

بررسی تأثیر ریخت نانوهیبرید سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره در پایداری امولسیون برای ازدیاد برداشت نفت

مهشید ارشادی^۱، مهشاد علائی^{۲*}، علی رضانی^۳، علیمراد رشیدی^۴ و سارا خسروانی^۵

- ۱- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، ایران
- ۲- استادیار شیمی معدنی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران
- ۳- استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، ایران
- ۴- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران
- ۵- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۱، بازنگری: دی ۱۳۹۱، پذیرش: بهمن ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش، هیبرید سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT-SiO₂) به دو روش سل-ژل و آب‌گرمایی برای تهیه امولسیون سنتز شد. فرآیند تشکیل هیبرید در حین سنتز نانوساختارهای SiO₂ انجام می‌شود. در روش سل-ژل، ریخت نانوساختارهای SiO₂ کروی و در روش آب‌گرمایی شش وجهی است و در نتیجه دو ریخت متفاوت از هیبرید MWCNT-SiO₂ به دست می‌آید. پایداری امولسیون تشکیل شده با استفاده از هر دو هیبرید مقایسه شد. پایداری امولسیون SiO₂ با ریخت کروی بیشتر از پایداری امولسیون SiO₂ با ریخت شش وجهی است. امولسیون تهیه شده حاوی آب، هیبرید MWCNT-SiO₂، سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید (SDBS)، ۲-پروپانول و n-هگزان است. شناسایی نانو مواد سنتز شده به وسیله پراش پرتو X (XRD)، اندازه‌گیری مساحت سطح به روش BET و FE SEM انجام شد. با توجه به نتایج آزمایش‌های زاویه تماس و کشش بین سطحی انجام شده در مورد نانوسیال تهیه شده از هیبرید سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (سنتز شده به روش سل-ژل که امولسیون پایدارتری ایجاد می‌کند)، افزایش خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن با استفاده از نانوسیال تهیه شده، بیانگر مناسب بودن کیفیت فرآورده برای استفاده در ازدیاد برداشت از مخازن نفت است.

واژه‌های کلیدی: هیبرید MWCNT-SiO₂، امولسیون، نانولوله‌های کربنی چند دیواره، ازدیاد برداشت مخازن نفتی

مقدمه

امکان‌پذیر نیست، به همین علت روش‌های گوناگون ازدیاد برداشت مخازن نفت EOR^۱ برای بازیافت نفت باقی‌مانده در مخازن پیشنهاد می‌شود. از میان این روش‌ها، ازدیاد برداشت با مواد شیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارد [۱]. فناوری نانو این ظرفیت و

ازدیاد برداشت مخازن نفت یک مسئله‌ی جهانی است. در حال حاضر، کشف و استخراج منابع فسیلی بسیار هزینه‌بر است [۱]. استخراج کامل نفت به صورت تک مرحله‌ای از مخازن نفت

1. Enhanced oil recovery (EOR)

شیشه تجارتي به عنوان منبع سیلیس مورد استفاده قرار گرفت. نانولوله‌های کربنی چند دیواره از پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI) دریافت شد.

دستگاه

ریخت نمونه‌های هیبرید به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) با استفاده از میکروسکوپ XL30 فیلیپس هلند به دست آمد. الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌ها در جو اتمسفریک با استفاده از پرتو تک‌فام (Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) با دستگاه فرآورده شرکت فیلیپس هلند با سرعت اسکن ۲ درجه بر دقیقه از ۲۰ درجه تا ۸۰ درجه تهیه شد.

روش کار

باز نمودن سر نانولوله‌های کربنی چند دیواره

نانولوله‌های کربنی چند دیواره که با روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی^۶ سنتز شده است، از پژوهشگاه صنعت نفت دریافت شد. برای تهیه هیبرید MWCNT-SiO₂ لازم است سر نانولوله‌ها باز شود. بنابراین، حدود ۲ تا ۵ گرم از نانولوله‌های کربنی چند دیواره به محلولی از نیتریک اسید ۱۲/۵ مولار افزوده و به مدت ۱۶ تا ۱۸ ساعت بازروانی شد. بعد از صاف کردن، با آب مقطر خنثی شده و در آن خشک شد.

سنتز نانوذره‌های سیلیسیم اکسید با روش سل-ژل

۱۰ میلی‌لیتر سدیم سیلیکات رقیق شده به ۲۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۵٪ افزوده شد. دور همزن ۲۵۰ دور در دقیقه و دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. بعد از افزوده شدن آخرین قطره، رسوب ژل ماندنی تشکیل شد. سپس ژل تشکیل شده صاف می‌شود و در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. پس از آن تحت شرایط اتمسفریک در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شد [۱۳]. خلاصه‌ی مراحل کار در شکل ۱ ارایه شده است.

پتانسیل را دارد که تغییرات متحول‌کننده‌ای در حوزه‌های متفاوت نفت و گاز نظیر اکتشاف، حفاری، ازدیاد برداشت و پالایش و پخش به وجود آورد. به این منظور قابلیت نانوذره‌های سیلیسیم اکسید، برای تغییر خاصیت ترشوندگی^۱ سنگ مخزن و کاهش کشش سطحی^۲ بین نفت خام و آب شور جهت کاربرد در ازدیاد برداشت مخازن نفت توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است [۲]. بیش از یک قرن از شناخت امولسیون‌های پایدار شده توسط ذرات جامد می‌گذرد و این دسته از امولسیون‌ها به نام کاشف آن‌ها S. Pickering نام‌گذاری شده‌اند [۳]. براساس این که ذرات جامد آب دوست‌تر یا آب گریزتر باشند به ترتیب تمایل به تشکیل امولسیون‌های روغن در آب و آب در روغن دارند [۴ و ۵]. اندازه ذره‌ها [۶]، غلظت ذره‌ها [۷]، نسبت روغن/ آب [۸ و ۹]، pH [۱۰]، غلظت نمک [۱۱] و نوع حلال [۱۲] همگی نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های امولسیون به دست آمده با استفاده از ذرات جامد دارند [۳ و ۱۷].

در این مقاله هیبرید نانوساختارهای MWCNT-SiO₂ با درصد‌های متفاوت و دو روش سل-ژل و آب‌گرمایی ساخته شد. با استفاده از روش سل-ژل، ساختار کروی و با استفاده از روش آب‌گرمایی ساختار شش وجهی به دست می‌آید. پایداری امولسیون‌های تهیه شده با استفاده از نانوهیبریدهای تهیه شده مقایسه شد. نتیجه‌های آزمایش کشش بین سطحی و زاویه تماس نمونه هیبرید سنتز شده به روش سل-ژل نشان داد که نانوسیال تهیه شده با این نمونه می‌تواند در ازدیاد برداشت مخازن نفتی مورد استفاده قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، نیتریک اسید (۶۵٪)، ستیل تری متیل آمونیم بروماید^۳ (CTAB)، سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید (SDBS)^۴، تریتون ۱۰۰-x^۵، ۲- پروپانول و n- هگزان که از شرکت Merck خریداری شد. سدیم سیلیکات به صورت آب

1. Wettability

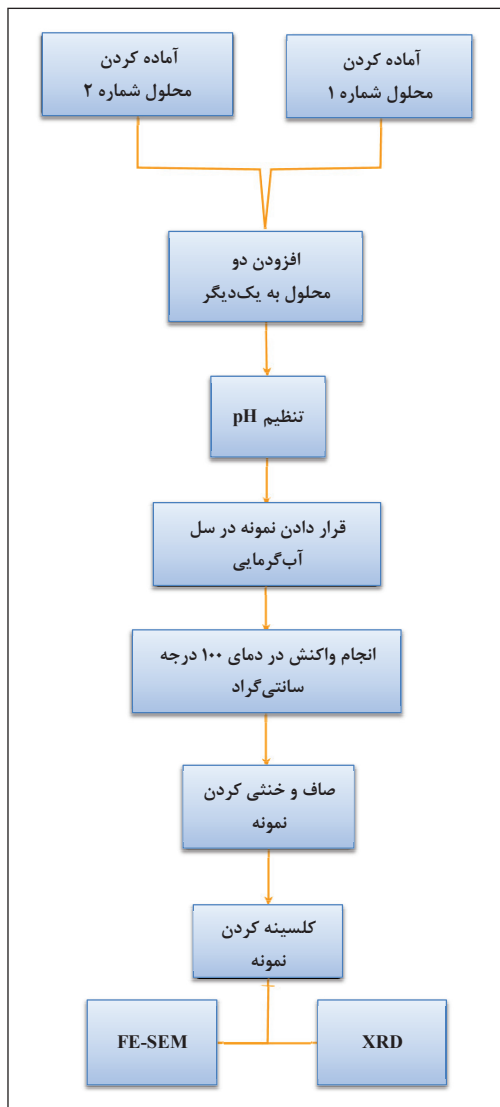
2. Interfacial tension (IFT)

3. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

4. Sodium Dodecyl Benzene Sulfonic acid

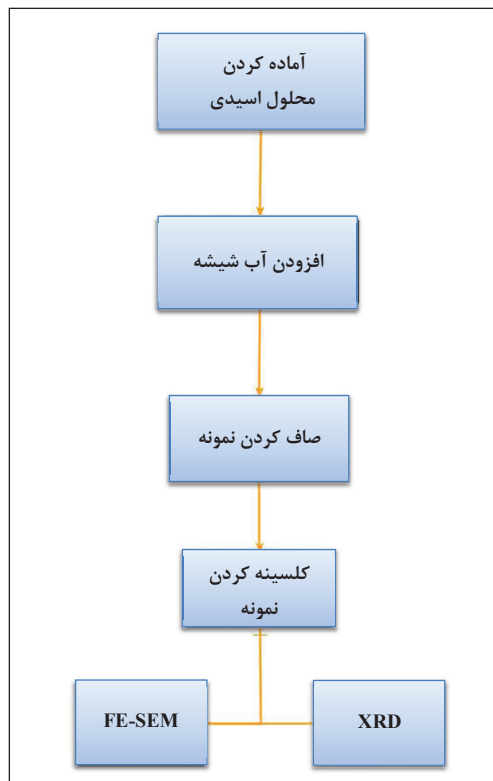
5. Triton X-100

6. Chemical Vapor Deposition (CVD)



شکل ۲ مراحل سنتز نانوساختار سیلیسیم اکسید به روش آب گرمایی

تهیه هیبرید سیلیسیم اکسید و نانولوله های کربنی چند دیواره با توجه به درصد مورد نظر (۱۰، ۵۰ و ۷۰ درصد)، مقدار مناسبی از نانولوله های کربنی چند دیواره در حین سنتز نانوساختار سیلیسیم اکسید افزوده شد. به این منظور، در روش سل-ژل، افزایش نانولوله های کربنی بعد از افزودن HCl و در روش آب گرمایی، بعد از تنظیم pH انجام می شود. کلسینه کردن نمونه های هیبرید، تحت جو آرگون انجام می شود.



شکل ۱ مراحل سنتز نانوذره های سیلیسیم اکسید به روش سل-ژل

سنتز مزوپور (MCM-41) با روش آب گرمایی

نخست ۹٫۹ گرم محلول سدیم سیلیکات در ۳۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده به طور کامل حل شده و به محلول حاوی ۷٫۴۸ گرم CTAB و ۸۰ میلی لیتر آب افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. سپس pH محلول با استفاده از سولفوریک اسید ۲ مولار روی ۱۰ تنظیم شد و پس از نیم ساعت هم خوردن، مجدداً تنظیم pH روی ۱۰ انجام شد. نمونه به داخل سل فولادی آب گرمایی با جداره داخلی تفلون منتقل شده و به مدت ۲ روز در دمای ۱۰۰ °C همزده شد. رسوب سفید رنگ به دست آمده با استفاده از آب یون زدایی شده گرم خنثی و در دمای ۶۰ °C خشک شد. در نهایت نمونه در دمای ۵۴۰ °C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. بعد از اتمام این مراحل MCM-41 با مساحت سطح ۱۰۲۹ متر مربع بر گرم آماده شد [۱۴]. خلاصه ی مراحل کار در شکل ۲ ارایه شده است.

آماده‌سازی امولسیون

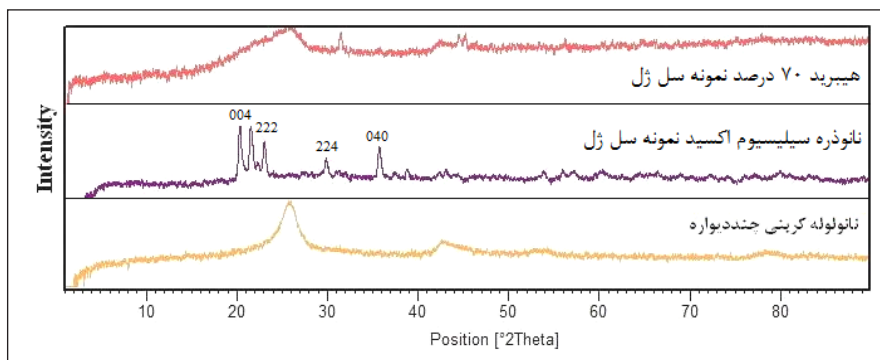
مقدار کمی از هیبرید MWCNT-SiO₂ را با مقدار مناسب از سورفکتانت (هیبرید / سورفکتانت = ۳/۱) به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شده و نمونه در حمام فرا صوت قرار داده شد. برای این منظور از سه نوع سورفکتانت متفاوت شامل خنثی (تریتون ۱۰۰-X)، کاتیونی (ستیل تری متیل آمونیم بروماید) و آنیونی (سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید) استفاده شد. با توجه به بررسی پایداری امولسیون‌های تهیه شده، مشخص شد که بهترین سورفکتانت SDBS است. امولسیون ۵ درصد روغن در آب با افزودن n-هگزان به عنوان فاز آلی و ۲-پروپانول به عنوان تثبیت کننده پایداری امولسیون تهیه شد. شایان ذکر است، ملاک مقایسه پایداری امولسیون‌های تهیه شده، دو فاز نشدن و حفظ یکنواختی امولسیون در دمای اتاق به مدت حداقل ۳ هفته بوده است.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش هیبریدهای ۱۰، ۵۰ و ۷۰ درصد از نانوذره‌های سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چنددیواره به روش سل-ژل و آب‌گرمایی سنتز شد. هیبرید ۷۰ درصد در هر دو روش پایداری قابل توجهی نسبت به هیبریدهای ۵۰ و ۱۰ درصد داشت. هیبرید ۷۰ درصد تهیه شده با روش سل-ژل بسیار پایدارتر از هیبرید ۷۰ درصد تهیه شده با روش آب‌گرمایی بود. شکل ۳ الگوی پراش پرتو X نمونه هیبرید ۷۰٪ تهیه شده با

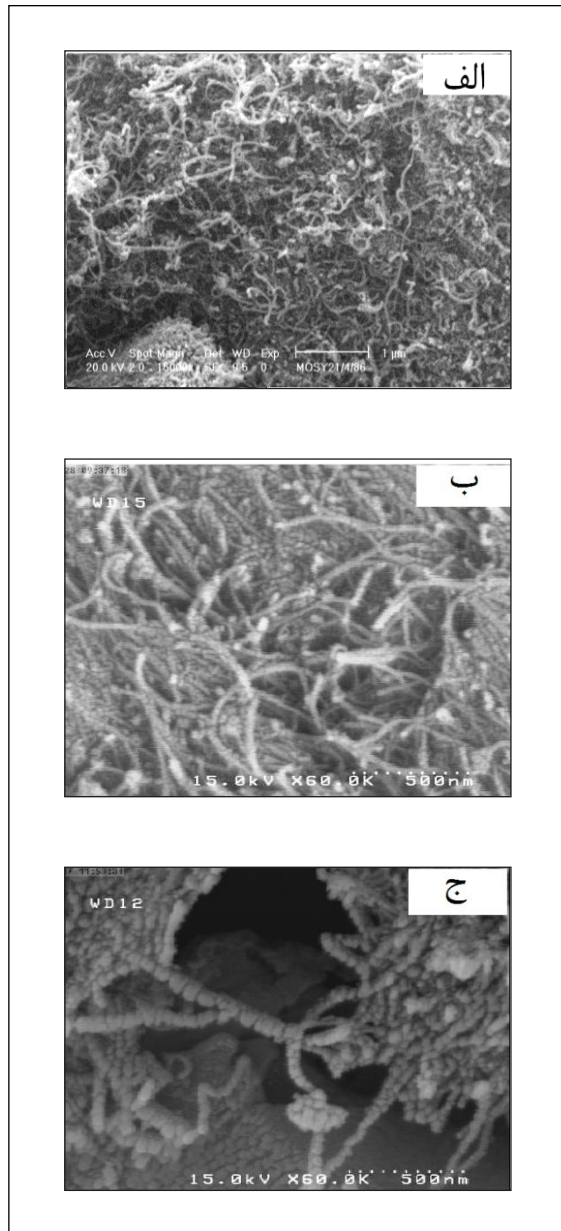
سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چنددیواره به روش سل-ژل را نشان می‌دهد، با توجه به شکل ۳، در الگوی پراش پرتو X هیبرید ۷۰٪ پیک‌های مربوط به نانولوله‌های کربنی چنددیواره و نانوذره‌های سیلیسیم اکسید قابل مشاهده است که این مسئله نشان‌دهنده حضور هر دو ماده در ساختار هیبرید به دست آمده است. شکل ۴، الگوی پراش پرتو X نمونه هیبرید ۷۰٪ درصد تهیه شده با سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چنددیواره به روش آب‌گرمایی را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X این دو نمونه، مشخص است که با وجود تشکیل هیبرید، ساختار شش وجهی همچنان برقرار مانده است، زیرا در نواحی مورد انتظار، پیک‌های شاخص و بلندی در الگوی پراش پرتو X نمونه هیبرید مشاهده می‌شود. بر اساس کارت استاندارد (JCPDS, No.42-1401) ساختار سیلیسیم اکسید تهیه شده با روش سل-ژل، ارتورومبیک است. ساختار سیلیسیم اکسید تهیه شده با روش آب‌گرمایی براساس الگوی پراش پرتو X زاویه پایین^۱ و براساس کارت استاندارد (JCPDS, No.46-1045) شش وجهی است.

شکل ۵ تصویرهای FE-SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره دریافت شده از پژوهشگاه صنعت نفت (الف) و هیبریدهای ۷۰ درصد (MWCNT-SiO₂) تهیه شده به روش سل-ژل (ب) و تهیه شده به روش آب‌گرمایی (ج) را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه هیبرید تهیه شده، توزیع مناسبی از نانو ساختار سیلیس بر روی نانولوله‌های کربنی دیده می‌شود.



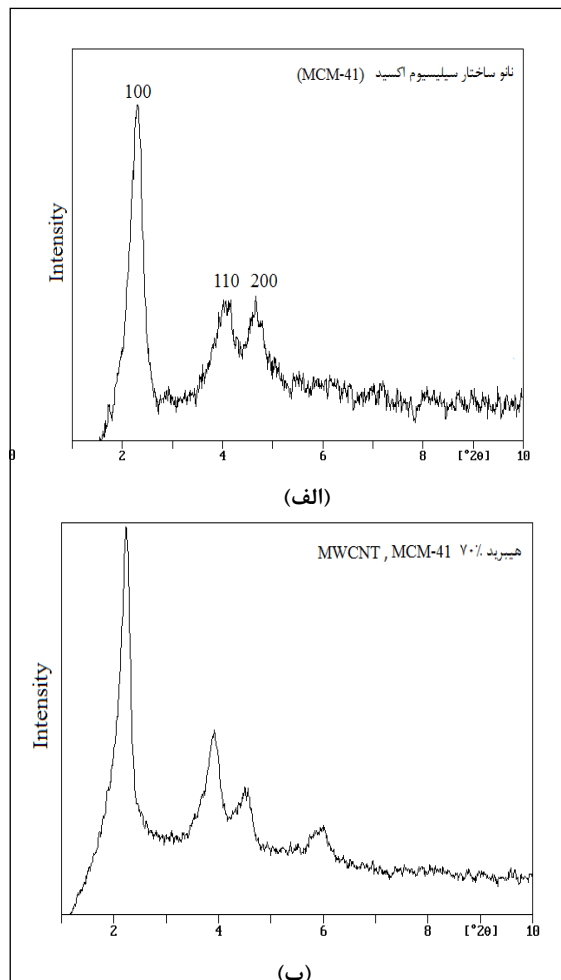
شکل ۳ الگوی پراش پرتو X نانولوله‌ی کربنی چند دیواره، نانوذره سیلیسیم اکسید تهیه شده به روش سل-ژل، نمونه هیبرید ۷۰٪ سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره تهیه شده به روش سل-ژل

مواد موجود در محلول از قبیل آب، سورفکتانت، الکل و هگزان در داخل ساختار لوله‌ای باعث سنگینی بیشتر آن نسبت به ساختار کروی شده و در نتیجه امولسیون به دست آمده ناپایدارتر شده است.



شکل ۵ (الف) تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره دریافت شده از پژوهشگاه صنعت نفت، (ب) تصویر FE-SEM هیبرید ۷۰ درصد نمونه تهیه شده با روش سل-ژل و (ج) تصویر FE-SEM هیبرید ۷۰ درصد نمونه تهیه شده با روش آب‌گرمایی

شکل ۶ تفاوت مساحت سطح دو نمونه را که به روش BET به دست آمده است، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مساحت سطح نمونه هیبرید تهیه شده به روش آب‌گرمایی بسیار بیشتر از مساحت سطح نمونه تهیه شده به روش سل-ژل است ولی پایداری امولسیون تهیه شده با استفاده از هیبرید به دست آمده با روش سل-ژل بسیار بیشتر از نمونه هیبرید سنتز شده به روش آب‌گرمایی است. این مسأله می‌تواند مربوط به تفاوت ریخت‌شناسی نانوساختار سیلیس در دو نمونه مورد نظر باشد. در روش سل-ژل، ساختار کروی و در روش آب‌گرمایی، ساختار لوله‌ای با مقطع شش وجهی به دست می‌آید. احتمالاً حبس شدن



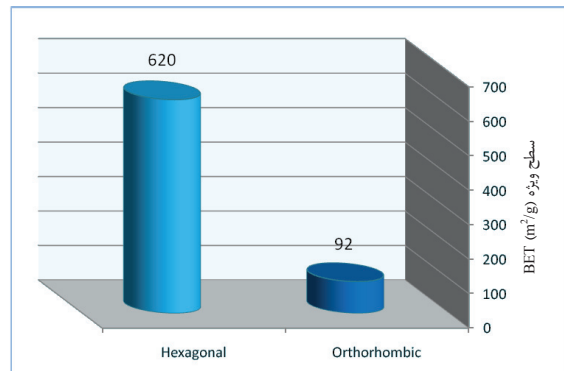
شکل ۴ (الف) الگوی پراش پرتو X نانوساختار سیلیسیم اکسید به روش آب‌گرمایی و (ب) نمونه هیبرید ۷۰٪ MWCNT, MCM-41 به روش آب‌گرمایی

مکانیسم تشکیل نانو ساختار سیلیسیم اکسید به روش آب گرمایی (MCM-41)

در مرحله اول، یک میله میسلی حول میسل سورفکتانت تشکیل می‌شود و در مرحله دوم، آرایش شش ضلعی این میله‌ها به دست می‌آید و به دنبال آن ماده معدنی (سیلیکات) حول ساختار شش ضلعی ایجاد شده آرایش می‌یابند.

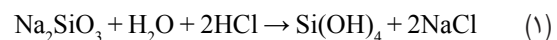
میسلهای آلی استوانه‌ای شکل که به صورت اتفاقی جهت یابی کرده‌اند با گونه سیلیکاتی برهم کنش می‌کنند تا دو یا سه تک لایه سیلیکاتی در اطراف سطح خارجی میسل‌ها تشکیل شود. سپس این گونه‌های کامپوزیتی به صورت خود به خود MCM-41 را می‌سازند. زمان‌های سنتزی طولانی‌تر و یا دماهای بالاتر مقدار سیلانول‌های متراکم را افزایش می‌دهد و در نتیجه منجر به تشکیل مواد پایدارتر می‌شود. تشکیل ترکیبات مزوپور به مواد اولیه، pH و دما بستگی دارد. مرحله‌ی نهایی فرآیند، تجمع گونه‌های معدنی است که منجر به تشکیل ساختار می‌شود (شکل ۷) [۱۵]. به دلیل پایدار بودن نمونه هیبرید به دست آمده به روش سل-ژل، آزمایش تعیین کشش سطحی این نمونه انجام شد. آزمایش کشش سطحی نمونه شاهد (آب مقطر) ۷۱ mN/m و نمونه سل-ژل ۳۰ mN/m تعیین شد (آزمایش ۳ بار تکرار شد). تفاوت نتیجه‌ها در شکل ۸ مشهود است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه هیبرید تهیه شده با روش سل-ژل نسبت به نمونه شاهد توانسته است کشش سطحی را به مقدار چشمگیری کاهش دهد. بنابراین، نمونه هیبرید سنتز شده می‌تواند برای تهیه امولسیون‌هایی که در صنعت نفت جهت ازدیاد برداشت استفاده می‌شوند، به کار رود. شکل ۵ نمایی از دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی را نشان می‌دهد.

شکل ۹، تصویر TEM نمونه هیبرید ۷۰٪ تهیه شده (نمونه بهینه) و نمونه سنتز شده توسط رسکو و همکارانش [۱۶] را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر سمت چپ مشاهده می‌شود در نمونه هیبرید سنتز شده (نمونه بهینه)، نانوذره‌های سیلیسیم اکسید در داخل، روی سطح و در انتهای نانولوله کربنی، قرار گرفته‌اند،

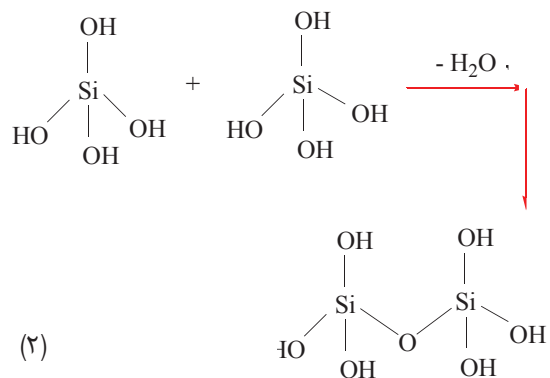


شکل ۶ مقایسه مساحت سطح دو نمونه هیبرید ۷۰٪ تهیه شده به روش BET

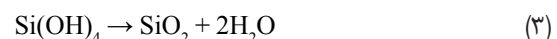
مکانیسم تشکیل نانوذره سیلیسیم اکسید به روش سل-ژل مرحله اول تشکیل نانوذره‌های سیلیسیم اکسید این است که در اثر آب کافت سدیم سیلیکات با محلول هیدروکلریک اسید، براساس واکنش (۱) سیلیسیک اسید ایجاد می‌شود:

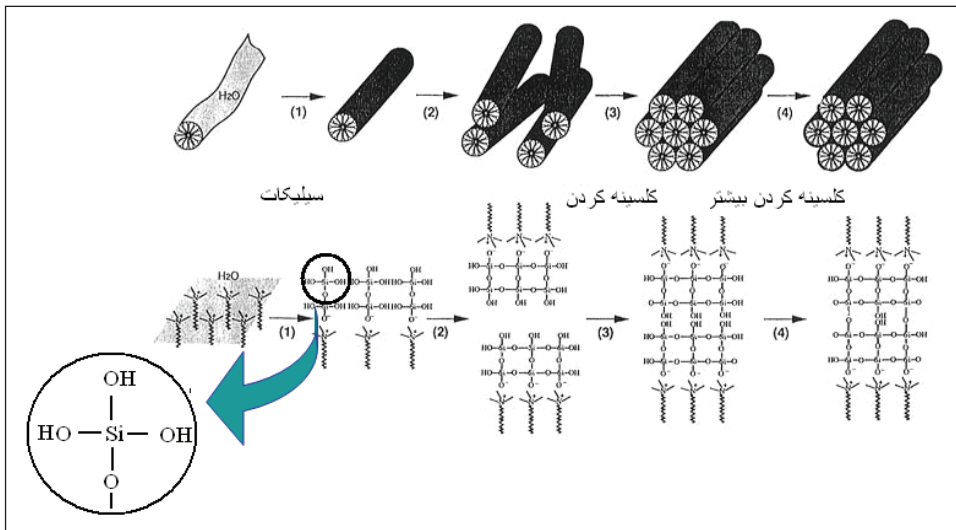


سیلیسیک اسید با حذف آب شروع به پلیمریزه شدن می‌کند (واکنش ۲). پلیمر با حذف آب به رشد خود ادامه می‌دهد و کره‌های پلیمری که ذره‌های سیلیکا هستند تشکیل می‌شود، ذره‌های اولیه برای تشکیل سیلیکاژل (هیدروژل) از طریق گروه‌های سیلانول (SiOH) به هم متصل می‌شوند.

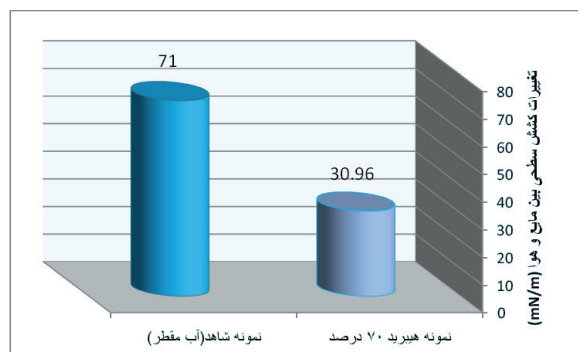


در نهایت $\text{Si}(\text{OH})_4$ با حذف آب سریعاً به SiO_2 تبدیل می‌شود (واکنش ۳) [۱۳].

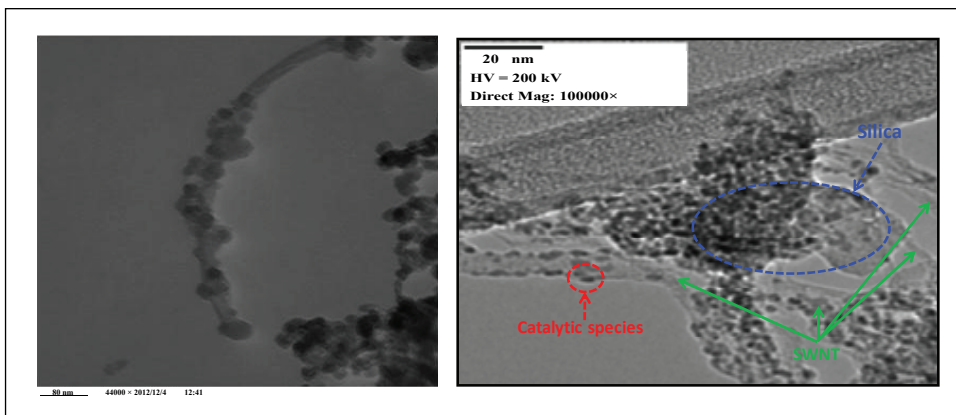




شکل ۷ مکانیسم تشکیل MCM-41 [۱۵]

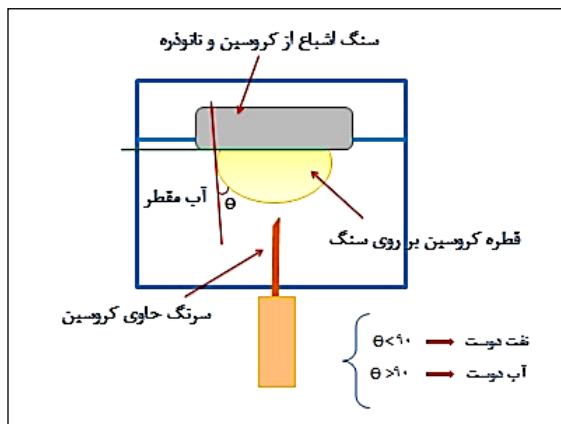


شکل ۸ مقایسه کشش سطحی نمونه هیبرید ۷۰٪ تهیه شده به روش سل-ژل و نمونه شاهد (آب مقطر)



شکل ۹ تصویر سمت چپ TEM نمونه هیبرید ۷۰٪ تهیه شده، تصویر سمت راست TEM نمونه رسکو و همکارانش [۱۶]

پس اگر زاویه تماس بین نفت با سنگ در محیط آب اندازه‌گیری شود، هرچه زاویه تماس از ۹۰ درجه کمتر باشد، نمونه آبدوست‌تر و هرچه زاویه تماس از ۹۰ درجه بیشتر باشد، نمونه نفت‌دوست‌تر است. اگر زاویه تماس بین آب با سنگ در محیط نفت اندازه‌گیری شود، هرچه زاویه تماس از ۹۰ درجه بیشتر باشد، نمونه آبدوست‌تر و هرچه زاویه تماس از ۹۰ درجه کمتر باشد، نمونه نفت‌دوست‌تر است. پس در این‌جا اگر θ بزرگ‌تر از ۹۰ درجه باشد، آبدوست و اگر کوچک‌تر از ۹۰ درجه باشد، نفت‌دوست است (شکل ۱۰). آزمایش زاویه تماس بر روی دو نوع سنگ یعنی سنگ آهک (کربناته) و سنگ ماسه‌ای انجام شد. بعد از طی سه روز و برداشتن مغزه‌ها مشاهده شد که روی سطح مغزه را لایه‌ای از نانوذره فرا گرفته است.



شکل ۱۰ تصویر شماتیک اندازه‌گیری زاویه تماس

برای انجام آزمایش زاویه تماس و بررسی تأثیر نانوذرات بر روی تغییر ترشوندگی سنگ در انستیتوی نفت دانشگاه تهران، ابتدا زاویه تماس سنگ‌های اشباع شده با کروسین با آب مقطر سنجیده و به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود مقدار زاویه تماس قطره آب بر روی سنگ ماسه‌ای در دستگاه سنجش زاویه تماس ۱۱۵ درجه به‌دست آمده است. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود مقدار زاویه تماس قطره آب بر روی سنگ کربناته در دستگاه

در صورتی که تصویر راست، نمونه ساخته شده توسط رسسکو^۱ و همکاران را نشان می‌دهد که نانوذره‌های سیلیسیم اکسید فقط بر روی نانولوله کربنی قرار گرفته‌اند.

نتیجه‌های آزمون کشش بین سطحی

برای انجام آزمایش‌های مربوط به مغزه نفتی، سنگ‌ها باید از نفت مدل و نانوذره اشباع شوند. به دلیل پایداری بسیار خوب سیال نمونه سل-ژل از این نمونه آزمایش کشش بین سطحی در انستیتوی نفت دانشگاه تهران گرفته شد. نمونه بدون استفاده از سورفکتانت در آب پراکنده شد. برای بررسی این‌که نانوهیبرید تا چه اندازه می‌تواند کشش بین سطحی آب و کروسین را کاهش دهد، به عنوان نمونه شاهد، کشش بین سطحی آب و کروسین اندازه‌گیری شد. اطلاعات لازم از عکس، گرفته شده و همراه با چگالی سیال‌ها به نرم افزار داده می‌شود. مقدار کشش بین سطحی آب مقطر و کروسین 53.9 mN/m (0.0539 N/m) تعیین شد. کشش بین سطحی این نمونه با کروسین 53.6 mN/m (0.0536 N/m) است. با مقایسه این عدد با مقدار نمونه شاهد، نتیجه می‌شود که نمونه کشش بین سطحی را کاهش داده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، نمونه هیبرید سنتز شده به روش سل-ژل می‌تواند کشش بین سطحی را بدون افزودن سورفکتانت و هر نوع پایدارکننده کاهش دهد.

نتیجه آزمایش زاویه تماس

اگر زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه باشد، سطح سنگ آبدوست است و اگر زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه باشد، سطح سنگ نفت‌دوست است و این برای زمانی است که قطره آب در تماس با سنگ باشد و زاویه تماس آن را با روغن در نظر بگیریم. در این آزمایش، زاویه تماس برعکس آن‌چه که توضیح داده شد محاسبه می‌شود زیرا در اینجا نفت مدل در تماس با سنگ بوده (سنگ از نفت مدل اشباع شده) و سنگ اشباع شده از کروسین (نفت مدل) و نانوذره در آب مقطر قرار گرفته و زاویه تماس آن بررسی می‌شود.

1. Daniel Resasco

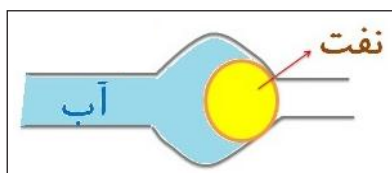
سنجش زاویه تماس ۸۲ درجه به دست آمده است. برای اشباع کردن سنگ‌ها از سیالی استفاده شد که حاوی ۰٫۲ درصد وزنی نانو هیبرید بود. همان‌طور که توضیح داده شد، در اینجا افزایش زاویه تماس به معنی افزایش آب‌دوستی سنگ است. مقدار زاویه تماس قطره کروسیل روی سنگ ماسه‌ای اشباع شده با نمونه سل-ژل ۱۱۹ درجه به دست آمده است. نمونه سل-ژل در مورد سنگ ماسه‌ای، زاویه تماس را تا حدود ۴ درجه افزایش داده است و باعث آب‌دوستی سنگ شده است (شکل ۱۳).

مقدار زاویه تماس قطره کروسیل روی سنگ کربناته اشباع شده با نمونه سل-ژل ۱۳۵ به دست آمده است. سیال تهیه شده در مورد سنگ کربناته، زاویه تماس را حدود ۵۳ درجه افزایش داده است که نشان دهنده افزایش آب‌دوستی سنگ کربناته است (شکل ۱۴). در جدول ۱ زاویه تماس سنگ‌ها آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه سل-ژل قابلیت خوبی را برای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از خود نشان داده است.

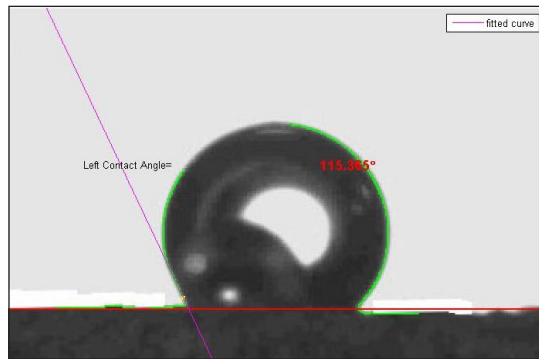
به دلیل تفاوت فشار دو سر محیط متخلخل سنگ مخزن که در اثر تفاوت در کشش بین سطحی آب و نفت موجود در سنگ به وجود می‌آید، نفت در محیط متخلخل سنگ نمی‌تواند حرکت کند و به دام می‌افتد. به همین دلیل، کشش بین سطحی را کاهش می‌دهند تا این تفاوت فشار کمتر شده و نفت بتواند از این محیط خارج شود (شکل ۱۵).

جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون زاویه تماس (θ)

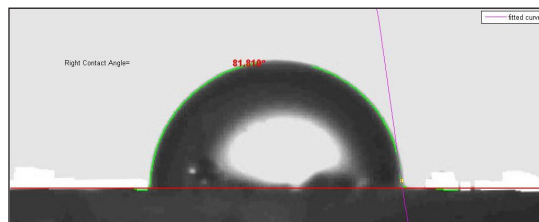
مقدار افزایش نسبت به شاهد	θ (درجه)	نمونه	زاویه تماس نمونه شاهد
---	۱۱۵	سنگ ماسه‌ای اشباع شده از کروسیل	۱۱۵
---	۸۲	سنگ کربناته اشباع شده از کروسیل	۸۲
۴ درجه	۱۱۹	سنگ ماسه‌ای	۱۱۵
۵۳ درجه	۱۳۵	سنگ کربناته	۸۲



شکل ۱۵ تصویر شماتیک از نفت به دام افتاده در سنگ



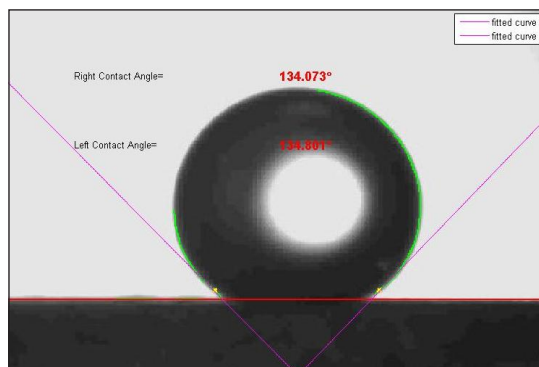
شکل ۱۱ تصویر زاویه تماس قطره آب روی سنگ ماسه‌ای در دستگاه سنجش زاویه تماس



شکل ۱۲ تصویر زاویه تماس قطره آب روی سنگ کربناته دستگاه سنجش زاویه تماس

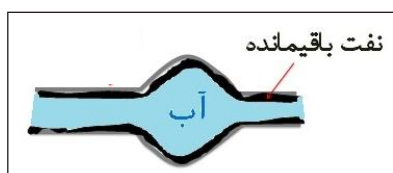


شکل ۱۳ تصویر زاویه تماس قطره کروسیل روی سنگ ماسه‌ای اشباع شده با نمونه سل-ژل در دستگاه

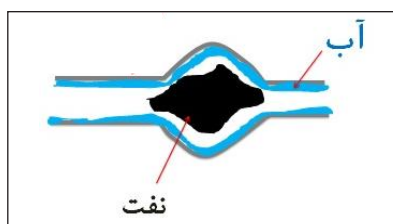


شکل ۱۴ تصویر زاویه تماس قطره کروسیل روی سنگ کربناته اشباع شده با نمونه سل-ژل در دستگاه سنجش زاویه تماس

۷۰٪ روش آب گرمایی است. با عنایت به نتیجه‌های آزمایش‌های زاویه تماس و کشش سطحی انجام شده در انستیتوی نفت دانشگاه تهران و توانایی نانوسیال تهیه شده با استفاده از هیبرید نانوساختار سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره به روش سل-ژل در افزایش خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن، نتیجه گرفته می‌شود که نانوهیبرید تهیه شده می‌تواند برای ازدیاد برداشت مخازن نفت استفاده شود.



شکل ۱۶ سامانه نفت-تر



شکل ۱۷ سامانه آب-تر

پس از برداشت از مخازن، نفت باقی‌مانده به صورت لایه‌ای نازک به سطح سنگ می‌چسبد و آن را تر می‌کند (سامانه نفت-تر) و آب از بین این فیلم تشکیل شده عبور می‌کند و بعد از آن به جای نفت، آب برداشت می‌شود (شکل ۱۶). بنابراین، برای این که این نفت باقی‌مانده از سطح سنگ جدا شود، باید ترشوندگی سنگ را از نفت-تر به آب-تر تغییر داد که در این حالت نفت از بین فیلم آبی عبور کرده و برداشت نفت باقی‌مانده ممکن می‌شود (شکل ۱۷). بنابر دلیل‌های اشاره شده، در روش‌های ازدیاد برداشت تلاش در جهت کاهش کشش سطحی و تغییر ترشوندگی سنگ از نفت-تر به آب-تر است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، هیبرید نانوساختار سیلیسیم اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره به دو روش سل-ژل و آب گرمایی سنتز شد. با استفاده از هر دو نمونه، امولسیون تهیه و پایداری امولسیون به دست آمده بررسی شد. امولسیون تهیه شده حاوی آب مقطر، سورفکتانت، ۲- پروپانول و n- هگزان است. نتایج نشان می‌دهد که پایداری امولسیون تهیه شده با هیبرید ۷۰٪ سنتز شده به روش سل-ژل بسیار بهتر از امولسیون تهیه شده با هیبرید

مراجع

- [1] Zhichu, B.; Wensheng, L.; Liyun, Q.; Applied Surface Science, 221, 25-31, 2004.
- [2] Le, N.; Pham, D.K.; Le, K.H.; Nguyen, P.T.; Nanoscience and Nanotechnology, 2, 035013-035019, 2011.
- [3] Shen, M.; Resasco, D, E.; Langmuir, 25(18), 10843-10851, 2009.
- [4] Binks, B.P.; Rodrigues, J.A.; J. A. Angew. Chem., Int. Ed, 44, 441-444, 2005.
- [5] Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; J. Curr. Opin. Colloid Interface Sci, 13, 217-227, 2008.
- [6] Binks, B.P.; Lumsdon, S.O.; Langmuir, 17, 4540-4547, 2001.
- [7] Binks, B.P.; Philip, J.; Rodrigues, J.A.; Langmuir, 21, 3296-3302, 2005.
- [8] Binks, B.P.; Whitby, C.P.; Langmuir, 20, 1130-1137, 2004.
- [9] Binks, B.P.; Lumsdon, S.O.; Langmuir, 16, 2539-2547, 2000.
- [10] Midmore, B.R.; J. Colloid Surf. A., 132, 257-265, 1998.
- [11] Whitby, C.P.; Fornasiero, D.; Ralston, J.; J. Colloid Interface Sci., 329, 173-181, 2009.
- [12] Binks, B.P.; Lumsdon, S.O.; J. Phys. Chem. Chem. Phys, 2, 2959-2967, 2000.

- [13]Zawrah, M.F.; El-kheshen, A.A.; Abd-el-aal, H.; J. Ovonic Research; 5, 129-133, 2009.
- [14]Hong-Ping, L.; Soofin, Ch.; Chung-Yuan, M.; J. Chem. Mater,10 , 581-589, 1998.
- [15]Corma, A.; Catalysis Chem. Rev, 97, 2373-2419, 1997.
- [16]Villamizar, L.; Lohateeraparp, P.; Harwell, J.; Resasco, D.E.; Shiau, B. paper SPE(129901) Improved Oil Recovery Symposium .Okla-homa, U.S.A., April 2010.
- [17]Karimi, A.; Fakhroueian, Z.; Bahramian, A.R.; Pour Khiabani, N.; Babae Darabad, J.; Azin, R.; Arya, S.; Energy Fuels, 26, 1028–1036, 2012.

Effect of MWCNT–SiO₂ Nanohybride Morphology in Emulsion Stability for Enhanced Oil Recovery (EOR)

M. Ershadi¹, M. Alaei^{2,*}, A. Ramazani³, A.M. Rashidi⁴ and S. Khosravani⁵

1. MSc in Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Catalysis and Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
3. Prof. Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran
4. Associate Prof. of Chemical Engineering, Catalysis and Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
5. MSc in Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Received: October 2012, Revised: December 2012, Accepted: January 2013

Abstract: In this study, MWCNT-SiO₂ nanohybrides were prepared with sol-gel and hydrothermal methods. Hybride formation was occurred in situ of SiO₂ nanostructures synthesis. Spherical and hexagonal morphologies can be obtained for SiO₂ nanostructures with sol-gel and hydrothermal methods, respectively. Both of the as-prepared nanohybrides were used for emulsion preparation. These emulsions consists of water, MWCNT-SiO₂ nanohybrid, Sodium dodecyl benzene sulfonic acid (SDBS), and 2-propanol and n-hexane. The samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), surface area measurement by BET method, and field emission scanning electron microscopy FE-SEM. According to the contact angle and interfacial tension experimental results of MWCNT-SiO₂ nanohybrides nanofluid that were prepared with sol-gel method, the product will be suitable for enhanced oil recovery because of increasing the reservoir stone wettability.

Keywords: MWCNT-SiO₂ nanohybrid, Emulsion, Multi-walled carbon nanotubes, Enhanced oil recovery (EOR).