

## ویژه نامه ازدیاد برداشت نفت با استفاده از روش های پایه آبی

## بررسی عملکرد هیدروژل طبیعی پایه کربوکسی متیل سلولز در ازدیاد برداشت شیمیایی نفت

هومن حریقی<sup>۱</sup>، مهسا باغبان صالحی<sup>۲\*</sup> و وحید تقی خانی<sup>۳</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۳- دانشکده فیزیک و مهندسی، دانشگاه سنت توماس، تگزاس، آمریکا

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۹

## چکیده

رویکرد بهینه سازی ازدیاد برداشت نفت در دهه اخیر یکی از نیازهای اصلی این صنعت برشمرده شده است. هیدروژل ها در این حوزه با توجه به ویژگی های منحصر به فرد خود همچون ساختار سه بعدی، خیاط دوز و دوست دار محیط زیست کاربرد قابل توجهی دارند. با این حال، مطالعات مرتبط با کاربرد هیدروژل ها در ازدیاد برداشت نفت همچنان محدود است. در این مقاله، هیدروژل از پیش تشکیل شده پایدار و اقتصادی بر پایه کربوکسی متیل سلولز به منظور ازدیاد برداشت نفت طراحی و ساخته شده است. به منظور شناسایی ساختاری و بررسی عملکرد PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز از آزمون های FTIR، آنالیز توزین حرارتی، تورم، رئولوژی، تعیین زاویه تماس و در نهایت سیلاب زنی در مقیاس میکرو استفاده شد. نتایج آزمون FTIR ساختار شیمیایی و پلیمریزاسیون موفق در تشکیل PPG را تایید کرد. براساس آزمون TGA نمونه سنتز شده تا دمای ۱۲۰ °C دارای پایداری حرارتی قابل قبولی است. قابلیت تورم و جذب آب با حفظ ساختار هیدروژل بیش از ۱۵ برابر وزن خشک اولیه در محیط آب نمک و دمای ۹۰ °C تعیین شد. شایان ذکر است که نمونه ساخته شده قابلیت حفظ و بازیابی ساختار خود را تا کرنش ۷۰٪ دارد. PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز قابلیت کاهش ۴۷/۸۸ درجه زاویه تماس و تغییر ترشوندگی از نفت دوست به آب دوست سنگ مخزن را دارد. در نهایت افزایش ۲۴٪ تولید نفت با سیلاب زنی در یک میکرومدل شیشه ای نسبت به تزریق مرحله دوم با مکانیزم های بهبود بازدهی جاروبی، کاهش نسبت تحرک و بهبود ترشوندگی سطح حاصل عملکرد هیدروژل حاصل شد. این در حالی است که تزریق پلیمر در شرایط مشابه تنها به افزایش ۱۵٪ تولید نفت منجر شد. نتایج حاکی از پتانسیل بالای PPG بر پایه کربوکسی متیل سلولز در بهبود تولید نفت در شرایط سخت مخزن بوده و اهمیت تحقیقات گسترده تر برای بررسی هیدروژل ها بر پایه پلیمرهای طبیعی و بهینه سازی آن ها را بیش از پیش نشان می دهد.

کلمات کلیدی: هیدروژل پایدار، PPG، ازدیاد برداشت نفت، بازدهی جاروبی، سیلاب زنی میکرومدل،

## رئولوژی

\*مسئول مکاتبات

m.bsalehi@ccerci.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5405.3407)

## مقدمه

در سال‌های اخیر اکثر میادین دنیا بر اثر تولید به نیمه دوم تولید خود رسیده و بالغ<sup>۱</sup> شده‌اند. در نتیجه تولید از آن‌ها براساس فشار طبیعی مخزن امکان‌پذیر نیست. به همین منظور اتخاذ شیوه‌هایی برای فشارافزایی و بازیافت نفت محبوس در فضای متخلخل مخزن بسیار پراهمیت شده است [۱]. مخازن کشور ایران نیز از این موضوع مستثنی نبوده و نیاز به ایجاد یک برنامه راهبردی جامع با توجه به تقاضای داخلی و اتکای اقتصاد کشور به صنعت نفت و گاز برای توسعه روش‌هایی اقتصادی با امکان‌سنجی فنی و همچنین با رویکرد محیط‌زیستی برای ازدیاد برداشت نفت<sup>۲</sup> در آینده نزدیک وجود دارد؛ چرا که تامین نیازهای داخلی و از سوی دیگر حفظ منابع ملی از مهم‌ترین وظایف این صنعت به‌شمار می‌آید [۲]. پلیمرها<sup>۳</sup> یکی از شاخه‌های اصلی ازدیاد برداشت شیمیایی نفت<sup>۴</sup> با کاربردهای صنعتی بزرگ مقیاس هستند [۳]. در دهه ۶۰ میلادی پلیمرهای مبتنی بر پلی‌اکریل‌آمید<sup>۵</sup> بدین منظور معرفی و مورد استفاده قرار گرفتند؛ مکانیزم اصلی این مواد افزایش گرانشی سیال تزریقی بود؛ اما ضعف عملکرد آن‌ها در شرایط سخت مخزن یعنی دما و شوری بالا بزرگ‌ترین مانع کاربرد گسترده این مواد در صنعت به‌شمار می‌آید [۴]. در واقع این مواد از استحکام مکانیکی و حرارتی لازم برای تزریق به مخزن محروم بوده و در دماهای بالا تجزیه و خواص خود را از دست خواهند داد. با تحقیقات گسترده بر روی پلیمرها در طی این سال‌ها پیشرفت‌های قابل‌ملاحظه‌ای در خصوص رفع محدودیت‌های فوق‌الذکر صورت گرفته است [۵]. الاسدی و همکاران پلیمر PVP که با نانوذرات آلومینیوم تقویت‌شده بود و با هم‌افزایی سورفکتانت‌ها<sup>۶</sup> در سیلاب‌زنی به مغزه ۷ ماسه‌سنگی افزایش ۱۱/۹۶٪ تولید نفت را در مرحله سوم تولید داشت، معرفی کردند. در این مقالات پلیمر تزریقی به‌عنوان یک ماده ثانویه

برای تقویت ازدیاد برداشت نفت استفاده شده است. شایان توجه است که تعدد مواد تزریقی به مخزن نیز افزایش هزینه‌های تحمیلی بر فرآیند تولید را به دنبال خواهد داشت. بنابراین استفاده از یک ماده واحد با تزریق‌پذیری ساده ضمن عملکرد مطلوب در بازیافت نفت می‌تواند مورد انتظارترین راه‌کار برای ازدیاد برداشت نفت به‌شمار آید [۶]. تغییر ترشوندگی نیز یکی دیگر از مکانیزم‌های اصلی حاکم بر ازدیاد برداشت شیمیایی نفت بالاخص با استفاده از سورفکتانت‌ها به‌شمار می‌آید [۷]. با توجه به بهبود بازدهی جارویی به‌عنوان مهم‌ترین شاخص استفاده از پلیمرها، مقالات محدودی به اثرگذاری آن‌ها در تغییر ترشوندگی پرداخته‌اند؛ اما مطابق با جدیدترین تحقیقات منتشر شده برخی از پلیمرها توانایی بهبود خواص سنگ مخزن به جهت تسهیل تولید را دارا هستند. لی و همکاران با استفاده محلول ۷۰۰ mg/L پلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفون<sup>۸</sup> بهبود یافته، کاهش زاویه تماس ۲۲/۲ درجه‌ای در دمای اتاق و ۱۴/۶ درجه‌ای در دمای مخزن را مشاهده کردند. [۸]. به جهت رفع این مشکلات و بهبود مکانیزم‌ها نسل جدیدی از پلیمرها یعنی ژل‌های پلیمری<sup>۹</sup> مطرح شدند که در واقع به‌صورت شبکه‌ای سه‌بعدی از پلیمرها با اتصال‌دهنده‌های عرضی<sup>۱۰</sup> تعریف می‌شود. سهم بزرگی از تحقیقات و مقالات کاربرد ژل‌های پلیمری در بهره‌برداری نفت به کنترل انطباق و کاهش سهم آب تولیدی پرداخته شده است [۹]. واضح است که تولید حجم بالای آب در مقایسه با سهم تولیدی نفت مقرون‌به‌صرفه نبوده و به همین علت نیاز است.

1. Mature Fields
2. Enhanced Oil Recovery (EOR)
3. Polymers
4. Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR)
5. Polyacrylamide (PAM)
6. Surfactants
7. Core Flooding
8. Sulfonated Polyacrylamide Polymer (SPAM)
9. Gel Polymer
10. Crosslinker

نفت درجا<sup>۶</sup> را تولید کرده است [۹]. PPGها پس از غوطه‌ورشدن در آب مقطر یا آب‌نمک توانایی جذب آب و محلول‌های آبی در ساختمان سه‌بعدی خود را داشته و می‌توانند چندین برابر حجم اولیه خود متورم شوند [۱۶]. یکی دیگر از مزایای PPGs قابلیت تزریق آن‌ها همراه با آب سازندی به درون چاه و مخزن است؛ آب با ذرات ژل به دلیل گرانش کم به خوبی تزریق شده و به لایه‌های متخلخل مخزن نفوذ می‌کند [۱۷]. بایستی توجه داشت که در حین تزریق، گرادیان فشار باعث تغییر شکل ذرات ژل و حرکت آنها در محیط متخلخل می‌شود. بنابراین، حفظ خواص ویسکوالاستیک این ذرات در حالت متورم همراه با استحکام ساختاری و پایداری حرارتی، موفقیت عملکرد هیدروژل را در شرایط مخزن تضمین می‌کند. به همین دلیل است که مطالعات زیادی بر روی تولید PPGs با هدف افزایش استحکام ساختاری، بهبود رفتار رئولوژیکی و پایداری حرارتی این مواد و همچنین بهبود قابلیت تزریق با آب‌نمک انجام شده است [۱۸]. ژو و همکاران از پلیمرهای اکریل‌آمید<sup>۸</sup> به منظور بهبود خواص آب‌دوستی و همچنین ۲-اکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید<sup>۹</sup> برای بهبود مقاومت حرارتی استفاده کرده‌اند. مونومرهای AMPS در ساختار پلیمری آن می‌توانند گروه‌های عاملی آمید را در برابر هیدرولیز تحت شرایط گرمایی بالا صیانت کنند. پایداری حرارتی هیدروژل نیز در بسیاری از مقالات تحقیقاتی ارزیابی شده است؛ اما توجه به این نکته مهم است که اگر افزایش استحکام ساختاری و پایداری حرارتی با حفظ خواص ویسکوالاستیک سوسپانسیون حاوی ذرات PPG صورت پذیرد.

تا میزان تولید آب ناخواسته کاسته و به میزان تولیدی افزوده شود. سامانه‌های ژل پلیمری به‌عنوان یک راهکار عملیاتی با مکانیزم کاهش نامتجانس تراوایی<sup>۱</sup> توانایی بستن مسیر حرکت آب از لایه‌های پرتراوا را داشته و ضمن کاهش تراوایی نسبی<sup>۲</sup> آب تغییر در تراوایی نسبی نفت ایجاد نمی‌کنند [۱۰ و ۱۱]. ساختار خیاط‌دوز<sup>۳</sup> ژل‌های پلیمری باعث شده تا بتوان با استفاده از ترکیبات مختلف، خواص این مواد را برای کاربردهای مختلفی بهینه کرد. از این رو ترکیبات خاصی از این مواد نیز در ازدیاد برداشت نفت مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. ژل‌های درجا<sup>۴</sup> و ژل‌های ازپیش‌ساخته‌شده<sup>۵</sup> دو نوع از انواع ژل‌های پلیمری هستند که در بهره‌برداری نفت مورد توجه و مطالعه قرار گرفته‌اند. ژل‌های درجا مخلوطی از کopolymerها و اتصال‌دهنده‌های عرضی هستند که در قالب ژلانت<sup>۶</sup> به مخزن تزریق شده و در دمای مخزن بر اثر واکنش‌های شیمیایی ژل پلیمر را تشکیل می‌دهند [۱۳]. در مقابل PPGها محصولات پودری هستند که از طریق فرآیند پلیمریزاسیون یک یا چند پلیمر، اتصال‌دهنده عرضی و آغازگر واکنش بر روی سطح و پیش از تزریق به مخزن تشکیل می‌شوند. در مقام مقایسه، PPGs از معایب ژل‌های درجا مانند زمان ژل شدن، ضعف استحکام در برابر آب سازندی، تغییر شکل ناخواسته ژل به دلیل وجود تنش‌های برشی و تغییر ترکیبات ژل ناشی از تماس با مواد معدنی و سیالات مخزن مبرا هستند [۱۴ و ۱۵]. امکان افزایش و بهبود استحکام ساختاری و پایداری حرارتی PPGها با افزودن ترکیب نانوذرات در ساختار نیز موضوعی است که کاربرد این مواد در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت را تسهیل و ریسک عملیاتی را کاهش می‌دهد. باغبان صالحی و همکاران با استفاده از نانوذرات سلولس در ژل CO[AM/AMPS]/PEI نه تنها استحکام ساختاری را افزایش دادند؛ بلکه خواص ویسکوالاستیک به‌مراتب مطلوب‌تری را گزارش کردند. همچنین نمونه مذکور در سیلاب‌زنی به میکرومدل بیش از ۸۰٪ از

1. Disproportional Permeability Reduction (DPR)
2. Relative Permeability
3. Tailor-Made
4. In-situ Gels
5. Preformed Particle Gels (PPG)
6. Gelant
7. Original Oil in Place (OOIP)
8. Acrylamide (AM)
9. 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid (AMPS)

سطحی متمایز و بسیاری از جنبه‌های متفاوت دیگر، اکنون به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنعت نفت و گاز، داروسازی، مواد غذایی استفاده می‌شود. علاوه بر آن به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین افزودنی‌های سیال حفاری در صنعت نفت نیز به‌شمار می‌رود که همین امر دسترسی به این ماده را در مقیاس عملیاتی تسهیل می‌کند [۲۵]. علی‌رغم کاربردهای گسترده CMC در بسیاری از زمینه‌ها، مطالعات بسیار کمی نقش آن را در عملیات ازدیاد برداشت نفت و گاز گزارش کرده است. در نتیجه در این مقاله نقش CMC در طراحی هیدروژل با هدف ازدیاد برداشت نفت بررسی خواهد شد. در سنتز هیدروژل، از کوپلیمرهای AM و AMPS در کنار CMC به‌عنوان پایه اصلی ساختار استفاده شده است. براساس مکانیزم عملکرد ذرات از پیش تشکیل شده هیدروژل طراحی شده و پیش‌بینی عملکرد آن در ازدیاد برداشت نفت و مواجهه با شرایط مخزن، رفتار تورمی، استحکام ساختاری، پایداری حرارتی و خاصیت ویسکوالاستیسیته هیدروژل‌ها با تاکید بر مطالعات مکانیزم‌های نمونه هیدروژل در ازدیاد برداشت نفت، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت توانایی تغییر ترشوندگی نمونه PPG بر پایه‌ی کربوکسی متیل سلولوز در مغزه‌های کربناته بررسی و عملکرد آن در افزایش راندمان جاروبی در مقایسه با پلیمر اکریل آمید از طریق آزمون سیلاب‌زنی میکرومدل ارزیابی شد.

### مواد و روش‌ها

برای تهیه هیدروژل، پلیمر کربوکسی متیل سلولوز (CMC) با خلوص ۹۵٪ از PDH، اکریل آمید (AM) با خلوص ۹۹٪ و حلالیت ۲/۵ g در ۱۰ mL شرکت مرک<sup>۱</sup> و ۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) با خلوص ۹۸٪ از شرکت فیشر<sup>۳</sup> خریداری شد.

این سه در کنار هم موفقیت عملکرد PPG را در مخازن با دمای بالا را تضمین می‌کند [۱۹ و ۲۰]. هیدروژل‌ها را می‌توان براساس منبع پلیمری ساختار خود به دو شاخه مصنوعی و طبیعی دسته‌بندی کرد. هیدروژل‌های طبیعی در مقایسه با هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای مصنوعی غیرسمی و ایمن‌تر هستند. در حقیقت هیدروژل‌های پایدار ساخته شده از پلیمرهای طبیعی به‌دلیل زیست‌سازگاری مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند که منجر به توسعه پایدار آنها شده است [۲۱]. تلاش‌های زیادی برای تولید هیدروژل‌های پایدار تجزیه‌پذیر صورت گرفته است. معایبی همچون ناهمگونی مواد و خلوص مواد طبیعی، استحکام ساختاری ضعیف نسبت به پلیمرهای غیرطبیعی و پایداری حرارتی مانعی برای استفاده گسترده از این نوع هیدروژل‌ها بوده است که با استفاده از روش‌های ساخت مهندسی شده و ترکیب آنها با روش‌های سنتی تا حدود زیادی بر این مشکلات غلبه شده است [۲۲]. کربوکسی متیل سلولوز<sup>۱</sup> یکی از انواع پلیمرهای طبیعی پرکاربرد مورد مصرف در مقیاس صنعتی و غذایی است. این ماده یک پلیمر آنیونی محلول در آب از سلولوز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی، مشتق شده است. ساختار مولکولی CMC از واحدهای گلوکز تشکیل شده که توسط پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل و یک زنجیره سلولزی خطی را تشکیل می‌دهند [۲۳]. مهم‌ترین برتری این ماده نسبت به سلولوز اولیه، ویژگی آب‌دوستی آن است. از سوی دیگر ساختار شیمیایی و مولکولی CMC خواص منحصر به فردی مانند تثبیت‌کنندگی، افزایش‌دهنده گراندرومی و توانایی جذب و نگهداری مقادیر زیادی آب در ساختار هیدروژل را به آن بخشیده است [۲۴]. هدف از این مقاله، برجسته کردن کاربردهای کربوکسی متیل سلولوز در فرآیند EOR و به‌طور کلی کنترل همزمان است. CMC به‌دلیل چند کارکردی، سنتز آسان و ارزان، فراوانی، سازگاری زیست محیطی، ویژگی‌های

1. Carboxymethylcellulose (CMC)  
2. Merck Company  
3. Fisher Scientific

## مطالعات ساختارشناسی و پایداری حرارتی

به منظور ارزیابی تشکیل ساختار هیدروژل، آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱</sup> به کمک دستگاه Nicolet ۴۷۰ در محدوده شمارش ۱/s تا ۴۵۰ تا ۴۰۰۰ انجام شد. از سوی دیگر با توجه به دمای بالای مخازن و لزوم اطمینان از پایداری حرارتی هیدروژل نسبت به افزایش دما آزمون آنالیز توزین حرارتی<sup>۲</sup> تحت اتمسفر نیتروژن توسط دستگاه Netzsch 209 F1 با نرخ افزایش دمای ۱۰ min<sup>۰</sup> C انجام شد.

## تعیین نسبت تورم تعادلی

نسبت تورم تعادلی<sup>۳</sup> نمایان‌گر حداکثر میزان جذب آب در ساختار شبکه‌ای هیدروژل است. شیوه انجام این آزمون مطابق رابطه ۱ براساس محاسبه اختلاف وزن هیدروژل قبل و پس از جذب آب است. برای این کار قطعه‌های کوچک هیدروژل در فیلتر کاغذی با مش ۵۰ میکرون به وسیله دستگاه دوخت محبوس شده و در محیط آبی قرار می‌گیرد. پارامترهای نوع محیط آبی و دما نیز در این آزمون قابل تغییر هستند. در این مقاله نمونه هیدروژل یک بار در آب مقطر و بار دیگر در آب نمک ۱۰٪ وزنی تحت دمای محیط و دمای ۹۰ °C طی مدت زمان ۲۰ روز تا رسیدن به تورم تعادلی مورد ارزیابی قرار گرفت.

متیلن بیس اکریل امید (MBA) نیز با خلوص ۹۷٪ از شرکت مرک و آمونیوم پرسولفات (APS) از شرکت اکسیر تهیه شده است. اطلاعات تکمیلی این مواد در **جدول ۱** ذکر شده است. قابل توجه است که مطابق اطلاعات **جدول ۲** از نفت یکی از میادین جنوب کشور برای پیشبرد آزمایش‌ها استفاده شده است.

## آماده‌سازی هیدروژل

در ابتدا محلول‌های هم‌وزن از کوپلیمرهای CMC، AM و AMPS با نسبت‌های وزنی به ترتیب ۱، ۵ و ۲/۵ تهیه شد. این مواد درون حمام آب در دمای ۵۰ °C در فواصل زمانی ۲ min به ظرف واکنش افزوده شد. سپس ۰/۰۵ g از محلول اتصال‌دهنده عرضی MBA اضافه و دما به ۶۰ °C به صورت تدریجی افزایش داده شد. در نهایت با ایجاد جریان ثابت نیتروژن برای حذف اکسیژن از محیط و با افزودن محلول آغازگر APS، فرآیند پلیمریزاسیون آغاز و هیدروژل تشکیل شد. به منظور تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون هیدروژل به مدت ۲۴ h در حال استراحت با هدف طی شدن زمان آسایش نگهداری و پس از آن باهدف خروج پلیمرهای واکنش نداده، با استون و آب شسته شد. در انتها هیدروژل به قطعات کوچک بریده شده و در فریز درایر کاملاً خشک و نهایتاً به ابعاد میکرون پودر شد.

جدول ۱ اطلاعات مواد تشکیل‌دهنده PPG

نام ماده	نام اختصاری	نقش	جرم مولکولی
کربوکسی متیل سلولز	CMC	کومونومر	۲۶۳/۲۰
اکریل‌امید	AM	کومونومر	۷۱/۰۷
۲-اکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید	AMPS	کومونومر	۲۰۷/۲۴
متیلن بیس اکریل امید	MBA	اتصال‌دهنده عرضی	۱۵۴/۱۷
آمونیم پرسولفات	APS	آغازگر واکنش	۲۲۸/۱۸

جدول ۲ اطلاعات نفت خام

درجه API	چگالی (lb/ft <sup>3</sup> )	ویسکوزیته در دمای ۸۰ F (cp)	وزن مخصوص
۳۴/۸	۵۳/۱	۹/۲	۰/۸۵

1. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

2. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

3. Equilibrium Swelling Ratio

نفت غوطه‌ور شد تا سطح آن کاملاً نفت دوست شود. زاویه تماس مغزه نفت‌اندود به کمک دستگاه Datsphysics OCA ۲۰ یک بار با آب‌نمک اندازه‌گیری شد و سپس زاویه تماس مغزه که توسط هیدروژل سنتز شده ایچ<sup>۲</sup> شده بود، محاسبه و نسبت به حالت پیشین مقایسه شد.

#### سیلاب‌زنی به میکرومدل شیشه‌ای

از آزمون سیلاب‌زنی میکرومدل شیشه‌ای به‌عنوان آزمونی جامع برای تعیین عملکرد نمونه سنتر شده و مقایسه آن با توانمندی تزریق آب و پلیمر در ازدیاد برداشت نفت استفاده شد. در این روش علاوه بر تعیین نرخ بازیابی نفت به‌صورت کمی، رفتار حرکت سیالات در یک فضای متخلخل و توانمندی آن در جاروب نفت نیز به‌صورت کیفی قابل ارزیابی است. در این آزمون از یک میکرومدل با تخلخل ۳۴٪ و حجم فضای خالی حفرات cc ۰/۴۷ استفاده شد. مطابق شکل ۱ سیلاب‌زنی مواد شیمیایی از طریق پمپ سرنگی به میکرومدل شیشه‌ای انجام و به کمک میکروسکوپ دیجیتالی Dino Lite تصویر حرکت سیال در فواصل زمانی مشخص ثبت شده است. به جهت بررسی کارایی هیدروژل‌ها در بهبود بازیافت نفت، در ابتدا تزریق آب‌نمک به‌عنوان دومین مرحله از تولید صورت گرفت و سپس از محلول ۰/۵٪ وزنی PPG در آب شور با دبی ۰/۵ cc/h تزریق شد. همچنین برای مقایسه بهتر محلول ۰/۵٪ وزنی پلیمر نیز در مرحله ثالثیه تولید، با دبی مشابه تزریق شد. قابل توجه است که پیش از هر تزریق میکرومدل ابتدا با تولوئن، استون و آب کاملاً شسته شد. لازم به ذکر است که به‌منظور ایجاد شرایط سنگ نفت دوست (در آزمون ترشوندگی) و به تبع انجام آزمون در میکرومدل نفت دوست، میکرومدل طراحی شده به مدت ۲ روز در حالت اشباع از نفت در آن با دمای ۸۰ °C قرار داده شد.

$$ESR = \frac{m_s - m_o}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا،  $m_o$  وزن نمونه هیدروژل پیش از تورم و  $m_s$  وزن نمونه هیدروژل پس از تورم است [۲۶].

#### مطالعه خواص رئولوژیکی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شبکه سه‌بعدی هیدروژل‌ها تعیین پارامتر میزان تغییر شکل بدون آسیب رساندن به ساختار شبکه‌ای است. در واقع با توجه به محیط متخلخل و فشار بالای مخزن، تنش بالایی در حین تزریق و عبور از این فضا وجود دارد؛ لذا هیدروژل تزریقی بایستی دارای استحکام ساختاری بالا بوده و خاصیت ویسکوالاستیک خود در دما و فشار بالای مخزن را حفظ کند. رفتار خطی و بدون تغییر شکل دائمی ماده در برابر تنش وارده با شاخصه‌ای به نام ناحیه ویسکوالاستیک خطی<sup>۱</sup> تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که در این محدوده PPGها هم دارای جزء ویسکوز و هم دارای جزء الاستیک هستند. به‌عبارتی هم دارای خاصیت تلف‌کردن انرژی و هم خاصیت ذخیره‌کردن انرژی هستند. بنابراین برای بررسی خواص ویسکوالاستیک و ناحیه LVR نمونه از آزمون جاروب کرنش استفاده شده است. نمونه هیدروژل در این آزمون تحت کرنش‌های ۰/۱ تا ۱۰۰۰٪ با فرکانس ۱ هرتز و دمای ۹۰ °C تحت آزمون قرار گرفت. شرایط مخزن با انتخاب ژئومتری هندسه صفحات موازی با قطر ۲۵ mm و شکاف ۳ mm توسط رئومتر MCR ۵۰۱ شرکت An-ton Parr بر نمونه PPGs اعمال شد.

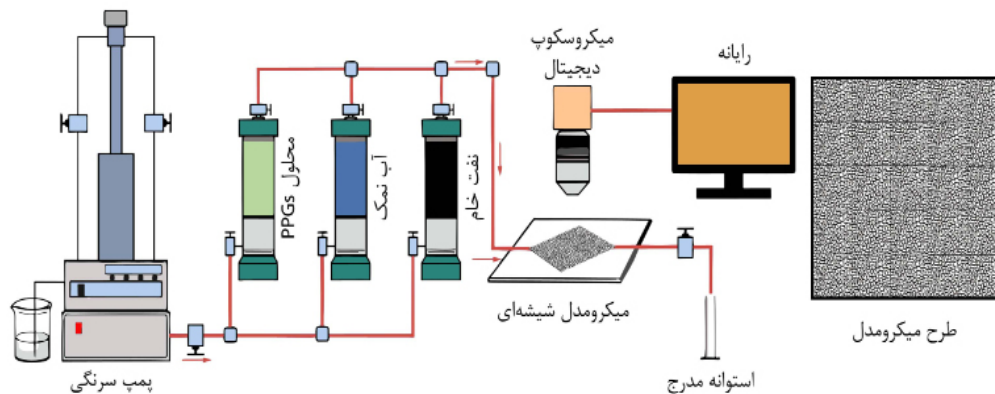
#### مطالعه تغییر ترشوندگی

برای تعیین عملکرد PPGهای سنتز شده در تغییر خواص تغییر ترشوندگی سنگ مخزن، از یک مغزه کربناته با تخلخل ۳۷٪ و تراویبی ۲۳۳ mD میلی داری (با توجه به وجود شکاف) برگرفته از یکی از میادین نفتی جنوب ایران استفاده شد. مغزه در ابتدا به مقاطعی کوچکی در حدود ۵ mm برش داده شده و به مدت ۷ روز تحت دمای بالا در

1. Linear Viscoelastic Region (LVR)

2. Fluid Aging





شکل ۱ شماتیک ستاپ تزریق محلول‌های هیدروژل به میکرومدل شیشه‌ای

## نتایج و بحث

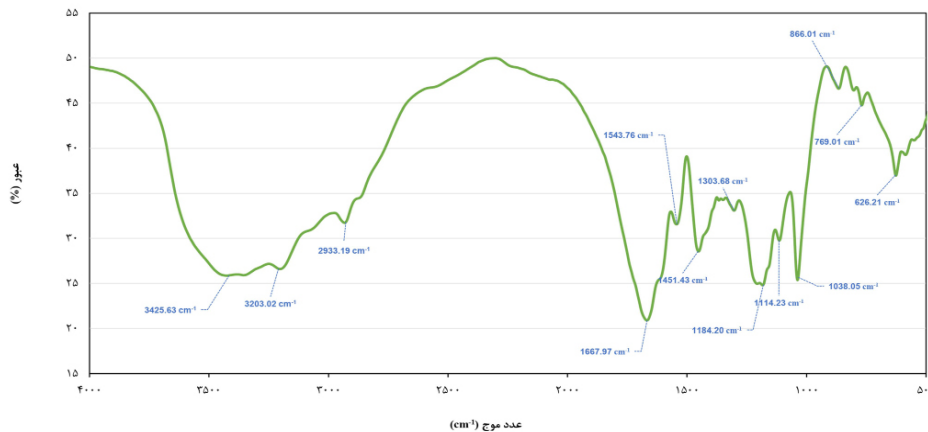
### بررسی آزمون ساختارشناسی

برای بررسی ساختار PPG از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه PPG استفاده شد. مطابق شکل ۲ ارتعاشات کششی<sup>۱</sup> که در پیک‌های نمودار مشخص شده است می‌توانند تعیین‌کننده گروه‌های مختلف عاملی و برهم‌کنش‌های مولکولی باشند. عدد موج  $626/21 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $=C-H$  در اتصال‌دهنده عرضی MBA است. در ادامه نمودار پیک  $769/01$  و  $866/01 \text{ cm}^{-1}$  مشخص شده که مختص ارتعاشات کششی  $C-H$  با گروه‌های هیدروکربنی آلیفاتیک و همچنین مختص ارتعاشات کششی  $N-H$  در پلیمر اکریل‌امید و اتصال‌دهنده عرضی است [۲۷]. نوار جذب  $1038/05 \text{ cm}^{-1}$  و  $1303/68$  با پیوند  $C-N$  نشانگر حضور گروه‌های آمید و آمین بوده و دو پیک  $1184/20$  و  $1114/23 \text{ cm}^{-1}$  با پیوند  $C-O$  نشانگر حضور گروه‌های الکل و یا اتر هستند [۲۸ و ۲۹]. عدد موج  $1451/43 \text{ cm}^{-1}$  با ارتعاشات کششی پیوندهای  $C-H$  آلیفاتیک مرتبط بوده و همچنین می‌تواند نشان‌دهنده پیوند  $C-C$  در ارتباط با پلیمریزاسیون کومونومرهای مختلف AM، AMPS و CMC باشد [۲۷]. نوار جذب  $1543/76 \text{ cm}^{-1}$  نیز می‌تواند با پیوند  $C=C$  در ارتباط باشد. در واقع این پیک در AM و AMPS نسبت به هیدروژل سنتز شده از شدت پایین‌تری برخوردار است و می‌تواند تاییدی بر واکنش مواد باشد. باعث عدد موج  $\text{cm}^{-1}$

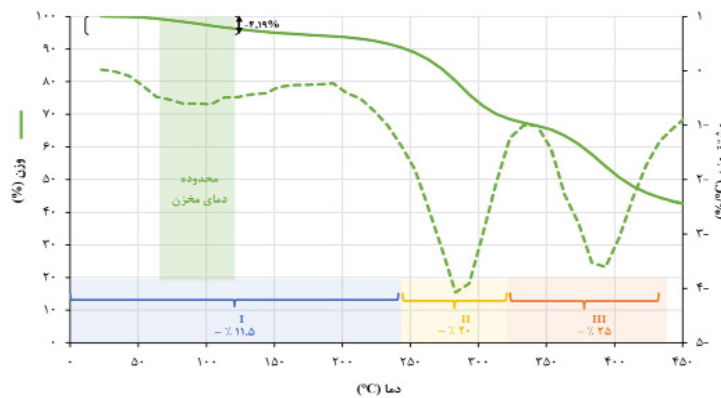
$1667/97$  در محدوده پیوندهای  $C=O$  نشانگر حضور گروه‌های کربونیل است [۳۰]. پیک  $2933/18 \text{ cm}^{-1}$  نیز به پیوندهای  $C-H$  و گروه‌های هیدروکربنی آلیفاتیک اشاره دارد [۲۷]. نوار جذب  $3203/02 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً در ارتباط با پیوند  $N-H$  بوده و نشانگر حضور گروه‌های آمید و یا آمین است [۲۸]. پیک انتهایی  $3425/63 \text{ cm}^{-1}$  نیز با پیوندهای  $O-H$  ناشی از وجود آب یا الکل در سیستم است [۳۱]. بنابراین پیوندهای اصلی ترکیبات تشکیل‌دهنده نمونه هیدروژل به‌طور کامل در نمودار مشخص شده و تشکیل ساختار هیدروژل تایید شده است.

### بررسی آزمون پایداری حرارتی

این آزمون برای بررسی پایداری حرارتی PPG در شرایط دما بالای مخازن انجام شد. مطابق شکل ۳ به‌طور کلی تخریب ساختار هیدروژل در سه مرحله اصلی اتفاق افتاده است. در مرحله اول تا محدوده دمایی  $250^\circ \text{C}$  با تخریب گروه‌های هیدروکسید و همچنین گروه‌های اسید سولفونیک کاهش وزن تا ۱۲٪ رخ داده است. در مرحله دوم کاهش ۲۰٪ وزن به تخریب گروه‌های آمید نسبت داده شده است. در انتها در مرحله سوم تخریب نیز تا دمای  $450^\circ \text{C}$ ، حدود ۲۵٪ از ماده از بین رفته است. در این مرحله در واقع ساختار اصلی هیدروژل یعنی گروه‌های کربوکسیل و زنجیره‌های پلیمری ستون فقرات آن تجزیه شده است.



شکل ۲ نمودار طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه هیدروژل



شکل ۳ پایداری حرارتی نمونه PPG سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز

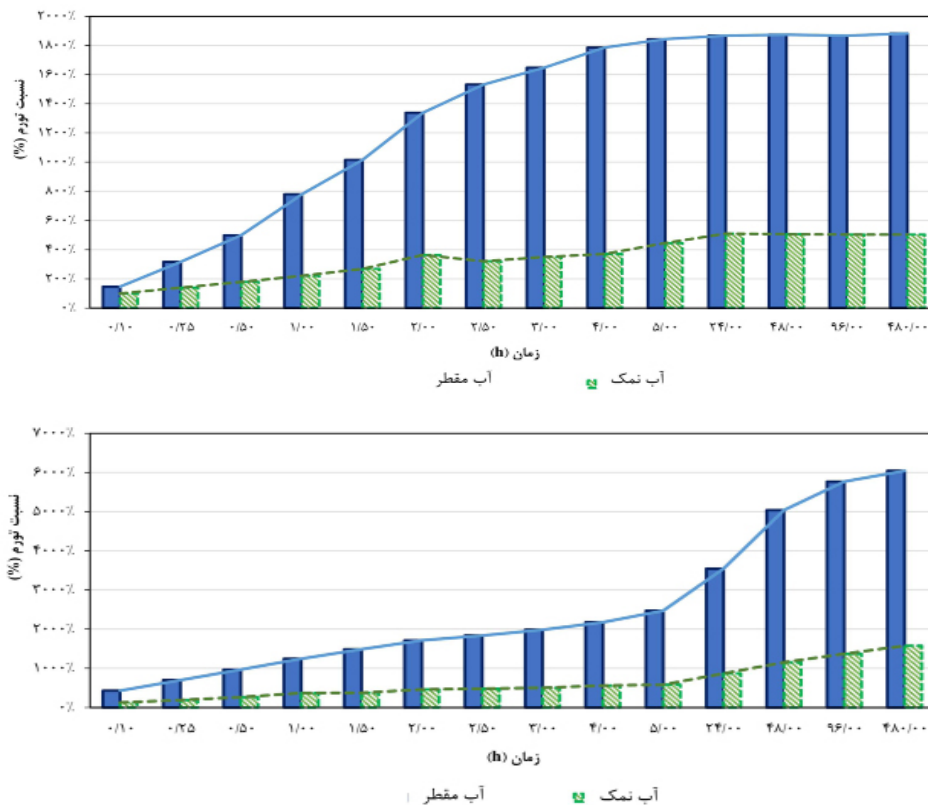
تعادلی نمونه PPG سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز، آزمون تورم در دو محیط آب مقطر و آب نمک و همچنین تحت دو دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و  $90^{\circ}\text{C}$  انجام شد. مطابق شکل ۴-الف) میزان تورم تعادلی نمونه PPG در دمای محیط ( $25^{\circ}\text{C}$ ) در طول مدت ۲۰ روز اندازه‌گیری شد. تورم تعادلی در هر دو محیط آب نمک و آب مقطر تقریباً بعد از ۲۴ h ثابت و به تعادل رسید. مشخص است که نمونه PPG در آب مقطر  $3/6$  برابر بیشتر از محیط آب نمک تورم کرده است. در واقع زمانی که نمونه PPG در محیط آبی قرار داده می‌شود، آب در ساختار شبکه‌ای و سه‌بعدی آن نفوذ کرده و به دنبال آن نمونه متورم شده است. این تورم براساس سه فاکتور فشار اسمزی، رقت پلیمر و ساختمان شبکه‌ای اتصال‌دهنده عرضی قابل ارزیابی است.

قابل ذکر است که نقاط عطف در نمودار مشتق (DTG) نیز کاملاً این تخریب ساختاری را تایید می‌کنند. به‌طور کلی این کاهش وزن مرحله‌ای نمونه هیدروژل نشان از پلیمریزاسیون صحیح ماده است. از سوی دیگر با توجه به دمای مخازن که به‌طور میانگین در محدوده دمایی  $60^{\circ}\text{C}$  تا  $120^{\circ}\text{C}$  قرار دارد؛ نمونه PPG سنتز شده در این محدوده دمایی افت وزن قابل توجهی نداشته است (در حدود  $2/4$ ). شایان ذکر است که بخشی از این کاهش وزن ناشی از وجود آب در ساختار شبکه‌ای هیدروژل است. لذا ساختار PPG سنتز شده پتانسیل لازم برای عملیات میدانی مخازن دما بالا را از دیدگاه حفظ ساختار دارد.

### بررسی آزمون نسبت تورم تعادلی

به‌منظور بررسی دو پارامتر دما و شوری در تورم





شکل ۴ نسبت رفتار تورمی نمونه PPG در آب مقطر و آب نمک (الف) در دمای ۲۵ °C (ب) در دمای ۹۰ °C

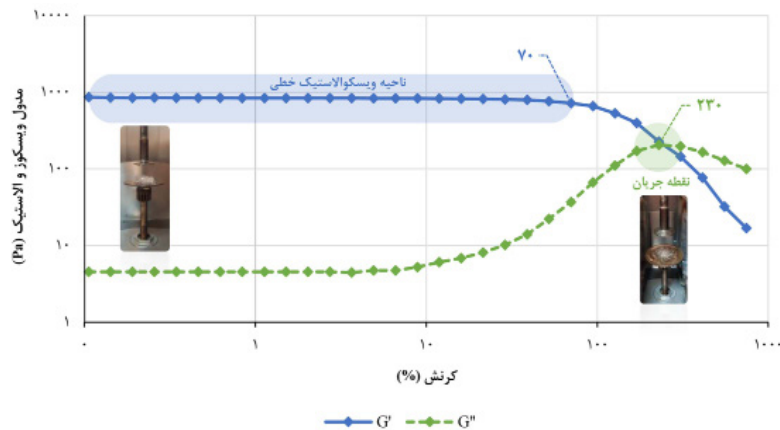
که دما افزایش می‌یابد، برهم‌کنش مولکول‌های آب با شبکه درهم‌تنیده هیدروژل تغییر کرده و بر اثر تضعیف پیوندهای هیدروژنی و از هم‌گسیختگی برخی زنجیره‌های پلیمری تورم بیشتر حاصل می‌شود. بنابراین نتایج حاصل از تورم نشان‌دهنده قابلیت تورم نمونه هیدروژل در شرایط سخت مخزن بوده و کارایی آن برای افزایش گرانبوی سیال تزریقی را پس از جایگزینی در مخزن تایید می‌کند.

#### رفتار رئولوژی PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلوز

در آزمون جاروب کرنش خواص ویسکوالاستیک PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلوز در فرکانس ثابت ۱ هرتز و در محدوده کرنش ۰/۱ تا ۱۰۰۰ بررسی شد. مطابق شکل ۵ مدول‌های الاستیک<sup>۱</sup> نمونه هیدروژل تا کرنش ۷۰٪ ثابت بوده و در ناحیه ویسکوالاستیک خطی قرار گرفته است. در این محدوده PPGs رفتار solid-like داشته و در طول کرنش همواره  $G' > G''$  است.

فشار اسمزی براساس اختلاف غلظت یون در ساختار محیط تورم هیدروژل عامل کنترل‌کننده میزان تورم تعادلی است از طرفی رقیق شدن پلیمرها و افزایش اتصال‌دهنده عرضی با تاثیر متقابل به ترتیب باعث افزایش و کاهش آنروپی سیستم می‌شوند و به‌طور مستقیم بر میزان انبساط و افزایش حجم هیدروژل تاثیر می‌گذارند. در حقیقت با حضور نمک در محیط آبی اختلاف فشار اسمزی کاهش یافته و در نهایت میزان تورم کاهش می‌یابد. به همین علت است که ذرات هیدروژل در محیط آب مقطر ۱۸ برابر متورم شده و در محیط آب نمک تنها ۵ برابر افزایش حجم داشته‌اند. این پدیده در شکل ۴-ب) برای دمای ۹۰ °C نیز تایید شده است. تورم تعادلی در محیط آب مقطر بیش از ۳ برابر محیط آب نمک است. نکته قابل توجه تورم قابل توجه هیدروژل در دمای بالا است؛ به‌طوری‌که در محیط آب مقطر تورم ۶۰ برابری و در محیط آب نمک تورم ۱۵ برابری ایجاد شده است. مادامی

1. Storage Modulus ( $G'$ )



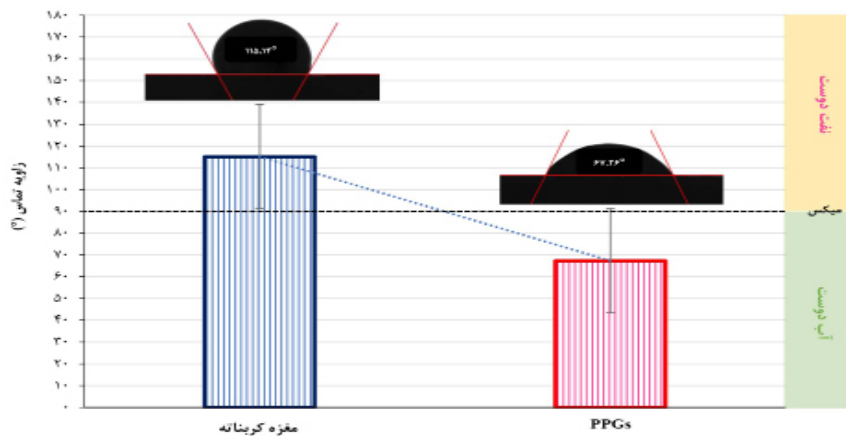
شکل ۵ نمودار آزمون رئولوژی جاروب کرنش در فرکانس ثابت برای نمونه PPGs

دارای خاصیتی به نام جزء بازگشت پذیر<sup>۳</sup> هستند. بررسی عملکرد PPGs در تغییر ترشوندگی مغزه با توجه به کربناته بودن اکثر مخازن ایران از مغزه کربناته برای بررسی عملکرد PPGs استفاده شد. مقاطع مغزه به مدت ۷ روز در نفت غوطه ور شده تا مطابق با شرایط زمین‌شناسی منطقه نفت دوست شود. زاویه تماس بین مغزه نفت‌اندود و آب‌نمک به‌عنوان نمونه شاهد مطابق شکل ۶ برابر ۱۱۵/۱۴° بود که نشانگر سطح کاملاً نفت‌دوست مغزه کربناته است. سپس مغزه با سوسپانسیون هیدروژل ایچ و مجدداً آزمایش تکرار شده است. حضور هیدروژل باعث کاهش زاویه تماس به ۶۷/۲۶° شده و خواص ترشوندگی سطح مغزه را به‌حالت آب‌دوست تغییر داده است. در حقیقت حضور هیدروژل در سیال تزریقی باعث جایگزینی آن با مولکول‌های نفت در سطح مغزه کربناته شده است. نمونه متورم هیدروژل به‌عنوان یک لایه‌ی آب‌دوست برای تغییر رفتار سطحی به‌حالت آب‌دوست عمل می‌کند. نتایج حاکی از آن است که تمایل سنگ پس از تزریق PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به جذب نفت کاهش یافته و به‌حالت آب دوست تغییر خواهد کرد.

در واقع در صورتی که تنش وارده منجر به افزایش طول تا ۷۰٪ طول اولیه باشد، هیچ‌گونه تغییر غیرقابل برگشتی در نمونه اتفاق نمی‌افتد. بنابراین استحکام ساختاری نمونه PPG تایید می‌شود. با افزایش کرنش تا ۲۳۰٪ دو مدول الاستیک و ویسکوز<sup>۱</sup> با یکدیگر برخورد کرده و نسبت این دو مدول برابر با  $G''/G' = 1$  می‌شود. در این حالت نمونه هیدروژل ساختار ویسکوالاستیک خود را از دست داده و به نقطه جریان<sup>۲</sup> می‌رسد. در این حالت PPGs به‌صورت تدریجی وارد سایت fluid-like خواهند شد [۳۲]. با توجه به استحکام ساختاری مطلوب و رفتار ویسکوالاستیک هیدروژل توانایی این ماده برای تزریق به محیط متخلخل و عبور از خلل و فرج آن بدون آسیب به ساختار ماده مطابق با آزمایش‌های پیشین تایید شده است. نتایج این آزمون اطلاعات ارزشمندی را در خصوص تعیین نرخ برش پمپ در تزریق PPGs به مخازن نفت ارائه می‌دهد.

بنابراین می‌توان اذعان داشت که در زمان اعمال تنش PPGها تغییر فرم آنی از خود نشان می‌دهند که مربوط به جزء الاستیک است؛ علاوه‌بر آن دچار یک تغییر فرم با زمان مربوط به جزء ویسکوز نیز می‌شوند. با حذف تنش تغییر فرم مربوط به الاستیک کاملاً برگشت یافته ولی تغییر فرم مربوط به جزء ویسکوز را در خود حفظ می‌کنند. اصطلاحاً

1. Loss Modulus ( $G''$ )  
2. Flow Point  
3. Partialrecover



شکل ۶ تغییر زاویه تماس مغزه‌های کربناته

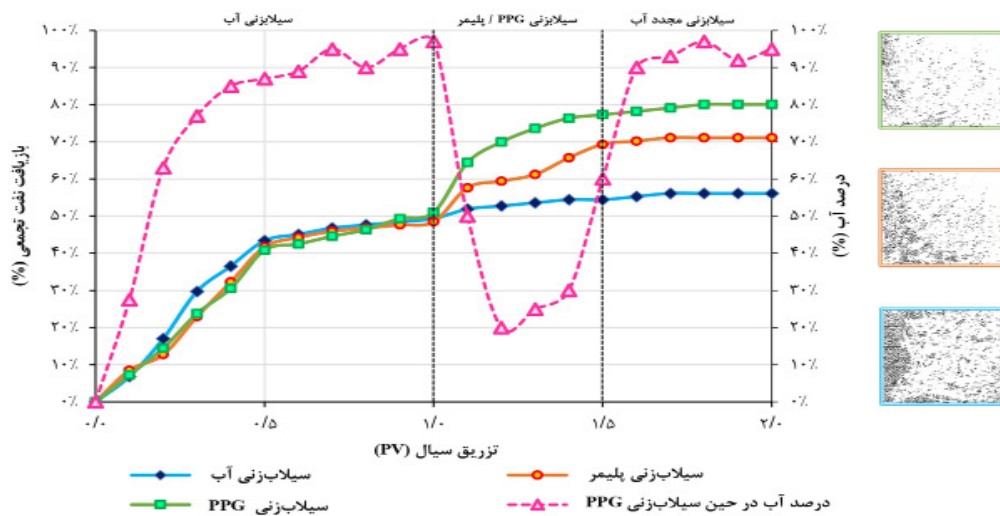
با مکانیزم افزایش گرانشی سیال تزریقی باعث دست‌یابی به کانال‌های دست‌نخوره میکرومدل شده و سهم تولیدی نفت را به ۷۱٪ افزایش داده است. تزریق ۰/۵٪ وزنی از محلول PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان سومین مرحله تولیدی بهترین نتیجه را با ۸۰٪ بازیافت نفت نشان می‌دهد. در واقع PPG سنتز شده با تورم بالا و متعاقباً افزایش گرانشی سیال تزریقی به کاهش نسبت تحرک کمک کرده است. مطابق تصویر میکرومدل در شکل ۷ PPG با جریان گسترده‌تر به بخش‌های بیشتری از مدل دست یافته و بازدهی جاروبی را افزایش داده است. همچنین سوسپانسیون هیدروژل تزریقی با تغییر ترشوندگی سطح باعث شده ضریب تولید از هر کانال نیز افزایش یابد. شایان ذکر است که PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز با نصف حجم تزریقی پلیمر، نتیجه نهایی فوق‌الذکر را حاصل کرده است. همان‌گونه که در منحنی سهم آب تولیدی در شکل ۷ نیز مشخص است پس تزریق ۰/۵ PV از آب‌نمک، سهم نفت تولیدی بسیار کاهش یافته و سهم بالایی از خروجی جریان به آب تخصیص یافته است؛ اما حضور PPGs باعث شده تا سهم آب تولیدی در مقطعی به‌طور تصاعدی کاهش یافته و تاییدی بر نقش هیدروژل در پخش یکنواخت‌تر جریان تزریقی باشد.

بنابراین انتظار می‌رود سیلاب‌زنی مخزن با استفاده از هیدروژل سنتز شده با تاکید بر دو مکانیسم افزایش بازده جاروبی (که در آزمون میکرومدل به آن پرداخته خواهد شد) و تغییر ترشوندگی، نتیجه به مراتب بهتری در تولید افزوده نفت در مخازن کربناته به‌همراه داشته باشد.

#### بررسی آزمون سیلاب‌زنی

میکرومدل شیشه‌ای در ابتدا به‌طور کامل اشباع از نفت شد. برای شبیه‌سازی روند تولیدی از مخزن در ابتدا ۱ PV آب‌نمک به میکرومدل تحت دبی ۰/۵ cc/h تزریق شد که در این مرحله به‌طور میانگین ۵۱٪ از نفت موجود در مدل تولید شد. در ادامه سناریوی تزریق، ۰/۵ PV از دو محلول ۰/۵٪ وزنی پلیمر و PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان مرحله سوم تزریق و معاقباً ۰/۵ PV سیلاب‌زنی آب‌نمک برای تکمیل پروسه انجام شد. مطابق شکل ۷ در صورت سیلاب‌زنی تمامی مراحل با آب‌نمک بازیافت نهایی ۵۶٪ حاصل می‌شود. در این نمونه حجم منفذی رسوخ<sup>۱</sup> تقریباً در ۱/۱ PV صورت گرفت و پس از آن شیب تولید نفت بسیار محدود شد. در واقع سیال تزریقی از چندین کانال مشخص به خروجی مدل میکرومدل رسیده و تزریق بیشتر باعث رشد قابل توجهی تولید نشده است؛ چرا که جریان در یک مسیر ثابت حرکت کرده و نفت به‌جامانده در سایر بخش‌های میکرومدل دست‌نخوره باقی می‌ماند. حضور پلیمر باعث شکست این چرخه شده و

1. Pore Volume of BreakThrough (PVBT)



شکل ۷ نمودار ازدیاد برداشت نفت براساس سیلاب‌زنی در میکرومدل شیشه‌ای

بالایی تا حداکثر دمای  $120^{\circ}\text{C}$  را داشته باشد که در آنالیزهای توزین حرارتی کمتر از ۵٪ کاهش در وزن اولیه ناشی از آب محبوس شده در ساختار PPGs مشاهده شد. تورم تعادلی هیدروژل‌ها در محیط آب مقطر و آب نمک به ترتیب در دمای محیط ۵ و ۱۸ برابر و در دمای مخزن ۱۵ و ۶۰ برابر وزن خشک اولیه محاسبه شد. به‌منظور تأیید استحکام ساختاری و پتانسیل این مواد برای تزریق به مخزن، آزمون جاروب کرنش در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  انجام شد. نتایج حاکی از آن است که نمونه هیدروژل سنتز شده قادر است تا کرنش ۷۰٪ رفتار ویسکوالاستیک خطی خود را حفظ نماید و به بیان دیگر قادر است ساختار خود را پس از اعمال تنش و تغییر شکل بازیابی نماید که همین خاصیت نفوذ آن در داخل مخزن و حفظ ساختار در هنگام عبور از خلل و فرج را تضمین می‌نماید. در کرنش‌های بالاتر از ۲۳۰٪ هیدروژل از فاز شبه جامد به تدریج وارد فاز سیال شده است. از سوی دیگر با توجه به ساختار مناسب هیدروژل‌ها برای تزریق به مخزن، مکانیزم تغییر ترشوندگی این مواد در مغزه‌های کربناته با سطح نفت دوست بررسی شد. زاویه تماس مغزه در تماس با هیدروژل از  $115/14^{\circ}$  به  $67/26^{\circ}$  درجه یعنی حالت آب دوست کاهش یافت.

برای تأیید موفقیت آمیز بودن نتایج حاصل از تزریق مرحله‌ای در میکرومدل شیشه‌ای بایستی مقایسه‌ای با سایر تحقیقات صورت گیرد. تزریق سورفکتانت رایج تجاری SDS همراه با پلیمر و نانوذرات در تحقیقات رضوی نژاد و همکاران به یک میکرومدل ناهمگن منجر به بازیافت ۷۸٪ از نفت درجا شده است. مشخصاً تزریق و فراهم‌سازی این ترکیبات بسیار دشوار و پرهزینه‌تر از نمونه PPG بوده و حتی با این وجود نفت کمتری حاصل شده است [۳۳]. در مقاله دیگری با استفاده از مایعات یونی  $[\text{C8mim}][\text{NO}_3]$  تزریق به میکرومدل همگن صورت گرفته که تولید ۷۹/۴٪ از نفت مشاهده شده است [۳۴]. در واقع نمونه PPG نتیجه‌ای بسیار مطلوب و در سطح تاثیر نسل جدید سورفکتانت‌ها ایجاد کرده است و پتانسیل بالای این مواد را تأیید می‌کند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه کاربرد هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز در فرآیند ازدیاد برداشت نفت مخازن کربناته بررسی شده است. در ابتدا آنالیز FTIR انجام شده و ضمن بررسی واکنش‌های شیمیایی، صحت سنتز صحیح هیدروژل تأیید شد. ساختار PPGs برای تزریق به مخزن بایستی استحکام حرارتی

آکریل آمید تزریق شد. متعاقباً PV ۰/۵ سیلاب‌زنی مجدد آب‌نمک نیز در سناریوی تزریق طراحی شد. تزریق پلیمر و PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز به ترتیب ۱۵ و ۲۴٪ بازیافت نفت بیشتری نسبت به مرحله دوم را به دنبال داشت. براساس نتایج ارائه شده هیدروژل سنتز شده بر پایه کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان یک پلیمر پایدار با صرفه اقتصادی، پتانسیل کافی برای کاربرد میدانی دارد.

به‌منظور بررسی عملکرد واقعی PPGs بر پایه کربوکسی متیل سلولز در ازدیاد برداشت نفت نیز از تزریق به یک میکرومدل شیشه‌ای استفاده شد. تزریق حجم PV ۱ آب‌نمک به محیط میکرومدل به‌طور میانگین ۵۱٪ از نفت را به‌عنوان تولید ثانویه حاصل کرده است. در مرحله سوم تولید از تزریق PV ۰/۵ PPGs و همچنین به‌منظور مقایسه با عملکرد آن با تزریق پلیمر، به همان میزان پلی

### مراجع

- [1]. Rezaei, A., Riazi, M., and Escrochi, M. (2018). Investment opportunities in Iranian EOR projects. In Saint Petersburg, 1, 1-5, European Association of Geoscientists & Engineers, doi: 10.3997/2214-4609.201800326.
- [2]. Tarighi, S., and Shavvalpour, S. (2021). Technological catch-up in oil E&P industry with Learning and Technological Capability development approach: EOR sector of Iran, Journal of Technology Development Management, 9(2): 47-89, doi: 10.22104/jtdm.2021.4566.2672.
- [3]. Liu, Z. X., Liang, Y., Wang, Q., Guo, Y. J., Gao, M., Wang, Z. B., and Liu, W. L. (2020). Status and progress of worldwide EOR field applications, Journal of Petroleum Science and Engineering, 193, 107449, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107449.
- [4]. Thakuria, C., Al-Amri, M. S., Al-Saqri, K. A., Jaspers, H. F., Al-Hashmi, K. H., and Zuhaimi, K. (2013). Performance review of polymer flooding in a major brown oil field of Sultanate of Oman, In SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference, SPE-165262, doi: 10.2118/165262-MS.
- [5]. Kyani, A., & Hashemizadeh, A. (2022). Successful case studies on the use of polymers to EOR by polymer flooding, Journal of Petroleum Research, 32(1401-1): 24-50, doi: 10.22078/pr.2022.4508.3033.
- [6]. Al-Asadi, A., Somoza, A., Arce, A., Rodil, E., & Soto, A. (2023). Nanofluid based on 1-dodecylpyridinium chloride for enhanced oil recovery, Petroleum Science, 20(1): 600-610, doi: 10.1016/j.petsci.2022.08.018.
- [7]. Jarrahian, K., Seiedi, O., Sheykhan, M., Sefti, M. V., and Ayatollahi, S. (2012). Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: a mechanistic study, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 410, 1-10, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.06.007.
- [8]. Li, Z., Ayirala, S., Mariath, R., AlSofi, A., Xu, Z., & Yousef, A. (2020). Microscale effects of polymer on wettability alteration in carbonates, SPE Journal, 25(04): 1884-1894, doi: 10.2118/200251-PA.
- [9]. Aqcheli, F., Salehi, M. B., Pahlevani, H., & Taghikhani, V. (2020). Rheological properties and the micromodel investigation of nanosilica gel-reinforced preformed particle gels developed for improved oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, 192, 107258, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107258.
- [10]. Lenji, M. A., Haghshenasfard, M., Sefti, M. V., & Salehi, M. B. (2018). Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment, Journal of Petroleum Science and Engineering, 169, 739-747, doi: 10.1016/j.petrol.2018.06.029.
- [11]. Salehi, M. B., Vashghani-Farahani, E., Sefti, M. V., Moghadam, A. M., & Naderi, H. (2014). Rheological and transport properties of sulfonated polyacrylamide hydrogels for water shutoff in porous media, Polymers for advanced technologies, 25(4): 396-405, doi: 10.1002/pat.3254.
- [12]. Rafipoor, M., Vafaie Sefti, M., HaghTalab, A., Razzaghi Kashani, M., & Salimi, F. (2013). Investigation of rheological properties and performance of polymeric gel systems (based on polyacrylamide) in high temperature reservoirs, Journal of Petroleum Research, 22(69): 3-16, doi: 10.22078/pr.2013.95.
- [13]. Bai, B., Leng, J., & Wei, M. (2022). A comprehensive review of in-situ polymer gel simulation for conformance control. Petroleum Science, 19(1): 189-202, doi: 10.1016/j.petsci.2021.09.041.
- [14]. Karchoubi, F., & Pahlevani, H. (2019). A review on nanocomposite hydrogels: rheology, morphology, and applications, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 3(3): 3-38.
- [15]. Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. Materials Science and Engineering: C, 57, 414-433, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.053.
- [16]. Tamsilian Y. and Ramezani S.A.A. (2012). Comparison of prepared hydrogels based on chitosan by heating and irradiation methods and investigation of their effects on rheological properties of drilling mud, The journal of Petroleum Research, 21(68): 3-18, doi: 10.22078/pr.2013.86.



- [17]. Gbadamosi, A. O., Junin, R., Manan, M. A., Agi, A., Oseh, J. O., & Usman, J. (2019). Effect of aluminium oxide nanoparticles on oilfield polyacrylamide: Rheology, interfacial tension, wettability and oil displacement studies, *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111863, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111863.
- [18]. Long, Y., Wang, Z., Ding, H., Geng, J., & Bai, B. (2019). Investigation and characterization of a robust nano-composite preformed particle gel for enhanced oil recovery. *Energy & Fuels*, 33(6), 5055-5066, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00778.
- [19]. Zhu, D., Bai, B., & Hou, J. (2017). Polymer gel systems for water management in high-temperature petroleum reservoirs: a chemical review. *Energy & Fuels*, 31(12): 13063-13087, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02897.
- [20]. Hughes, T. L., Jones, T. G. J., & Houwen, O. H. (1993). Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss. *SPE Drilling & Completion*, 8(03): 157-164, doi: 10.2118/20000-PA.
- [21]. Hughes, T. L., Jones, T. G. J., & Houwen, O. H. (1993). Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss. *SPE drilling & completion*, 8(03), 157-164, doi: 10.1016/b978-0-323-91753-7.00006-5.
- [22]. Resende, J. F., Paulino, I. M. R., Bergamasco, R., Vieira, M. F., and Vieira, A. M. S. (2023). Hydrogels produced from natural polymers: A review on its use and employment in water treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 40(1): 23-38, doi: 10.1007/s43153-022-00224-8.
- [23]. Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10): 1173-1180, doi: 10.1007/s00396-008-1882-2.
- [24]. Arefian, M., Hojjati, M., Tajzad, I., Mokhtarzade, A., Mazhar, M., & Jamavari, A. (2020). A review of Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications, *Journal of Composites and Compounds*, 2(3), 69-76, doi: 10.29252/jcc.2.2.2.
- [25]. da Luz, R. C., Fagundes, F. P., & Balaban, R. D. C. (2017). Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control, *Chemical Papers*, 71, 2365-2373, doi: 10.1007/s11696-017-0231-7.
- [26]. Balogun, Y., Oluyemi, G., Njuguna, J., & Mahon, R. (2021). Correction to: Swelling performance of sodium polyacrylate and poly (acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt, *SN Applied Sciences*, 3(8), doi: 10.1007/s42452-021-04654-w.
- [27]. Saghandali, F., Salehi, M. B., & Taghikhani, V. (2023). Hydrogel nanocomposite network elasticity parameters as a function of swelling ratio: From micro to macro flooding, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 163-177, doi: 10.1016/j.jiec.2023.05.025.
- [28]. Haniyeh, F., Abdollah, A., & Abolghasem, D. (2013). Controlled growth of well-Aligned carbon nanotubes, electrochemical modification and electrodeposition of multiple shapes of gold nanostructures, *Materials Sciences and Applications*, doi: 10.4236/msa.2013.411083.
- [29]. Schramm, C. (2020). High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243, 118815, doi: 10.1016/j.saa.2020.118815.
- [30]. Chai, M. N., & Isa, M. I. N. (2013). The oleic acid composition effect on the carboxymethyl cellulose based biopolymer electrolyte, doi: 10.4236/jcpt.2013.31001.
- [31]. Dong, H., Snyder, J. F., Williams, K. S., & Andzelm, J. W. (2013). Cation-induced hydrogels of cellulose nanofibrils with tunable moduli. *Biomacromolecules*, 14(9): 3338-3345, doi: 10.1021/bm400993f.
- [32]. Lenji, M. A., Haghshenasfard, M., Sefti, M. V., & Salehi, M. B. (2018). Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, 739-747, doi: 10.1016/j.petrol.2018.06.029.
- [33]. Razavi Nezhad J., Jafari A. and Abdollahi M. (2017). Experimental investigation of nanoparticles effect on performance of polymer-surfactant flooding processes for enhancing recovery from the heavy oil reservoirs.
- [34]. Semnani, R. H., Salehi, M. B., Mokhtarani, B., Sharifi, A., Mirzaei, M., & Taghikhani, V. (2022). Evaluation of the interfacial activity of imidazolium-based ionic liquids and their application in enhanced oil recovery process, *Journal of Molecular Liquids*, 362, 119735, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119735.





## Special Issues on Water-based EOR

Petroleum Research

Petroleum Research, 2024(June-July), Vol. 34, No. 135, 30-32

DOI: 10.22078/pr.2024.5405.3407

# Investigating the Performance of Carboxymethyl Cellulose-based Hydrogel in Chemical Enhanced Oil Recovery

Hooman Harighi<sup>1</sup>, Mahsa Baghban Salehi<sup>2\*</sup> and Vahid Taghikhani<sup>1,3</sup>

1. Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran

3. Department of Physics and Engineering, Chemical Engineering, University of St. Thomas, Houston, TX, USA

m.bsalehi@ccerci.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5405.3407

Received: April/07/2023

Accepted: May/08/2024

## Introduction

In recent years, most oil fields worldwide have entered the mature phase of their production cycles. Relying solely on natural reservoir pressure for production becomes impractical at this stage. Therefore, it has become crucial to adopt methods that enhance reservoir pressure and facilitate the recovery of oil trapped in the porous reservoir spaces [1]. Polyacrylamide-based polymers were introduced in the 1960s for this purpose, primarily by increasing the viscosity of injected fluids. However, their widespread application in the industry has been hindered by their poor performance under harsh reservoir conditions, such as high temperature and salinity [2].

To address these challenges and improve effectiveness, a new type of polymer called polymer gels has been developed. These gels are made up of a three-dimensional network of polymers with cross-linkers. Much of the research and literature on polymer gels in oil recovery focuses on their use in improving conformance control and reducing water cut. The customizable structure of polymer gels allows for tailoring their properties through different compound formulations, making them suitable for various applications in enhanced oil recovery (EOR) [3]. Preformed Particle Gels (PPGs) are powdered products formed by polymerizing one or more polymers, cross-linkers, and initiators on the surface before injection into the reservoir. PPGs offer several advantages over in-situ gels, including shorter gelation times, greater resistance to formation water, reduced susceptibility

to gel deformation from shear stresses, and minimized changes in gel composition upon contact with formation water [4].

Efforts have been focused on developing stable and biodegradable hydrogels. Challenges such as material heterogeneity, purity of natural materials, weaker structural integrity compared to synthetic polymers, and limited thermal stability have historically hindered the widespread adoption of these hydrogels. However, advancements in engineered fabrication methods, along with their integration into traditional techniques, have largely mitigated these concerns [5].

Carboxymethyl cellulose (CMC) is a versatile natural polymer widely utilized in various industrial and food applications. Derived from cellulose, the most abundant natural polymer, CMC is an anionic, water-soluble polymer [6]. This article aims to delve into the applications of carboxymethyl cellulose (CMC) in enhanced oil recovery (EOR) processes, with a specific focus on its role in simultaneous conformance control. CMC is highly regarded for its multi-functionality, cost-effective synthesis, environmental compatibility, and unique surface properties, making it a valuable resource across diverse industries such as oil and gas, pharmaceuticals, and food products [7].

In the oil industry, CMC plays a pivotal role as an additive in drilling fluids, contributing to its widespread application on an operational level. Despite its extensive use in various applications, there is a limited documented research on its specific contributions to EOR operations within the oil and gas sector.

Therefore, this article delves into the use of CMC in formulating hydrogels tailored for EOR. The synthesis of hydrogels involved combining CMC with AM (acrylamide) and AMPS (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) copolymers to create a robust structural base.

Emphasizing the preformed particle gel (PPG) mechanism, the study evaluates the performance of the hydrogel in EOR applications, including its interaction with reservoir conditions, swelling behavior, structural integrity, thermal stability, and viscoelastic properties. Furthermore, the study explores the potential of CMC-based PPGs to alter wettability in carbonate cores and assesses their effectiveness in enhancing sweep efficiency compared to conventional polyacrylamide polymers through micromodel flooding tests.

### Materials and Methods

To prepare the hydrogel, carboxymethyl cellulose (CMC) with 95% purity was purchased from PDH. Acrylamide (AM) with 99% purity and solubility of 2.5 g in 10 mL was obtained from Merck, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) with 98% purity was sourced from Fisher. N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) with 97% purity was procured from Merck, and ammonium persulfate (APS) was acquired from Exir.

The structure of the preformed particle gel (PPG) was evaluated using FTIR, TGA, rheology, and swelling tests. Subsequently, the mechanism of wettability alteration by the PPG sample on a carbonate core was examined. Finally, the efficiency of PPG in enhanced oil recovery (EOR) was assessed using a glass micromodel.

### Results and Discussion

The FTIR test thoroughly identified the primary bonds of the components forming the PPG sample, confirming the formation of the hydrogel structure. The

synthesized PPG sample showed minimal weight loss at typical reservoir temperatures ranging from 60 °C to 120 °C, demonstrating adequate structural integrity for field operations in high-temperature reservoirs.

The glass micromodel was initially saturated with oil. To simulate reservoir production, 1 pore volume (PV) of brine was injected into the micromodel at a flow rate of 0.5 cc/h, resulting in an average oil recovery of 51%. Subsequently, 0.5 PV of two solutions – 0.5 wt.% polymer and CMC-based PPGs – were injected as the third stage, followed by 0.5 PV of brine flooding to complete the process. Brine flooding across all stages yielded a final recovery of 56%. The pore volume invasion occurred at approximately 1.1 PV, after which the oil production rate decreased significantly. The injected fluid followed defined paths to the micromodel outlet, leaving residual oil in untouched areas. The presence of the polymer broke this cycle by increasing fluid viscosity, accessing previously untapped channels and enhancing oil recovery to 71%. Furthermore, injecting 0.5 wt.% CMC-based PPG solution as the third stage yielded the best result with an 80% oil recovery. The synthesized PPG, with its high swelling and increased viscosity of the injected fluid, effectively reduced the mobility ratio. The PPG facilitated broader flow distribution within the micromodel, as shown in Figure 1, thereby improving sweep efficiency. Additionally, the hydrogel suspension altered surface wettability, further boosting production rates from each channel. Notably, the CMC-based PPG achieved these results with half the injection volume of the polymer.

The produced water fraction curve in Fig. 1 shows that after injecting 0.5 PV of brine, the oil production fraction declined sharply, with a significant portion of the output being water. However, the presence of PPGs substantially reduced the produced water fraction, underscoring the hydrogel's role in more evenly distributing injected flows.

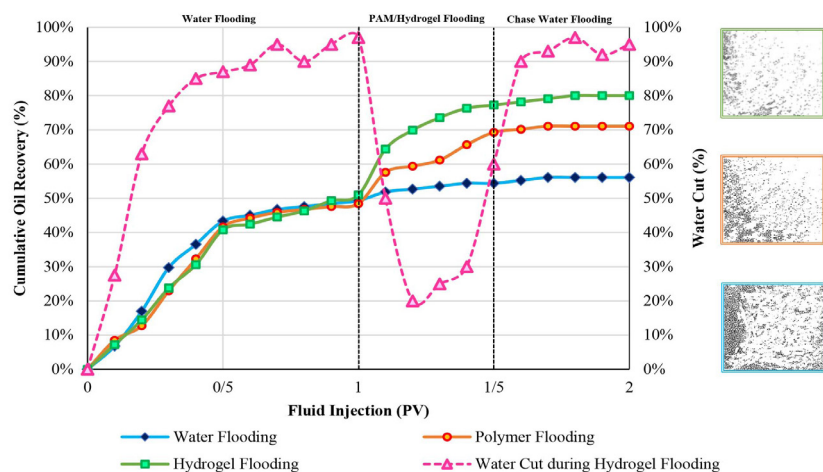


Fig. 1 Oil recovery from micromodel using different solutions.

## Conclusions

This research explores the use of carboxymethyl cellulose-based hydrogels in enhanced oil recovery (EOR) processes for carbonate reservoirs. First, FTIR analysis was used to confirm the correct synthesis of the hydrogel by examining chemical reactions. Thermal gravimetric analysis (TGA) showed that the hydrogels must maintain high thermal stability up to 120°C, with less than 5% weight loss due to trapped water within the hydrogel structure. Equilibrium swelling tests indicated that the hydrogels swelled 5 times in distilled water and 18 times in brine at room temperature, increasing to 15 and 60 times respectively at reservoir temperature. A strain sweep test at 90°C confirmed the hydrogel's structural integrity and its suitability for reservoir injection, as it exhibited linear viscoelastic behavior up to a strain of 70%, indicating the ability to recover structure after stress and deformation. At strains exceeding 230%, the hydrogel transitioned gradually from a pseudo-solid to a fluid phase. Furthermore, the study looked at the wettability alteration mechanism of the hydrogels on oil-wet carbonate cores. The contact angle of the core decreased from 115° to 67° upon contact with the hydrogel, indicating a shift toward a water-wet state. To evaluate the performance of carboxymethyl cellulose-based hydrogels in EOR, injections were carried out in a glass micromodel. Injecting 1 PV of brine resulted in an average secondary oil recovery of 51%. In the third production stage, injecting 0.5 PV of hydrogels led to a 15% increase in oil recovery compared to the second stage; similarly, injecting an equal amount of polyacrylamide resulted in a 24% increase. These results demonstrate the potential of the synthesized carboxymethyl cellulose-based hydrogel as a stable and economically viable polymer for field applications.

## References

1. Saghandali, F., Salehi, B. M., & Taghikhani, V. (2023). Hydrogel nanocomposite network elasticity parameters as a function of swelling ratio: From micro to macro flooding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125(1), 163-177. doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.025.
2. Thakuria, C., Al-Amri, M. S., Al-Saqri, K. A., Jaspers, H. F., Al-Hashmi, H., & Zuhaimi, K. (2013). Performance Review of Polymer Flooding in a Major Brown Oil Field of Sultanate of Oman. In *SPE Enhanced Oil Recovery Conference, All Days*. doi.org/10.2118/165262-MS.
3. Salehi, B.M., & Moghadam, A.M. (2023). Sustainable production of hydrogels. *Sustainable Hydrogels*, 23-46. doi.org/10.1016/b978-0-323-91753-7.00006-5.
4. Rafipour, M., Vafaie Sefti, M., HaghTalab, A., Razzaghi Kashani, M., & Salimi, F. (2013). Investigation of Rheological Properties and Performance of Polymeric Gel Systems (Based on Polyacrylamide) in High Temperature Reservoirs. *Journal of Petroleum Research*, 22(69), 3-16. doi.org/10.22078/pr.2013.95.
5. Karchoubi, F., Salehi, B.M., & Pahlevani, H. (2019). A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications. *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*. 3(3), 3-38.
6. Benchabane, A., & Bekkour, k. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid Polym Sci*, 286(10), 1173-1180. doi.org/10.1007/s00396-008-1882-2.
7. Tamsilian, Y., & Ramezani S.A. (2013). Comparison of Prepared Hydrogels based on Chitosan by Heating and Irradiation Methods and Investigation of their Effects on Rheological Properties of Drilling Mud. *Journal of Petroleum Research*, 21(68), 3-18. doi.org/10.22078/pr.2013.86.