ mL تویین ۸۰ را داخل بشر برروی هیتر استیرر بدون مگنت مغناطیسی به هم می‌زنیم. سپس طبق فرمول شماره ۲، محلول حاوی ۱۵ g پلی اتیلن گلیکول و ۵۰ mL آب مقطر و ۲۰ mL اتانول را جداگانه در بشر می‌سازیم. در ادامه محلول شماره ۲ را به نمونه شماره ۱، اضافه می‌کنیم. درنهایت دهانه بشر (۲۰۰ mL سوسپانسیون حاوی ۲ g نانوذره) را با فویل آلومینیومی پوشانده و به مدت ۵ الی ۶ h برروی هیتر استیرر حاوی مگنت در دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار می‌دهیم تا رفلکس شود. در صورت تبخیر آب حین به هم خوردن روی هیتر استیرر، مقداری آب به آن اضافه می‌کنیم.

**مدت زمان مورد نیاز برای نفت دوست شدن سطوح**

**سنگ کربناته با نفت سنگین**

برای نفت دوست کردن سطوح سنگ کربناته با نفت سنگین مقاطع نازک سنگ در نفت سنگین در داخل بشر با درپوش آلومینیومی در داخل آن آزمایشگاهی به مدت ۴۵ روز قرار داده شدند که پس از آزمایش زاویه تماس مقاطع نازک سنگ کاملاً نفت دوست شدند و زاویه تماس از  $45/1^\circ$  (حالت آب دوست) به  $132/1^\circ$  (حالت نفت دوست) تغییر پیدا کرد. لازم به ذکر است که زاویه تماس مقاطع نازک سنگ در روز ۲۰ ام با انجام آزمایش زاویه تماس  $125^\circ$  بود.

**آماده کردن نانو سیالات**

**سنتز نانوذرات و آماده‌سازی نانو سیالات**

در این تحقیق از ۳ نوع نانوذره معدنی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  که توسط آسیاب گلوله ماهواره‌ای به روش مکانیکی پودرها با اندازه میکرومتری به ابعاد نانومتری تبدیل شده و ۱ نوع نانوذره  $\text{SiO}_2$  که به روش شیمیایی از سدیم سیلیکات استخراج شده، استفاده شده است. در ادامه به طور مفصل به توصیف انواع نانوذرات و نانو سیالات مورد استفاده می‌پردازیم:

**نانوذرات  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

در ابتدا پودرهای معدنی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  در ابعاد میکرومتری با خلوص بالای ۹۷٪ از شرکت مبتکران شیمی تهیه شد. سپس این پودرهای معدنی به روش مکانیکی توسط دستگاه گلوله ماهواره‌ای به ابعاد نانومتری تبدیل شد. برای انجام این کار ۳۰ g از هر پودر معدنی را داخل محفظه زیرکونیومی (حاوی گلوله‌های کروی شکل از جنس زیرکونیوم با قطرهای کوچک و بزرگ) می‌ریزیم، سپس محفظه‌های حاوی پودرهای معدنی ذکر شده و گاز آرگون را داخل دستگاه گلوله ماهواره‌ای قرار می‌دهیم. در ادامه هرکدام از نمونه‌ها را به مدت ۲ h (دستگاه در هر ۳۰ min چرخش به مدت min ۱۰ استراحت می‌کند) داخل دستگاه با نرخ rpm

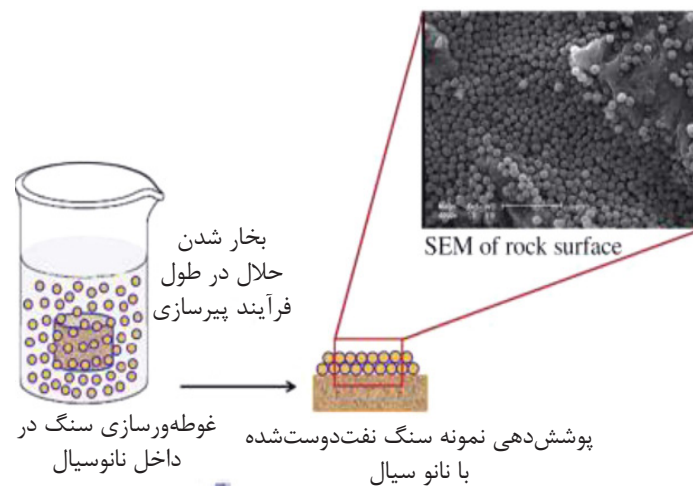
قرار دادن سنگ‌ها در نانو سیالات (پیرسازی)

سنگ‌های نفت‌دوست‌شده به‌صورت القایی به‌منظور تغییر ترشوندگی به‌مدت مشخصی بسته به نوع آزمایش در ظرف حاوی نانو سیالات تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. برای پوشاندن سطح سنگ با استفاده از نانوذرات، سنگ‌های نفت‌دوست‌شده را درون ظرف (مقاوم در برابر دما و با حجم ۴۰ mL) حاوی نانو سیالات تهیه‌شده (با غلظت‌های مختلف) قرار می‌دهیم. با توجه به این‌که در این تحقیق تأثیر نانو سیالات روی ترشوندگی در دمای مخزن بررسی می‌شود، بنابراین

ظرف محتوی سنگ نفت‌دوست و نانو سیال در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  (دمای مخازن هیدروکربوری) قرار داده شد **شکل ۱ و ۲** و پس از مدت‌زمانی مشخص (بسته به نوع نانو سیال و نوع آزمایش) از سنگ آزمایش زاویه تماس گرفته شد.

آزمایش زاویه تماس

از تمامی سنگ‌های قرار داده‌شده در نانو سیالات به‌منظور بررسی تأثیر نانوذرات بر روی تغییر در ترشوندگی، آزمایش زاویه تماس استاتیک گرفته شد. این آزمایش در شرایط دمایی و فشاری و زمانی مختلف گرفته‌شده است.



**شکل ۱** پوشش دهی نمونه سنگ نفت‌دوست‌شده با نانو سیال به‌منظور آماده‌سازی سنگ برای آزمایش زاویه تماس استاتیک (روش Dip-Coating)



**شکل ۲** تصاویر مربوط به پیرسازی مقاطع دایره‌ای سنگ مخزن کربناته در غلظت‌های wt % ۰/۰۵ تا ۰/۳۵ برای ۳ نوع نانوسیال حاوی نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$



### مواد و روش‌های آزمایش زاویه تماس

ابتدا نمونه سنگ مخزن کربنانه (مغزه) را به صورت پلاگ (Plug) با قطر ۱/۵ inch و طول ۱۰ cm آماده می‌کنیم. سپس پلاگ را به صورت مقاطع نازک با ضخامت کمتر از ۲ mm و قطر ۱/۵ inch اسلایس می‌کنیم و هر مقطع نازک سنگ را حداقل به ۴ قسمت (ربع دایره) تکه‌تکه می‌کنیم. پس از آن توسط دستگاه آزمایش زاویه تماس، زاویه تماس نفت سنگین با مقاطع نازک سنگ را اندازه‌گیری می‌کنیم که نتایج حاصل از آزمایش، زاویه ۴۵/۱° را نشان می‌دهد که نشان از حالت آب‌دوستی مقاطع نازک سنگ مخزن است. سپس مقاطع نازک سنگ تکه‌تکه شده را در داخل بشر حاوی نفت سنگین همراه با درپوش فویل آلومینیومی به مدت ۴۵ روز در آن آزمایشگاهی در دمای ۸۰°C، قرار می‌دهیم تا نفت کاملاً در بافت سنگ نفوذ کند. پس از آن مقاطع نازک سنگ نفت‌دوست شده را از داخل بشر حاوی نفت سنگین بیرون می‌آوریم و با آب مقطر و با استفاده از سرنگ حاوی N-Hexane شستشو می‌دهیم، سپس مجدداً مقاطع نازک سنگ شسته شده را بر روی شیشه h به مدت ۱ h درون آن آزمایشگاهی قرار می‌دهیم تا کاملاً خشک شوند. پس از آن توسط دستگاه آزمایش زاویه تماس، دوباره زاویه تماس نفت سنگین با مقاطع نازک سنگ را اندازه‌گیری می‌کنیم که نتایج حاصل از آزمایش نشان می‌دهد که زاویه از ۴۵/۱° (آب‌دوست قوی) به ۱۳۲/۱° (نفت‌دوست) تغییر یافته است، حال در این قسمت هدف ما این است که مقاطع نازک سنگ نفت‌دوست شده را با عملیات پیرسازی در نانو سیالات مختلف در غلظت‌های مشخص به حالت آب‌دوست تغییر دهیم. سپس ۳ نوع نانو سیال حاوی ناو ذرات معدنی (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) را با غلظت‌های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ با حجم ۲۰ mL بر روی هیتر استیرر به مدت ۲۰ min آماده می‌کنیم، پس از آن مقاطع نازک سنگ تکه‌تکه شده که کاملاً نفت‌دوست هستند را برای عملیات

در اینجا به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس از روش کمی قطره چسبیده استفاده شده است. در واقع این روش، روشی است که اغلب برای تعیین ترشوندگی یک سیستم سنگ-آب-نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش مستقیم‌ترین روش تعیین ترشوندگی است. لازم به توضیح است آماده‌سازی قطعات نازک از سطح به منظور انجام آزمایش زاویه تماس یک امر رایج بوده و در بسیاری از تحقیقات دیگر به آن اشاره شده است.

### دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس

برای اندازه‌گیری زاویه تماس نفت با سطح سنگ در حضور آب از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس که شامل یک دوربین CaNon 700D و یک ستاپ برای قرار دادن سنگ و تزریق قطره نفت به محفظه سل است **شکل ۳**، استفاده شد.



شکل ۳ تصویر دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس

نحوه بیان خاصیت ترشوندگی سنگ براساس زاویه تماس نسبت به سیال سنگین تر (آب) به شکل زیر است:

$$0 < \theta < 90 \rightarrow \cos \theta > 0 \rightarrow \sigma_{so} > \sigma_{sw} \rightarrow \text{آب‌دوست}$$

$$\theta = 90 \rightarrow \cos \theta = 0 \rightarrow \sigma_{so} = \sigma_{sw}$$

$$90 < \theta < 180 \rightarrow \cos \theta < 0 \rightarrow \sigma_{so} < \sigma_{sw} \rightarrow \text{آب‌دوست}$$

در این تحقیق، هدف آب‌دوست کردن سطوح سنگ کربناته نفت‌دوست شده، به وسیله سوسپانسیونی از نانوذرات است. بنابراین مطلوب است که زاویه تماس در بازه  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  قرار بگیرد، که در این صورت به خوبی نانوذرات توانسته‌اند ترشوندگی را بهبود دهند.

شد، که نتیجه‌ای مشابه حاصل شد و در واقع تکرارپذیری نیز به این شکل آزمایش شد. با انجام آزمایش‌های اندازه زاویه تماس در غلظت‌های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ نتایج در بخش ۳ آورده شده است. در این تحقیق روشی مؤثر برای تغییر در ترشوندگی سنگ مخزن کربناته، نفت دوست شده در نفت سنگین، با استفاده از نانوذرات  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  ارائه شده است.

#### آزمایش کشش بین سطحی

در این تحقیق، ابتدا کشش بین سطحی آب مقطر- هوا، سپس کشش بین سطحی آب مقطر- نفت سنگین و در نهایت کشش بین سطحی غلظت‌های مختلف نانو سیالات- نفت سنگین اندازه‌گیری شد که نتایج آن را در ادامه آورده‌ایم.

#### دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی

به‌منظور انجام این آزمایش از دستگاه SIGMA 700 استفاده شد. در این دستگاه از روش du Noüy ring استفاده می‌شود. در این روش، رینگی ساخته شده از جنس پلاتینیم و یا ایریدیوم به آرامی از سطح مشترک دو فاز مایع - مایع و یا مایع - هوا به بیرون کشیده شده و نیروی مورد نیاز برای بیرون کشیدن حلقه اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۶ و ۷ در این روش از رابطه زیر برای محاسبه کشش سطحی و یا بین سطحی استفاده می‌شود:

روش دی نوی رینگ برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی

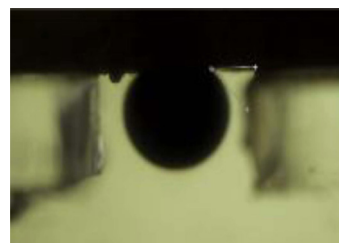
$$\sigma = C F / 2L \quad (1)$$

در رابطه ۱، C ضریب تصحیح، F نیروی لازم برای بیرون کشیدن حلقه و L محیط متوسط دور حلقه برابر  $2\pi r$  می‌باشند. ضریب ۲ در مخرج به‌منظور محاسبه تأثیر هر دو خط تماس حلقه است.

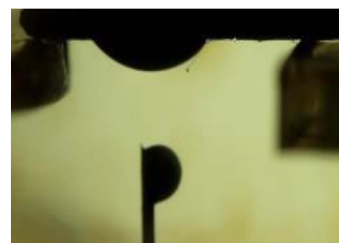
#### مواد و روش‌های آزمایش کشش بین سطحی

برای انجام آزمایش کشش بین سطحی (IFT) مراحل زیر طی شده است: برای انجام آزمایش کشش بین سطحی در ابتدا نمونه نانو سیالات با حجم کلی mL ۴۰ در غلظت‌های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ شد.

پیرسازی (Aging) در داخل محفظه‌های پلاستیکی کوچک در داخل آون آزمایشگاهی در دمای  $80^\circ C$  به مدت ۱ هفته (۷ روز) قرار می‌دهیم. پس از اینکه عملیات پیرسازی ۷ روزه به انجام رسید و نانو سیالات بر روی سطح مقاطع نازک سنگ coat شدند و در بافتشان نفوذ کردند، دوباره توسط دستگاه آزمایش زاویه تماس، زاویه تماس نفت سنگین با مقاطع نازک سنگ را اندازه‌گیری می‌کنیم که نتایج حاصل از آزمایش در نانو سیال با غلظت حداقل wt. % ۰/۰۱ نشان می‌دهد که زاویه تماس مقاطع نازک سنگ با نفت سنگین از  $132/1^\circ$  (نفت دوست) به  $91/5^\circ$  (متمایل به نفت دوست) تغییر یافته است، شکل ۴ و ۵ از قبل می‌دانیم که بهتر است در زمان تغییر از حالت نفت دوستی به آب دوستی بهتر است سطح مقاطع نازک سنگ متمایل به نفت دوستی باشد یعنی زاویه تماس نفت با مقاطع نازک سنگ بین بازه  $90^\circ$  تا  $92^\circ$  باشد تا قطرات نفتی مسیر راحتی را در بحث Flooding طی کنند.



شکل ۴ تصویر زاویه تماس مقاطع نازک سنگ با نفت سنگین قبل از قرار دادن مقاطع نازک سنگ در نفت سنگین  $45/1^\circ$  (آب دوست قوی)

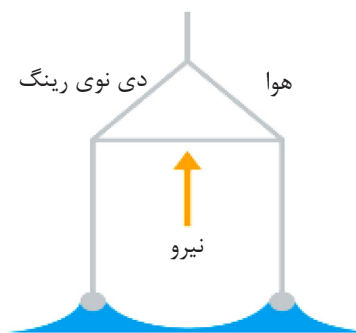


شکل ۵ زاویه تماس مقاطع نازک سنگ با نفت سنگین بعد از قرار دادن مقاطع نازک سنگ در نفت سنگین  $132/1^\circ$  (نفت دوست)

همچنین برای اطمینان از جواب به دست آمده، آزمایش زاویه تماس در غلظت بهینه مجدداً تکرار



شکل ۷ تصویر دستگاه SIGMA 700 جهت انجام آزمایش IFT



شکل ۶ شمایی از روش دی نوری رینگ

ابتدا با آب مقطر و تولوئن در دستگاه ساکسوله، در ابتدا وزن پلاگ را بلافاصله بعد از انجام عملیات شستشو در ساکسوله و قبل از قرار دادن در آون آزمایشگاهی، اندازه‌گیری می‌کنیم. پس از اندازه‌گیری وزن تر پلاگ موردنظر، پلاگ را به مدت ۲۴ h در آون با دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قرار می‌دهیم، سپس دوباره وزن می‌کنیم و اعداد به دست آمده را ثبت می‌کنیم. مجدداً پلاگ را به مدت ۲۴ h در آون قرار می‌دهیم و دوباره وزن خشک پلاگ را ثبت می‌کنیم. مرحله اندازه‌گیری وزن خشک پلاگ تا جایی ادامه دارد که بعد از اندازه‌گیری‌های روزانه، اعداد ثبت شده ثابت بمانند. پس از اینکه از خشک بودن کامل پلاگ مطمئن شدیم، در داخل ظرف شیشه‌ای دسی‌کاتور حاوی سیلیکا ژل (جاذب رطوبت) به مدت ۴۸ h قرار می‌دهیم که در صورت وجود هرگونه رطوبت باقی مانده، آن را جذب کند. سپس با در دست داشتن ابعاد پلاگ (کربناته به طول ۱۰ cm و قطر ۱/۵ inch) و وزن پلاگ (تر و خشک)، به ترتیب حجم کل پلاگ و PV پلاگ را محاسبه می‌کنیم که مقادیر  $113/951\text{ cm}^3$  و  $16/64\text{ cm}^3$  به دست آمد. پس از آن پلاگ را در داخل Core Holder قرار داده که یک طرف Core Holder به OutLet دستگاه Pump وصل است که با دبی ۱۰۰ mL/12Hr و فشار ۴۰۰ psi تا ۶۰۰ psi عملیات سیلاب‌زنی به اندازه 5PV با آب سازندی حاوی نمک‌های ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) را به مدت ۱۲ h انجام می‌دهیم تا مطمئن باشیم تمامی فضای سنگ با آب سازندی پر شده است.

ابتدا نانوسیال حاوی ۲ g نانوذره در ۲۰۰ mL سوسپانسیون آماده شد، سپس غلظت‌های wt. % ۵ تا ۳۵ در محفظه‌های ۴۰ g آب تهیه شد. برای مثال برای تهیه غلظت wt. % ۰/۰۰۵ در محفظه ۴۰ g، ۲ g از نانوسیال ۲۰۰ mL در ۳۸ g آب مقطر در نظر گرفته شد، سپس هر نمونه را به مدت ۲۰ min بر روی هیتر استیرر جهت انجام آزمایش قرار داده شد. سپس برای انجام آزمایش IFT، ابتدا در داخل ظرف شیشه‌ای ۳۵ mL آب مقطر و سپس ۳۵ mL نفت سنگین ریخته شد و اطلاعات مربوط به خواص پتروفیزیکی سیال نفتی و آب مقطر یا نانو سیال را در نرم‌افزار مربوط به آزمایش وارد شد. با انجام آزمایش‌های IFT (نفت سنگین/آب مقطر) و آزمایش‌های IFT (نفت سنگین/نانو سیالات) در غلظت‌های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ نتایج در بخش ۳ آورده شده است.

#### آزمایش سیلاب‌زنی مغزه کربناته

در ابتدا نمونه پلاگ کربناته به طول ۱۰ cm و قطر ۱/۵ inch را در دستگاه ساکسوله به مدت ۴۸ h با آب مقطر شستشو می‌دهیم تا املاح موجود در پلاگ و ترکیباتی که در آب محلول هستند (موادی که جزء ترکیب خود سنگ مخزن نیستند)، شسته شوند. سپس مجدداً پلاگ را در دستگاه ساکسوله به مدت ۷۲ h با تولوئن جهت حل کردن ترکیبات آروماتیک که ممکن است در ساختار پلاگ وجود داشته باشند، شستشو می‌دهیم تا وقتی که از نمونه سنگ مخزن، نفتی خارج نشود. پس از شستشوی پلاگ

### نتایج حاصل از آزمایش زاویه تماس

بررسی رابطه زاویه تماس با تغییر نوع نانو ذره / نوع نانو سیال

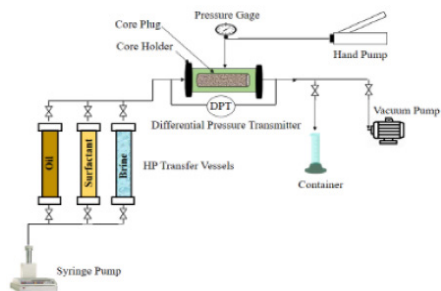
با توجه به نتایج حاصل از آزمایش زاویه تماس، زاویه تماس سنگ کربناته اصیل نسبت به محیط آب دارای ترشوندگی ذاتی آب دوست  $45/1^\circ$  است. با توجه به نتایج آورده شده، سطح سنگ کربناته بعد از ۲۰ روز ماندگاری در نفت خام سنگین در دمای  $30^\circ\text{C}$  ۸۰ شدیداً نفت دوست نشده **جدول ۶ و شکل ۱۰** و لازم شد تا برای مدت زمان بیشتری به مدت ۴۵ روز در نفت سنگین باقی بماند. با توجه به نتایج زیر که به صورت جدول، نمودار و تصویر برای تفهیم روشن تر آورده شده است، زاویه تماس سنگ کربناته اصیل بعد از قرار گرفتن در محیط نفتی به مدت ۴۵ روز از  $45/1^\circ$  به  $132/1^\circ$  افزایش یافت که این افزایش نشان دهنده نفت دوست شدن سطح سنگ است.

### نتایج حاصل از آزمایش زاویه تماس

ابتدا نانوسیال حاوی ۲ g نانوذره در ۲۰۰ mL سوسپانسیون آماده شد، سپس غلظت های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ از سوسپانسیون در محفظه های ۴۰ آب تهیه شد **(جدول ۷ و اشکال ۱۱-۱۵)**.

### نتایج حاصل از آزمایش کشش بین سطحی (IFT)

در این تحقیق، ابتدا کشش بین سطحی آب مقطر- هوا، سپس کشش بین سطحی آب مقطر- نفت سنگین و در نهایت کشش بین سطحی غلظت های مختلف نانو سیالات- نفت سنگین اندازه گیری شد که نتایج آن را در ادامه آورده شده است **(جدول ۸-۹ و شکل ۱۶)**



شکل ۹ شماتیک دستگاه Core Flood جهت انجام آزمایش سیلاب زنی

سپس عملیات سیلاب زنی به اندازه PV ۲/۹ را با نفت سنگین آغاز می کنیم تا جایی که دیگر در لوله مندرج آب سازندی مشاهده نگردد و مقدار حجم آب باقی مانده که دیگر قابل استخراج نیست ثابت بماند. پس از آن پلاگ مورد نظر را که داخل آن نفت قرار دارد در آون به مدت ۳۰ روز در دمای  $75^\circ\text{C}$  قرار می دهیم تا نفت سنگین به طور کامل در بافت و ساختمان پلاگ قرار گیرد. پس از تزریق نفت به پلاگ و قرار دادن آن در آون به مدت ۳۰ روز، مجدداً پلاگ را در داخل Core Holder قرار می دهیم، پس از آن سیلاب زنی با آب را آغاز کرده و این کار را تا جایی ادامه می دهیم که نفت در داخل پلاگ قابل استخراج نباشد ( $9/64\text{ cm}^3$  در داخل پلاگ باقی ماند). در نهایت عملیات سیلاب زنی با نانو سیال را به اندازه 3PV-4PV با دبی ۱۰۰ mL/12h و فشار ۴۰۰-۶۰۰ psi به پلاگ در داخل Core Hold-er تزریق می کنیم که حجم نفت استخراج شده در لوله مندرج بعد از عملیات سیلاب زنی با نانو سیال  $3\text{ cm}^3$  بوده است که در واقع بررسی ها نشان می دهد که حجم نفت استخراج شده  $42\%$  در حالت تزریق آب به  $60/09\%$  در حالت تزریق نانو سیال افزایش یافت (نفت باقی مانده به ترتیب از  $9/64\text{ cm}^3$  به  $6/64\text{ cm}^3$  کاهش یافت). با انجام سیلاب زنی مغزه کربناته در غلظت های wt. % ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ نتایج در بخش ۳ آورده شده است. در **شکل های ۸ و ۹** به ترتیب نقشه کلی سیستم سیلاب زنی مغزه، شماتیک کامل دستگاه سیلاب زنی و شمای درونی دستگاه سیلاب زنی نشان داده شده است.

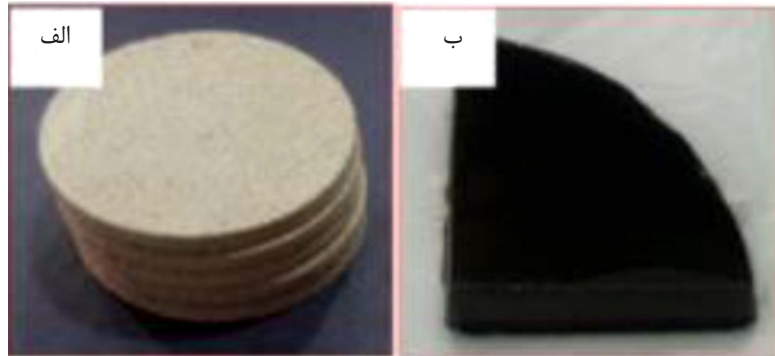
### بخش بحث و تحلیل نتایج



شکل ۸ تصویر دستگاه Core Flood جهت انجام آزمایش سیلاب زنی

جدول ۶ جدول ترشوندگی سنگ کربناته نفت دوست شده در نفت سنگین

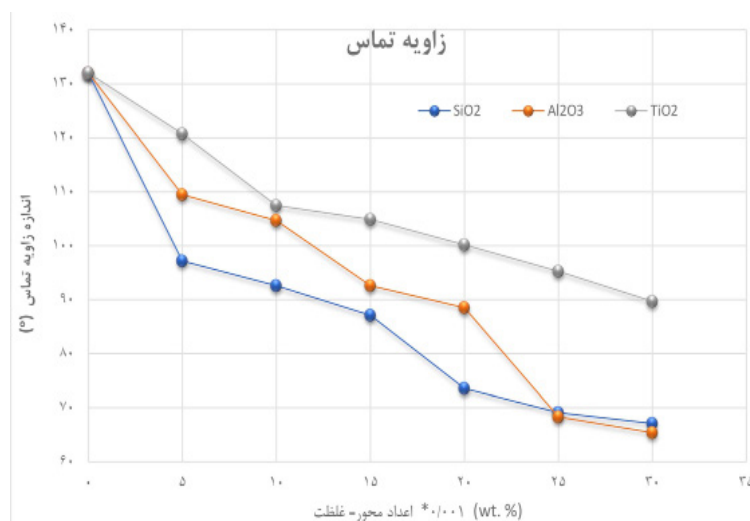
نوع سنگ	نوع نفت استفاده شده برای پیرسازی	مدت زمان پیرسازی (روز)	زاویه تماس نسبت به محیط آب
سنگ کربناته	نفت سنگین	۲۰	۱۲۵ °
سنگ کربناته	نفت سنگین	۴۵	۱۳۲/۱ °



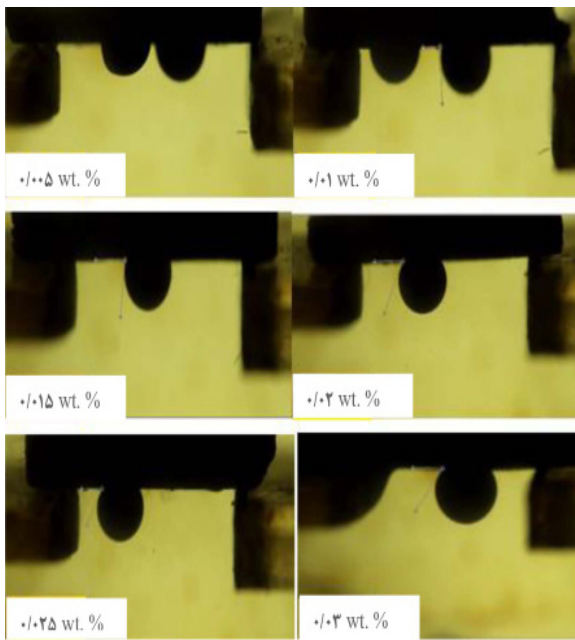
شکل ۱۰ الف) مقاطع نازک سنگ قبل از قرار دادن در نفت سنگین ب) مقاطع نازک سنگ بعد از قرار دادن در نفت سنگین

جدول ۷ جدول مقایسه نتایج آزمایش زاویه تماس ۳ نوع نانوسیال حاوی ناو ذرات معدنی ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با غلظت‌های ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ wt. %

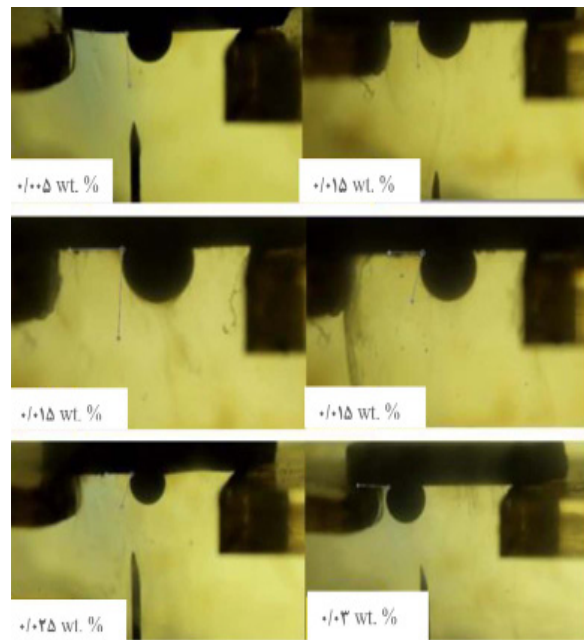
$\text{SiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{TiO}_2$	
غلظت wt. %	زاویه تماس °	غلظت wt. %	زاویه تماس °	غلظت wt. %	زاویه تماس °
۰/۰۰۵	۱۳۲	۰/۰۰۵	۱۳۲	۰/۰۰۵	۱۳۲
۰/۰۱	۹۷/۲	۰/۰۱	۱۰۹/۵	۰/۰۱	۱۲۰/۷۵
۰/۰۱۵	۹۲/۶	۰/۰۱۵	۱۰۴/۷	۰/۰۱۵	۱۰۷/۵
۰/۰۲	۸۷/۱	۰/۰۲	۹۲/۶	۰/۰۲	۱۰۴/۹
۰/۰۲۵	۷۳/۵۵	۰/۰۲۵	۸۸/۵	۰/۰۲۵	۱۰۰/۲
۰/۰۳	۶۹/۱	۰/۰۳	۶۸/۳	۰/۰۳	۹۵/۲۵
۰/۰۳۵	۶۷/۱	۰/۰۳۵	۶۵/۴	۰/۰۳۵	۸۹/۷

شکل ۱۱ مقایسه نتایج آزمایش زاویه تماس ۳ نوع نانوسیال حاوی ناو ذرات معدنی ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با غلظت‌های ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ wt. %

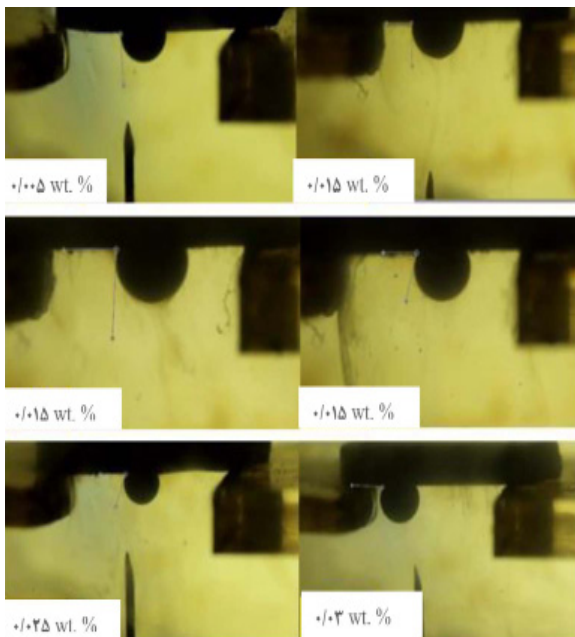




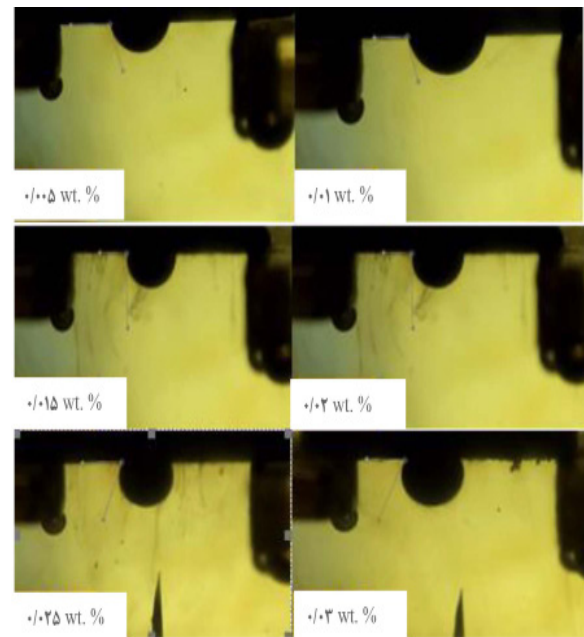
شکل ۱۳ مجموعه اشکال بررسی رابطه زاویه تماس با تغییر غلظت نانوذره (wt. %) برای نانوسیال SiO<sub>2</sub> (استخراج شده از Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)



شکل ۱۲ مجموعه اشکال بررسی رابطه زاویه تماس با تغییر غلظت نانوذره برای نانوسیال SiO<sub>2</sub>



شکل ۱۵ مجموعه اشکال بررسی رابطه زاویه تماس با تغییر غلظت نانوذره (wt. %) برای نانوسیال TiO<sub>2</sub>



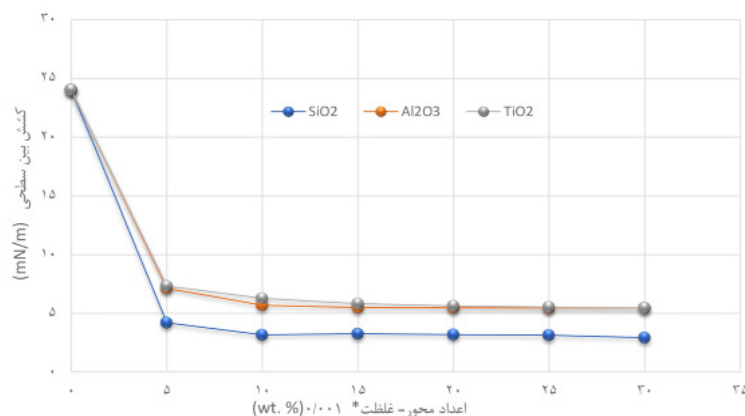
شکل ۱۴ مجموعه اشکال بررسی رابطه زاویه تماس با تغییر غلظت نانوذره (wt. %) برای نانوسیال Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

جدول ۸ جدول مقایسه میزان کشش بین سطحی آب/ هوا و آب/ نفت سنگین

ردیف	فرمول نانو سیال (۲۰ cm <sup>3</sup> نانوسیال)	حجم نمونه (نفت/ آب یا نانو سیال) (mL)	کشش بین سطحی (mN/m)
۱	Water/Air IFT	۳۵	۶۸/۴۲۷
۲	Water/Oil IFT	۳۵/۳۵	۲۴/۰۲۹

جدول ۹ جدول مقایسه نتایج آزمایش کشش بین سطحی ۳ نوع نانو سیال حاوی ناو ذرات معدنی ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با غلظت‌های ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ wt. %

$\text{SiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{TiO}_2$	
غلظت (wt. %)	کشش بین سطحی	غلظت (wt. %)	کشش بین سطحی	غلظت (wt. %)	کشش بین سطحی
۰/۰۰۵	۲۴/۰۳	۰/۰۰۵	۲۴/۰۳	۰/۰۰۵	۲۴/۰۳
۰/۰۱	۴/۱۹۴	۰/۰۱	۷/۱۳	۰/۰۱	۷/۳۲۵
۰/۰۱۵	۳/۱۶۷	۰/۰۱۵	۵/۶۸	۰/۰۱۵	۶/۲۸۴
۰/۰۲	۳/۲۵۹	۰/۰۲	۵/۴۸۲	۰/۰۲	۵/۸۲۴
۰/۰۲۵	۳/۱۸۵	۰/۰۲۵	۵/۴۷۵	۰/۰۲۵	۵/۶۳۲
۰/۰۳	۳/۱۲۴	۰/۰۳	۵/۴۵۸	۰/۰۳	۵/۵۲۶
۰/۰۳۵	۲/۹۲۶	۰/۰۳۵	۵/۴۴۷	۰/۰۳۵	۵/۴۵۸

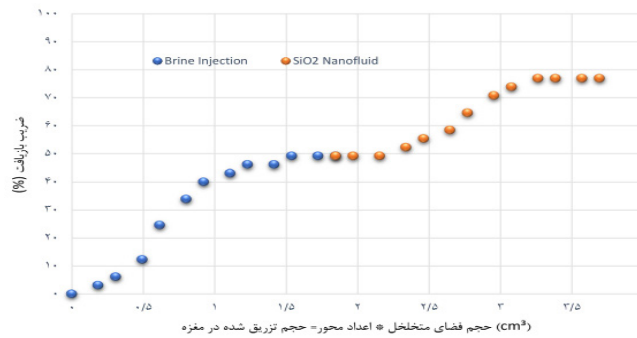
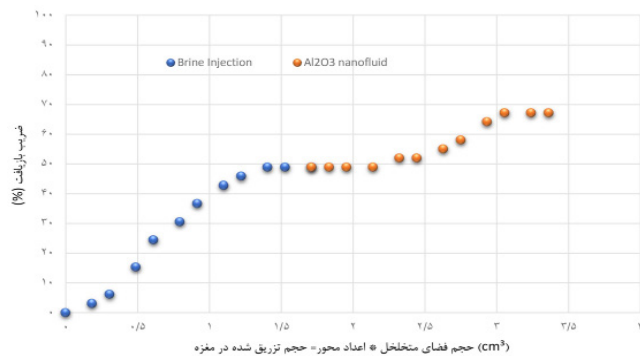
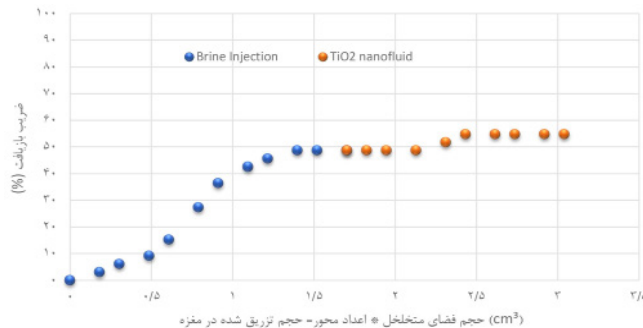


شکل ۱۶ مقایسه نتایج آزمایش کشش بین سطحی ۳ نوع نانو سیال حاوی ناو ذرات معدنی ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با غلظت‌های ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۵ wt. %

سیلابزنی با نانو سیال را به اندازه 3PV- 4PV با دبی ۱۰۰ mL/12h و فشار ۴۰۰-۶۰۰ psi به پلاگ در داخل Core Holder تزریق می‌کنیم که حجم نفت استخراج‌شده در لوله مندرج بعد از عملیات سیلاب زنی با نانو سیال ( $3 \text{ cm}^3$ ) بوده است که در واقع بررسی‌ها نشان می‌دهد که حجم نفت استخراج شده ۴۲/۰۶٪ در حالت تزریق آب به ۶۰/۰۹٪ در حالت تزریق نانوسیال افزایش یافت **اشکال ۱۷-۱۹** که نفت باقی‌مانده به ترتیب از  $9/64 \text{ cm}^3$  به  $6/64 \text{ cm}^3$  کاهش یافت.

### نتایج حاصل از آزمایش سیلابزنی مغزه

با توجه به حجم کلی پلاگ (Total) هم‌چنین حجم فضای خالی ( $\text{Pore Volume}=16.64 \text{ cm}^3$ ) و حداکثر حجم نفت تزریق شده به پلاگ  $16/64 \text{ cm}^3$ ، سیلابزنی با آب را تا جایی ادامه می‌دهیم که نفت در داخل پلاگ قابل استخراج نباشد که با سیلابزنی با که با سیلابزنی با آب  $7 \text{ cm}^3$  نفت خارج شده و  $9/64 \text{ cm}^3$  در داخل پلاگ باقی‌ماند). در نهایت عملیات

شکل ۱۷ نتایج حاصل از آزمایش سیلاب‌زنی با نانوسیال SiO<sub>2</sub>شکل ۱۸ نتایج حاصل از آزمایش سیلاب‌زنی با نانوسیال Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>شکل ۱۹ نتایج حاصل از آزمایش سیلاب‌زنی با نانوسیال TiO<sub>2</sub>

• غلظت بهینه نانو سیال و زمان بهینه پیرسازی سنگ در نانو سیال تعیین شد که مقدار این پارامترها به ترتیب wt. % ۰/۰۱ و ۷ روز بود.

• نتایج آزمایش IFT نشان داد که این نانوسیال‌ها توانایی بالایی در کاهش IFT نفت-آب دارند. غلظت بهینه برای این عوامل wt. % ۰/۰۱ بود که فراتر از آن کاهش IFT ناچیز است. بر اساس آزمایش کشش بین سطحی نشان داده شد که کشش بین سطحی از ۲۴/۰۲۹ mN/m (آب و نفت) به ۴ mN/m (نانو سیال و نفت) در دمای محیط کاهش پیدا کرد.

### نتیجه گیری

در این تحقیق، سه نوع نانوسیال حاوی نانوذرات TiO<sub>2</sub> و SiO<sub>2</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که آماده‌سازی آن‌ها از لحاظ اقتصادی به صرفه می‌باشد برای افزایش بازیافت نفت مورد بررسی قرار گرفت.

• با انجام آزمایش زاویه تماس مشخص شد که زاویه تماس قطره نفت بر روی سنگ کربناته نفت دوست شده بعد از پوشش‌دهی با نانو سیال با غلظت حداقل wt. % ۰/۰۱، از ۱۳۲/۱° به زاویه ۸۷/۱ تغییر یافت.

نشان می‌دهد که نانوسیال  $\text{TiO}_2$  عامل قابل استفاده برای افزایش تولید نفت از مخازن هیدروکربنی نفت‌دوست نیست.

• با انجام آزمایش سیلاب‌زنی بر روی مغزه‌های نفت‌دوست‌شده، بررسی‌ها نشان می‌دهد که در آزمایش سیلاب‌زنی حجم نفت استخراج شده  $0.6/42\%$  در حالت تزریق آب به  $0.9/60\%$  در حالت تزریق نانوسیال افزایش یافت (نفت باقی‌مانده به ترتیب از  $9/64 \text{ cm}^3$  به  $6/64 \text{ cm}^3$  کاهش یافت) که در واقع ضریب بازیافت سیلاب‌زنی نسبت به حالت قبل  $18\%$  افزایش یافت.

• مطالعات تغییر ترشوندگی نشان داد که ترشوندگی مقاطع سنگ‌های نفت‌دوست‌شده پس از پیرسازی توسط نانوسیالات  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به آب‌دوست تبدیل می‌شود. با این حال،  $\text{TiO}_2$  نقش ضعیف‌تری در تغییر ترشوندگی سطح سنگ‌ها نشان داد. در نهایت، آزمایش‌های ازدیاد برداشت نفت در ارتباط با اندازه‌گیری زاویه تماس نشان می‌دهد که نانوسیال  $\text{SiO}_2$  حاوی حداقل  $1\%$  wt. نانوذرات، ضریب بازیافت را تا  $27\%$  افزایش می‌دهد که قابل توجه است.  $15\%$  نانوسیال  $\text{Al}_2\text{O}_3$  یا کارایی در افزایش ضریب بازیافت  $17\%$  نشان داد. با این حال، نتایج نشان داده شده و مورد بحث در این مطالعه

## مراجع

- [1]. Alomair, O. A., Matar, K. M., & Alsaed, Y. H. (2014). Nanofluids application for heavy oil recovery, In SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, SPE-171539, doi.org/10.2118/171539-MS.
- [2]. Hu, L., & Chen, M. (1996). Preparation of ultrafine powder: The frontiers of chemical engineering, *Materials Chemistry and Physics*, 43(3), 212-219, doi.org/10.1016/0254-0584(95)01640-G.
- [3]. Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress. *Energies*, 10(3), 345, doi.org/10.3390/en10030345.
- [4]. Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances in colloid and interface science*, 100, 503-546, doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
- [5]. Chengara, A., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Trokhymchuk, A., & Henderson, D. (2004). Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient, *Journal of Colloid And Interface Science*, 280(1), 192-201, doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.005.
- [6]. Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), 344-349, doi.org/10.1016/j.cocis.2011.02.001.
- [7]. Zamani, A., Maini, B., & Pereira-Almao, P. (2012). Flow of nanodispersed catalyst particles through porous media: Effect of permeability and temperature, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 304-314, doi.org/10.1002/cjce.20629.
- [8]. Shah, R. D., & Rusheet, D. (2009, October). application of NANOPARTICLES saturated injection Gasses for EOR OF heavy oils, In SPE paper-129539-STU presented at The SPE Technical Conference and Exhibition Held in New Orleans Louisiana.
- [9]. Molnes, S. N., Torrijos, I. P., Strand, S., Paso, K. G., & Syverud, K. (2016). Sandstone injectivity and salt stability of cellulose nanocrystals (CNC) dispersions—Premises for use of CNC in enhanced oil recovery, *Industrial Crops and Products*, 93, 152-160, doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.019.
- [10]. Al-Anssari, S., Barifcani, A., Wang, S., Maxim, L., & Iglauer, S. (2016). Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 461, 435-442, doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.051.
- [11]. Salem Ragab, A. M., & Hannora, A. E. (2015, October). A Comparative investigation of nano particle effects for improved oil recovery—experimental work. In SPE Kuwait oil and gas show and conference, SPE-175395, doi.org/10.2118/175395-MS.
- [12]. Suleimanov, B. A., Ismailov, F. S., & Veliyev, E. F. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum science and Engineering*, 78(2), 431-437, doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.014.
- [13]. Sheshdeh, M. J. (2015, April). A review study of wettability alteration methods with regard to nano-materials application, In SPE Norway Subsurface Conference? (pp. SPE-173884), doi.org/10.2118/173884-MS.
- [14]. Celia, E., Darmanin, T., de Givenchy, E. T., Amigoni, S., & Guittard, F. (2013). Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 1-18, doi.org/10.1016/j.

jcis.2013.03.041.

- [15]. Behzadi, A., & Mohammadi, A. (2016). Environmentally responsive surface-modified silica nanoparticles for enhanced oil recovery, *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 1-19.
- [16]. Khezerloo-ye Aghdam, S., Kazemi, A., & Ahmadi, M. (2024). Performance evaluation of different types of surfactants to inhibit clay swelling during chemical enhanced oil recovery, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 102(1), 481-494, doi.org/10.1002/cjce.25028.
- [17]. Aghdam, S. K. Y., Kazemi, A., & Ahmadi, M. (2023). Studying the effect of surfactant assisted low-salinity water flooding on clay-rich sandstones. *Petroleum*, doi: doi.org/10.1016/j.petlm.2023.09.006.
- [18]. Aghdam, S. K. Y., Moslemizadeh, A., Madani, M., Ghasemi, M., Shahbazi, K., & Moraveji, M. K. (2019). Mechanistic assessment of Seidlitzia Rosmarinus-derived surfactant for restraining shale hydration: a comprehensive experimental investigation, *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 570-578, doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.042.
- [19]. Aghdam, S. K. Y., Kazemi, A., & Ahmadi, M. (2021). A laboratory study of a novel bio-based nonionic surfactant to mitigate clay swelling, *Petroleum*, 7(2), 178-187, doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.002.
- [20]. Aghdam, K. Y., Kazemi, A., & Ahmadi, M. (2023). Theoretical and experimental study of fine migration during low-salinity water flooding: effect of brine composition on interparticle forces. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 26(02), 228-243, doi.org/10.2118/212852-PA.
- [21]. Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A., & Arya, S. (2015). Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks. *Energy & Fuels*, 29(4), 2111-2119, doi.org/10.1021/ef5024719.
- [22]. 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 & Fuels*, 28(10), 6255-6266, doi.org/10.1021/ef5013616.
- [23]. Nwidee, L. N., Al-Anssari, S., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., Lebedev, M., & Iglauer, S. (2017). Nanoparticles influence on wetting behaviour of fractured limestone formation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 782-788, doi.org/10.1016/j.petrol.2016.11.017
- [24]. Al-Anssari, S., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M., & Iglauer, S. (2017). Effect of temperature and SiO<sub>2</sub> nanoparticle size on wettability alteration of oil-wet calcite, *Fuel*, 206, 34-42, doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.077.
- [25]. McElfresh, P., Holcomb, D., & Ector, D. (2012, June). Application of nanofluid technology to improve recovery in oil and gas wells, In *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, SPE-154827), doi.org/10.2118/154827-MS.
- [26]. Gao, C. (2007). Factors affecting particle retention in porous media, *Emirates Journal for Engineering Research*, 12(3), 1-7.
- [27]. Esmaeilzadeh, P., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., & Arya, S. (2013). Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles including SDS and CTAB surfactants assembly on the interfacial properties of liquid-liquid, liquid-air and liquid-solid surface layers, *Journal of Nano Research*, 21, 15-21, doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.21.15.
- [28]. 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 & fuels*, 28(10), 6255-6266, doi.org/10.1021/ef5013616.
- [29]. Nwidee, L. N., Lebedev, M., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., & Iglauer, S. (2017). Wettability alteration of oil-wet limestone using surfactant-nanoparticle formulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 334-345, doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.078.
- [30]. Seethepalli, A., Adibhatla, B., & Mohanty, K. K. (2004). Physicochemical interactions during surfactant flooding of fractured carbonate reservoirs, *SPE journal*, 9(04), 411-418, doi: 10.2118/89423-PA.





# Application of Mineral Nanofluids in Enhanced Oil Recovery (EOR) of Carbonate Oil Reservoirs: A Laboratory Study

Pedram Alilou, Hamidreza Jahangiri\*, Mohammad Taghi Sadeghi and Pouriya Esmailzadeh

Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

[hjahangiri@iust.ac.ir](mailto:hjahangiri@iust.ac.ir)

DOI:10.22078/pr.2023.5224.3317

Received: August/26/2023

Accepted: December/02/2023

## Introduction

Continuous rise in global energy demand [1] in one hand and the gradual decline of production from mature reservoirs [2], on the other hand, lead petroleum subsurface companies to seek efficient methods to sweep remaining oil in the reservoirs. Implementing primary and secondary oil recovery approaches produces 20% to 40% of the original oil in place in a majority of reservoirs. Therefore, a remarkable amount of oil is remained in subsurface after primary and secondary recovery stages and needs tertiary or Enhanced Oil Recovery (EOR) methods to recover oil from the reservoir [1-5].

In last decades, chemical flooding has been one of the most successful EOR methods to increase the recovery factor of hydrocarbon reservoir. However, various drawbacks regarding chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR) such as high cost, toxicity, low performance in harsh conditions encourage researchers to develop approaches to alleviate these problems. Therefore, nanofluids due to non-toxicity, high thermal stability, and low cost have received considerable attention recently.

Capillary force is playing a major barrier role in producing oil through primary and secondary recovery methods. Hence, lowering the capillary force is a key factor to enhance oil recovery from the hydrocarbon reservoirs [6]. It is defined in equation 1, which is written below.

$$P_c = \frac{4\sigma \cos \theta}{d} \quad (1)$$

Where  $\sigma$  is oil/water IFT, and  $\theta$  is contact angle between the water drop and rock surface in the presence of oil, and  $d$  signifies for the radius of a pore in which water and oil exist simultaneously. According to Eq. 1, it is obvious that a reduction in IFT causes the capillary force to decrease. Furthermore, a reduction in the value of  $\cos \theta$ , which can be resulted from altering the wettability toward more water wet, reduces the amount of capillary pressure too. In contrast,  $d$  is related to the structure of the reservoir and cannot be modified in EOR process [6-8].

Due to the fact that nanofluids are capable of either altering the wettability of rocks toward more water-wet by being adsorbed on them or diminishing oil/water IFT, researchers have been focusing on applying those in EOR techniques to reduce the capillary force [8, 9].

Esmailzadeh et. al. experimentally investigated the effect of  $\text{TiO}_2$  and carbon nanotubes on the wettability alteration of hydrocarbon gas reservoirs. The results disclosed that nanofluids are even capable of alter in carbonate rocks from strongly liquid-wet state to gas-wet state. In another work, Dahkaee et. al. reported that nanofluids are remarkable beneficial in reducing the interfacial tension between heavy oil and water. They used a commingled nanofluid composed of NiO and  $\text{SiO}_2$ . Results reported in this work show that plus

IFT reduction, this nanofluid alters wettability toward more water wet state, which is beneficial for EOR applications [10].

In this study, the capability of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  nanofluids to enhance oil recovery from a carbonate reservoir were experimentally investigated. Effect of these nanofluids on IFT between oil and water was studied. In the next step, their effect on wettability alteration of oil wetted carbonate rocks was investigated. Based on results obtained from IFT and wettability measurement experiments, appropriate nanofluids containing and optimal amounts of nanoparticles were designed for core-flooding investigations.

### Materials and Methods

First, we prepare the sample of carbonaceous reservoir rock (brain) in the form of a plug with a diameter of 1.5 inches and a length of 10 cm. Then we slice the plug into thin sections with a thickness of less than 2 mm and a diameter of 1.5 inch and cut each thin section of the stone into at least 4 parts (quarter circle). After that, we measure the contact angle of heavy oil with the thin sections of the rock by the contact angle testing device, and the results of the test show an angle of  $145^\circ$ , which indicates the hydrophilicity of the thin sections of the tank rock. Then, we place the thin sections of the fragmented rock inside the beaker containing heavy oil with an aluminum foil cover for 45 days in a laboratory oven at a temperature of  $80^\circ\text{C}$ , so that the oil penetrates completely into the rock.

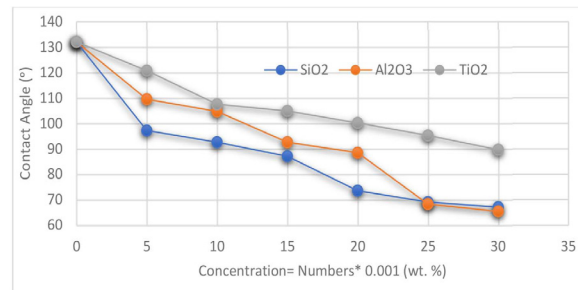
After that, we take out the thin sections of oil-wet rock from inside the beaker containing heavy oil and wash it with distilled water and using a syringe containing N-Hexane, then again put the thin sections of the washed stone on the watch glass for 1 hour in the oven. We put them in a laboratory until they are completely dry. After that, we measure again the contact angle of heavy oil with thin rock sections by the contact angle testing device, and the results of the test show that the angle has changed from  $145^\circ$  (strong water-wet) to  $132.1^\circ$  (oil-wet).

In this part, our goal is to change thin sections of oil-wet rock to water-wet state by aging in different nanofluids at specific concentrations.

Then, 3 types of nanofluids containing inorganic particles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with concentrations of wt. We prepare 0.005 to 0.035% with a volume of 20 mL on a heater stirrer for 20 minutes, after which thin sections of crushed rock, which are completely oil-wet, are aged in small plastic containers inside the oven. We put it in a laboratory at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 1 week (7 days). After the 7-day aging process was completed and the nanofluids were coated on the surface of the stone thin sections, we again measure the contact angle of the heavy oil with the stone thin sections using the contact angle tester, and the results of the test in nano fluid with a concentration of at least

wt. 0.01% shows that the contact angle of thin rock sections with heavy oil has changed from  $132.1^\circ$  (oil-wet) to  $91.5^\circ$  (water-wet).

Also, to ensure the obtained answer, the contact angle test was repeated again at the optimal concentration, and a similar result was obtained, in fact, the repeatability was also tested in this way. By conducting contact angle size experiments at 0.005% to 0.035% wt. concentrations. The results are given in (Fig. 1).

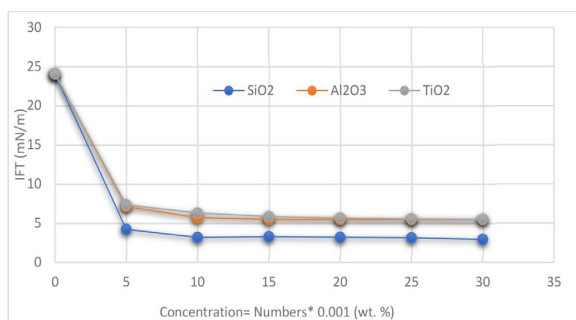


**Fig. 1** Comparison of contact angle test results of 3 types of nanofluids containing inorganic particles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with 0.005% to 0.035 wt. % concentrations.

### Following Steps of Performing the Interfacial Tension (IFT) Test

To perform the interfacial tension test, firstly, nanofluid samples with a total volume of 40 mL in concentrations was 0.005 to 0.035 wt.%. First, the nanofluid containing 2 g of nanoparticles in 200 mL of suspension was prepared, then the 0.005% to 0.035 wt. % concentrations prepared in 40 g containers.

For example, to prepare the concentration of wt. 0.005% in the 40 g chamber, 2 g of 200 mL nanofluid was considered in 38 g of distilled water, then each sample was placed on the heater stirrer for 20 minutes to perform the test. Then, to perform the IFT test, first 35 mL of distilled water and then 35 mL of heavy oil were poured inside the glass container, and the information related to the petrophysical properties of oil fluid and distilled water or nano fluid was entered into the software related to the test. By performing IFT (heavy oil/distilled water) and IFT (heavy oil/nanofluid) tests at 0.005% to 0.035% wt. concentrations, the results are given in (Fig. 2). Then, we wash the plug again in the Soxhlet device for 72 hours with toluene to dissolve the aromatic compounds that may be present in the plug structure, until no oil comes out of the reservoir rock sample. After washing the plug with distilled water and toluene in the Soxhlet device, we first measure the weight of the plug immediately after washing in the Soxhlet and before placing it in the laboratory oven. After measuring the weight of the desired plug, we put the plug in an oven at a temperature of  $75^\circ\text{C}$  for 24 hours, then we weigh again and record the obtained numbers. Again, we put the plug in the oven for 24 hours and again record the dry weight of the plug.

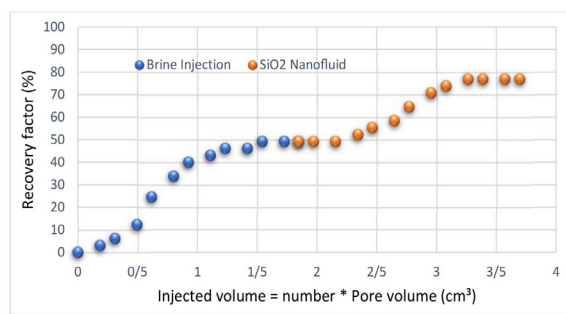


**Fig. 2** Comparing the results of the interfacial tension test of 3 types of nanofluid containing inorganic particles (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with 0.005% to 0.035 wt. % concentrations.

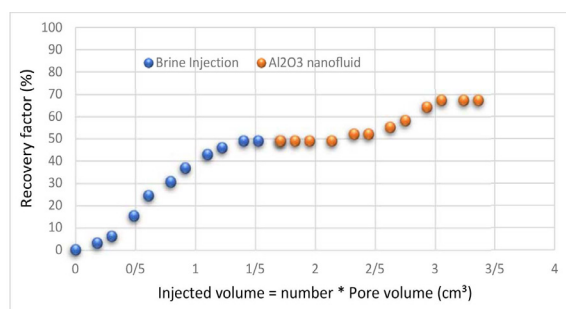
The stage of measuring the dry weight of the plug continues until the recorded numbers remain constant after the daily measurements. After making sure that the plug is completely dry, we place a desiccator containing silica gel (moisture absorbent) inside the glass container for 48 hours to absorb any remaining moisture. Then, having the dimensions of the plug (carbonate length 10 cm and diameter 1.5 inch) and the weight of the plug (wet and dry), we calculate the total volume of the plug and the PV of the plug, respectively, and obtain the values of 113.951 cm<sup>3</sup> and 16.64 cm<sup>3</sup> came.

After that, the plug is placed inside the Core Holder, one side of the Core Holder is connected to the outlet of the pump device, which with a flow rate of 100 mL/12h and a pressure of 400 psi to 600 psi, the operation of flooding is 5 PV with formation water containing salts (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) for 12 hours to make sure that all the rock space is filled with formation water. Then we start the flooding operation with 2.9 PV with heavy oil until no more formation water is observed in the pipe and the volume of the remaining water that can no longer be extracted remains constant. After that, we place the desired plug, which has oil inside it, in the oven for 30 days at a temperature of 75 °C, so that the heavy oil is completely placed in the texture and structure of the plug. After injecting oil into the plug and putting it in the oven for 30 days, we put the plug back inside the Core Holder, after that we start flooding with water and continue this until the oil inside the plug cannot be extracted (9.64 cm<sup>3</sup> remained inside the plug). Finally, we inject the nanofluid flooding operation in the amount of 3PV-4PV with a flow rate of 100 mL/12h and a pressure of 400-600 psi into the plug inside the Core Holder, which is the volume of oil extracted in the pipe after the nanofluid flooding operation.

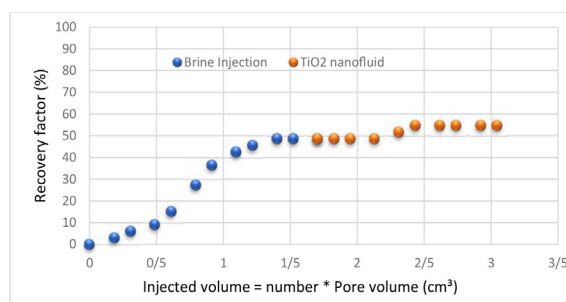
(3 cm<sup>3</sup>) which in fact the investigations show that the volume of extracted oil increased by 42% in the case of water injection to 60.09% in the case of nanofluid injection (remaining oil from 9.64 cm<sup>3</sup> to 64.0 cm<sup>3</sup> respectively) 6 decreased. By flooding the carbonate core 0.005% to 0.035% wt. concentrations. (Figs. 3,4 and 5).



**Fig. 3** Results of flooding test with SiO<sub>2</sub> nanofluid.



**Fig. 4** Results of flooding test with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid.



**Fig. 5** Results of flooding test with TiO<sub>2</sub> nanofluid.

Considering the total volume of the plug (Total plug Volume=113.951 cm<sup>3</sup>), as well as the volume of the empty space (Pore Volume=16.64 cm<sup>3</sup>) and the maximum volume of oil injected into the plug 16.64 cm<sup>3</sup>, continue flooding with water until further notice. We assume that the oil inside the plug cannot be extracted because by flooding with water, 7 cm<sup>3</sup> of oil was removed and 9.64 cm<sup>3</sup> remained inside the plug. Finally, we inject the nanofluid flooding operation in the amount of 3PV-4PV with a flow rate of 100 mL/12h and a pressure of 400-600 psi into the plug inside the Core Holder, which is the volume of oil extracted in the pipe after the nanofluid flooding operation, the investigations show that the volume of extracted oil increased from 42.06% in the case of water injection to 60.09% in the case of nanofluid injection (residual oil increased from 9.64 cm<sup>3</sup> to decreased by 6.64 cm<sup>3</sup>).

**References**

1. [1] Alomair, O. A., Matar, K. M., & Alsaeed, Y. H. (2014). Nanofluids application for heavy oil recovery, In SPE Asia Pacific oil and gas

- conference and exhibition, SPE-171539, doi.org/10.2118/171539-MS .
- Hu, L., & Chen, M. (1996). Preparation of ultrafine powder: The frontiers of chemical engineering, *Materials Chemistry and Physics*, 43(3), 212-219, doi.org/10.1016/0254-0584(95)01640-G.
  - Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress, *Energies*, 10(3), 345, doi.org/10.3390/en10030345.
  - Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 503-546, doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
  - Chengara, A., Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Trokhymchuk, A., & Henderson, D. (2004). Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 192-201, doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.005.
  - Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K. (2011). The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), 344-349, doi.org/10.1016/j.cocis.2011.02.001.
  - Zamani, A., Maini, B., & Pereira-Almao, P. (2012). Flow of nanodispersed catalyst particles through porous media: Effect of permeability and temperature, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 304-314, doi.org/10.1002/cjce.20629.
  - Shah, R. D., & Rusheet, D. (2009, October). application of NANOPARTICLES saturated injection Gasses for EOR OF heavy oils. In SPE paper-129539-STU presented at The SPE technical conference and exhibition held in New Orleans Louisiana.
  - Molnes, S. N., Torrijos, I. P., Strand, S., Paso, K. G., & Syverud, K. (2016). Sandstone injectivity and salt stability of cellulose nanocrystals (CNC) dispersions—Premises for use of CNC in enhanced oil recovery, *Industrial Crops and Products*, 93, 152-160, doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.019.
  - Dahkaee, K. P., Sadeghi, M. T., Fakhroueian, Z., & Esmailzadeh, P. (2019). Effect of NiO/SiO<sub>2</sub> nanofluids on the ultra interfacial tension reduction between heavy oil and aqueous solution and their use for wettability alteration of carbonate rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 176, 11-26, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.024.