

مدل سازی زمان بندش هیدروژل پلی اکریل آمید سولفونه / استات کروم (III) بر پایه غربالگری پارامترهای موثر

عاصفه موسوی مقدم^۱، محسن وفایی سفتی^{۱*}، مهسا باغبان صالحی^۱، حسن نادری^۲ و احمد دادوند کوهی^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>واژگان کلیدی: ژل پلیمر، مدلسازی، زمان بندش ژل، روش فاکتوریل جزئی، پارامتر اصلی، اثر متقابل بین پارامترها.</p>	<p>امروزه استفاده از سامانه های ژل های پلیمری برای جلوگیری از تولید آب اضافی از چاه های تولیدی نفت، به طور گسترده ای در جهان به کار گرفته می شود. کارآمدی این مواد در محیط متخلخل در گرو پارامترهای متعددی از جمله ترکیب مواد سازنده و شرایط محیطی ژل پلیمر است. از این رو بررسی جامع پارامترهای تاثیر گذار و شناسایی اثر متقابل آنها به منظور افزایش بهره وری سامانه ژل پلیمر، امری لازم الاجراست. لذا در این تحقیق از روش آماری و جامع فاکتوریل جزئی در دو سطح، به منظور بررسی پارامترهای مؤثر بر زمان بندش ژل پلیمری متشکل از پلی اکریل آمید سولفونه و عامل شبکه کننده استات کروم III استفاده شد تا علاوه بر انجام تعداد آزمایش های بهینه با کمترین هزینه و در کوتاهترین زمان، موثرترین عوامل از میان هشت پارامتر pH، غلظت کلرید کلسیم، نسبت عامل شبکه کننده به کopolymer، غلظت کلرید سدیم، غلظت کopolymer، سدیم لاکتیت، نانو رس و تیوریا، در کنترل زمان بندش ژل های پلیمری با انجام ۳۲ آزمایش بطری، شناسایی شده و با مدلسازی فرآیند، شرایط بهینه در جهت بهبود فرآیند ایجاد گردد. مدل ارائه شده در این تحقیق با قابلیت پیش بینی زمان بندش ژل بر اساس پارامترهای مورد بررسی، دارای درجه اطمینان ۹۹٪ است. نتایج نشان داد سدیم لاکتیت، غلظت کopolymer، نانو رس، تیوریا و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کopolymer به ترتیب پارامترهای اصلی تاثیرگذار بر زمان بندش ژل بوده و همچنین در میان تمامی اثرات متقابل بین پارامترها، اثر متقابل سدیم لاکتیت و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کopolymer بیشترین سهم را در کنترل زمان بندش ژل دارد.</p>

۱- مقدمه^۱

امروزه جلوگیری از تولید آب اضافی از چاه های تولیدی نفت و گاز یکی از چالش های عمده در مهندسی نفت

است [۱-۳]. روش های شیمیایی و مکانیکی مختلفی برای مقابله با این پدیده پیشنهاد شده است. روش های مکانیکی علاوه بر هزینه بالا عملیات، نیازمند تأسیسات سرچاهی در محل عملیات هستند و همین امر کاربرد آنها را در کنترل آب مخازن، با مشکلات متعددی همراه می سازد. روش های شیمیایی مختلفی نیز برای عملیات انسداد آب^۲ وجود دارد [۴]. یکی از روش های شیمیایی

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: vafaiesm@modares.ac.ir

۱. استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس
گروه تحقیقاتی نفت، گاز و ترمودینامیک، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲. پژوهشگاه صنعت نفت

۳. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

² Water shutoff

سهم به سزایی را در مطالعات اخیر به خود اختصاص داده است [۱۵-۲۰]. به طور کلی برای بررسی خواص ژل ها می توان از دو روش آزمایش بطری و آزمایش های رئولوژیکی استفاده کرد. در روش اول با استفاده از آزمایش بطری، استحکام ژل و نرخ ژل شدن به صورت کیفی مورد بررسی قرار می گیرد. این روش توسط سیدانکس^۳ [۲۱] کدگذاری و ثبت شده است. در روش دوم، با استفاده از مفاهیم رئولوژی می توان عملکرد ژل را تحت تنش و برش وارده به آن، بررسی نمود. بروستا^۴ و همکارانش [۱۵] با استفاده از آزمایش های رئولوژی وابستگی سرعت انعقاد ژل در ژل های پلی اکریل آمید-استات کروم (III) را نسبت به غلظت پلیمر، عامل شبکه کننده و دما بررسی کردند. رومرو زرون^۵ و همکارانش [۱۶] خواص ژلانت پلی اکریل آمید هیدرولیز شده-استات کروم (III) را با استفاده از سه روش آزمایش بطری، رئومتري و تست تشدید رزونانس هسته ای^۶ مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج آن ها حاکی از آن بود که آزمایش تشدید رزونانس هسته ای یک روش مناسب برای تعیین نرخ ژل شدن است. ذوالفقاری و همکارانش [۲۲] نوعی هیدروژل نانوکامپوزیتی (NC) با عامل شبکه کننده محلول نانو رس مونت موریلونیت و کروم (III) را سنتز و نشان دادند که میزان بندش ژل در حضور سدیم لاکتیت به عنوان ماده تأخیرانداز افزایش می یابد. همچنین ادعا کردند، با افزایش مقدار ماده تأخیرانداز، پدیده چروکیدگی^۷ در ژل ها کاهش می یابد.

تاکنون پارامترهای مختلف مؤثر بر زمان بندش ژل توسط بسیاری از محققین مورد بررسی قرار گرفته است، اما تا کنون با وجود اهمیت زیاد اثر متقابل بین پارامترها و تأثیر هم زمان آنها بر زمان بندش ژل، این موضوع مورد توجه و بررسی قرار نگرفته است. به همین منظور از روش

متداول سامانه ژل های پلیمری است که به طور گسترده ای در جهان و همچنین در منطقه خاورمیانه به کار گرفته شده است و نتایج موفقیت آمیزی را نشان داده است [۵]. هیدروژل ها شبکه های سه بعدی آبدوست با قابلیت متورم شدن در آب هستند که معمولاً از ترکیب یک پلیمر و عامل شبکه کننده و مواد افزودنی مختلف تشکیل می شوند. به محلول اولیه پلیمر و عامل شبکه کننده ژلانت گفته می شود. زمانی که محلول ژلانت به داخل مخزن تزریق می شود وابسته به مدت زمان سپری شده و دمای محیط، واکنش شیمیایی پیشرفت کرده و شبکه سه بعدی ژل (یک جسم نیمه جامد) تشکیل می شود. ماده حاصله قابلیت انسداد و یا منحرف نمودن مسیر حرکت آب را در چاه های تولیدی و تزریقی خواهد داشت [۶]. مهم ترین پارامترهایی که در طراحی سامانه های ژلی به منظور مسدود نمودن مسیرهای باتراوا در نظر گرفته می شود زمان بندش ژل^۱ و پایداری (مکانیکی و دمایی) ژل تشکیل شده است [۷ و ۸]. اکثر پلیمرهایی که در تولید هیدروژل های صنعت نفت به کار برده می شود از خانواده پلی اکریل آمید^۲ با درجه هیدرولیز و وزن مولکولی متفاوت است. می توان از ژل های تشکیل شده از کروم-پلی اکریل آمید هیدرولیز شده [۹ و ۱۰] و پلی اتیلن ایمین-کوپلیمر اکریل آمید و t- بوتیل اکریلات [۱۱ و ۱۲] به عنوان ژل های مورد استفاده در فرآیند ازدیاد برداشت نام برد. پیوند میان پلیمر و عامل شبکه کننده در سامانه اول، یونی و در سامانه دوم از نوع کووالانسی است. نرخ پیوندهای عرضی (سرعت تشکیل ژل) و استحکام ژل به عوامل مختلفی از جمله دما، شوری، pH، غلظت و نوع پلیمر و عامل شبکه کننده بستگی دارد [۱۳ و ۱۴]. بنابراین تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی ژل ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بررسی و بهبود خواص هیدروژل های مورد استفاده در فرآیند ازدیاد برداشت،

³ Sydansk

⁴ Broseta

⁵ Romero-Zeron

⁶ NMR

⁷ Syneresis

¹ Gelation time

² HPAM

از استات کروم (III)^۳ محصول شرکت کارلو اربا^۴، به عنوان عامل شبکه کننده استفاده شده است. استات به عنوان لیگاند این کمپلکس شناخته می شود. آب دو بار تقطیر^۵ به عنوان حلال برای تهیه محلول های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. از تیوریا به عنوان پایدارکننده (جلوگیری از تخریب پلیمر توسط اکسیژن) و نمک های کلرید سدیم و کلرید کلسیم (شرکت مرک^۶ آلمان) برای تهیه محلول الکترولیت و از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم نیز به عنوان تنظیم کننده pH حلال، استفاده شده است. همچنین از نانو رس سدیم مونت موریلونیت به عنوان عامل استحکام دهنده و با فاصله بین لایه ای d₀₀₁ برابر با ۱۲/۴۳ °A (شرکت ژیانگ فننگ رس شیمیایی^۷ ژاپن) در ساخت هیدروژل ها استفاده شد. سدیم لاکتیت (شرکت مرک) نیز به عنوان عامل تأخیرانداز استفاده شده است.

۲-۲- آماده سازی نمونه ها

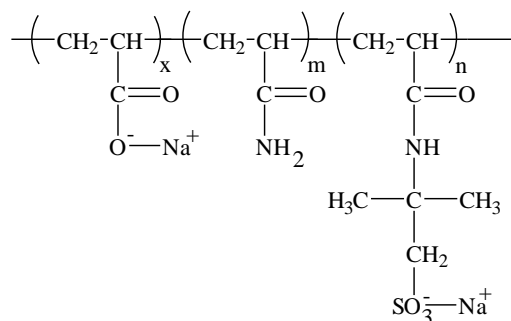
به طور کلی ژل پلیمر شامل یک پلیمر قابل حل در آب و عامل شبکه کننده است. زمانی که پلیمر محلول در آب با عامل شبکه کننده ترکیب شود، محصول بدست آمده ژلانت نامیده می شود. در این تحقیق ابتدا محلول کوپلیمر توسط حلال با pH مورد نظر ساخته شد تا مخلوط همگنی حاصل شود. سپس محلول تهیه شده از عامل شبکه کننده و دیگر افزودنی ها (کلرید کلسیم، کلرید سدیم، سدیم لاکتیت، نانو رس سدیم مونت موریلونیت و تیوریا) با ترکیب درصد مشخص شده در هر آزمایش، به محلول پلیمر اضافه و توسط مگنت همزده می شود تا یک مخلوط همگن به دست آید. با توجه به ضعیف بودن لیگاند استات، این لیگاند از کروم جدا شده و با گروه

طراحی فاکتوریل در دو سطح که از مهمترین و در عین حال کاربردی ترین روش های طراحی فاکتوریل محسوب می شود، استفاده شد. در این تحقیق، تأثیر هشت پارامتر (pH، غلظت کلرید کلسیم، نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، غلظت کلرید سدیم، غلظت کوپلیمر، سدیم لاکتیت، نانو رس و تیوریا^۱) بر زمان بندش ژل با استفاده از روش طراحی فاکتوریل در دو سطح، به منظور تعیین پارامتر های اصلی و اثر متقابل بین پارامترها بر رفتار سامانه، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، مدل ریاضی با قابلیت پیش بینی زمان بندش ژل بر اساس پارامترهای تأثیر گذار ارائه شد.

۲- روش کار

۲-۱- مواد و دستگاه

در این تحقیق از کوپلیمر پلی اکریل آمید سولفونه هیدرولیز شده (کوپلیمر اکریل آمید و نمک سدیم)^۲ شرکت SNF (با نام تجاری AN125) با درجه سولفونات ۲۵٪ و وزن مولکولی ۸,۰۰۰,۰۰۰ دالتون استفاده شد. در این نوع پلیمر گروه سولفون جایگزین گروه عاملی آمید (NH₂) شده که این موضوع باعث افزایش مقاومت این نوع پلیمرها در مقابل یون های دو ظرفیتی می شود. ساختار این کوپلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار کوپلیمر پلی اکریل آمید سولفونه

³ Cr(CH₃Coo)₃

⁴ Carlo Erba

⁵ Distilled Water

⁶ Merk

⁷ Zhejiang Fenghong Clay Chemical

¹ Thiouria

² 2-acrylamido-2methyl-propanesulfonic-acid sodium salt (AMPS) and acrylamide (PAMPS)

بطری (لوله آزمایش) ریخته شده و به مرور زمان با وارونه کردن بطری و چگونگی حرکت محلول ژلانت در داخل آن، نرخ ژل شدن و استحکام آن توسط کدبندی که در جدول ۱ نشان داده شده است، تعیین می شود. در این تحقیق از لوله های آزمایش با حجم ۷۰ میلی لیتر استفاده شد. نیمی از لوله توسط محلول ژلانت پر شده و به مرور زمان و به طور متناوب رفتار ژل در داخل بطری مورد ارزیابی قرار گرفت و مطابق با زمان کدگذاری شد.

کربوکسیلات کولپایمر واکنش می دهد. در نتیجه تحت شرایط دمایی مورد نظر و بعد از مدت زمان معینی، شبکه سه بعدی مستحکم حاصل می گردد. با گذشت زمان و افزایش پیوندهای ایجاد شده، ویسکوزیته محلول ژلانت به طور ناگهانی افزایش می یابد نقطه آغازین رشد سریع ویسکوزیته، نقطه ژل شدن نامیده می شود. میانگین دمای مخازن ایران (حدود 90°C)، به عنوان دمای مورد آزمایش، در نظر گرفته شد.

آزمایش بطری یک روش سریع و نیمه کمی برای ارزیابی خواص ژل است. در این روش محلول ژلانت در داخل

جدول ۱- کد بدی روش آزمایش بطری [۲۱]

شرح کدها	کد استحکامی ژل
ژلی تشکیل نشده است (ژل دارای ویسکوزیته محلول پلیمری است)	A
ژل تشکیل شده ولی کمی از محلول پلیمر اولیه ویسکوزتر است و تقریباً به شدت روان است.	B
تمام ژل تشکیل شده تقریباً روان است.	C
تمام ژل تشکیل شده به صورت یک توده پیوسته با نیروی جاذبه حرکت می کند.	D
تنها قسمتی از ژل تشکیل شده با نیروی جاذبه حرکت می کند.	E
ژل روان نیست ولی به راحتی سطح آن تغییر شکل می دهد.	F
ژل روان نیست و تنها بخشی از آن به سختی تغییر شکل می دهد.	G
ژل روان نیست و تنها سطح ژل تغییر شکل می دهد.	H
ژل سفت است و سطح آن نیز تغییر شکل نمی دهد.	I

معمولاً بیش از ۷ و یا حتی ۱۰ است که در این حالت انجام تعداد زیاد آزمایش ها از روش فاکتوریل کامل بسیار زمان گیر و غیراقتصادی است. برای بررسی و تعیین پارامترهای مؤثر بر فرایند، با حداقل آزمایش ها از روش فاکتوریل جزئی استفاده می شود. در این روش تعداد آزمایش های مورد نیاز 2^{k-p} است. p تعداد بلوک هایی است که فاکتوریل کامل با هدف کاهش تعداد آزمایش ها، به آن تقسیم می شود. البته شایان ذکر است که با بلوکه کردن آزمایش ها بدون اضافه کردن هیچ درجه آزادی، یک منبع خطا بین ستون ها بوجود می آید و در نتیجه هر تقسیمی منجر به از بین رفتن اطلاعات در مورد یک پارامتر می شود. به عنوان مثال چنانچه $p=4$ باشد (یعنی

۳- روش طراحی فاکتوریل جزئی

به منظور ارائه نتایج کامل فعالیت های آزمایشگاهی، از روش طراحی فاکتوریل کامل در دو سطح به عنوان یک روش جامع و کامل استفاده می شود. روش طراحی فاکتوریل کامل در قرن ۱۹ میلادی توسط جان بنت لاز^۱ و جوزف هنری گیلبرت^۲ ابداع شد [۲۳]. در این روش تمامی پارامترها تنها در دو سطح بیشترین و کمترین مقدار آنها در نظر گرفته می شوند. در این روش تعداد آزمایش ها برابر 2^k است که ۲ بیانگر سطح فاکتوریل و k تعداد پارامترها است. در اکثر تحقیقات تعداد پارامترها

¹ John Bennet Laws

² Joseph Henry Gilbert

۴- نتایج و بحث

پارامترهای انتخابی مؤثر بر زمان انعقاد ژل (pH، دی کلرید کلسیم، نسبت غلظت عامل شبکه کننده به پلیمر، نمک کلرید سدیم، غلظت پلیمر، سدیم لاکتیت، نانو ذرات نانورس و تیوریا) و مقادیر بیشترین و کمترین آن ها در جدول ۲ نشان داده شده است. روش طراحی آزمایش و نتایج آن براساس طراحی به روش فاکتوریل جزئی در دو سطح، در جدول ۳ نشان داده شده است. به منظور کاهش خطای تصادفی، آزمایش ها به صورت تصادفی و به ترتیب ستون دوم این جدول انجام شده است. تمامی پارامترها همزمان و در دو سطح بیشترین و کمترین مقدار آن ها هم زمان آزمایش شده اند تا علاوه بر انتخاب پارامترهای اصلی، اثرهای متقابل مهم بین پارامترها که بیشترین تأثیر بر پاسخ را دارا هستند، شناسایی شوند.

تقسیم بندی به ۴ بلوک، اطلاعات در مورد ۳ پارامتر از بین می‌رود. واضح است که می بایست پارامترهایی به- عنوان پارامترهای از دست رفته یا مبهم انتخاب شوند که ارزش اطلاعاتی کمتری نسبت به سایر پارامترها داشته و یا به عبارتی قابل توصیف منطقی نباشند؛ مانند اثر متقابل سه تایی (ABC) و یا اثر متقابل از درجه بالاتر. برای بررسی پاسخ و تغییرات آن به صورت تابعی از پارامترها، با کمک طراحی آزمایش به روش فاکتوریل جزئی یک چند جمله ای از درجه دوم (رابطه ۱) ارائه می‌شود.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

در رابطه فوق مقدار پاسخ و b_i ضرایب معادله بوده که از طریق نتایج آزمایش ها که به صورت ماتریس طراحی شده‌اند، محاسبه می شوند. این ضرایب می‌توانند مثبت یا منفی باشند، مقادیر مثبت آن نمایانگر هم سو بودن تغییرات پارامتر با پاسخ و مقادیر منفی بیانگر کاهش پاسخ بر اثر افزایش پارامتر مربوطه است. توسط روش آنالیز پراکندگی اهمیت و صحت هر یک از پارامترها و همچنین مدل ارائه شده بررسی می‌شود.

جدول ۲- سطوح متغیرها در روش طراحی فاکتوریل جزئی

پارامترها	نقطه فاکتوریل پایین (-۱)	نقطه فاکتوریل بالا (+۱)
pH :A	۳	۹
B: غلظت کلرید کلسیم (ppm)	۰	۱۵۰۰۰
C: نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر	۱/۱۰	۱/۲
D: غلظت کلرید سدیم (ppm)	۰	۱۵۰۰۰
E: غلظت کوپلیمر (ppm)	۵۵۰۰	۹۵۰۰
F: سدیم لاکتیت (wt%)	۰	۱
G: نانو رس (wt%)	۰	۱
H: تیوریا (ppm)	۰	۵۰۰۰

فاکتوریل جزئی به منظور غربال گری پارامترهای مؤثر بر زمان انعقاد ژل انجام شده است.

۴-۱- مراحل مدلسازی

تعداد ۳۲ آزمایش بطری با استفاده از روش طراحی

جدول ۳- طرح آزمایش های زمان بندش ژل و پاسخ آن ها

شماره آزمایش	A	B	C	D	E	F	G	H	زمان بندش ژل (hr)
۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۴
۲	۱	۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۲۸۰
۳	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۶۰
۴	۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۵۰
۵	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱۹۰
۶	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	۱۲۰
۷	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۲۴۰
۸	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱۴۴
۹	-۱	۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۵۰
۱۰	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱۶۸
۱۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۳۵۰
۱۲	۱	۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱۴۰
۱۳	-۱	۱	-۱	۱	۱	۱	۱	-۱	۲۲۰
۱۴	-۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۴۰
۱۵	۱	-۱	-۱	۱	۱	۱	۱	-۱	۱۶۰
۱۶	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱۴۴
۱۷	-۱	-۱	۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	۴۸
۱۸	۱	۱	-۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۵
۱۹	۱	۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۲۲
۲۰	-۱	-۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱۶۰
۲۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۰
۲۲	۱	-۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱	-۱	۳۴
۲۳	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۱	۱۲۰
۲۴	-۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱	۶۰
۲۵	۱	۱	۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	۷
۲۶	۱	-۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱۶۸
۲۷	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۱	۱۲۰
۲۸	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱	۱۶۸
۲۹	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	۱۳۰
۳۰	-۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۴۸
۳۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱	-۱	۱۳۰
۳۲	۱	-۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱۶۸

$$\begin{aligned}
 \text{GelationTime} = & 119.63 - 10.63A - 12.25B \\
 & - 15.31C - 9.94D - 17.88E + 51.38F \\
 & + 17.19G - 16.25H + 0.5AB + 20.44AC \\
 & - 14.19AD + 4.13AE + 0.37AF - 9.56AG \\
 & + 8AH - 7.5BE + 6.75BF - 1.94BG + 9.63BH \\
 & + 11.19CE - 22.19CF + 6DE + 16.69DF \\
 & - 12.13DG + 9.8DH + 17.75EH - 4.5FH
 \end{aligned} \quad (2)$$

نتایج حاصل از هر آزمایش به نرم افزار (DX) انتقال و یک رابطه درجه دو برای پیش بینی پاسخ بر حسب پارامترهای مورد بررسی حاصل گردید (رابطه ۲).

داده ها در جدول ۴ بررسی شده است. ضریب همبستگی R^2 رابطه فوق، ۰.۹۹٪ است که بیانگر توانایی مدل در هم-پوشانی داده‌های حاصل از آزمایش است.

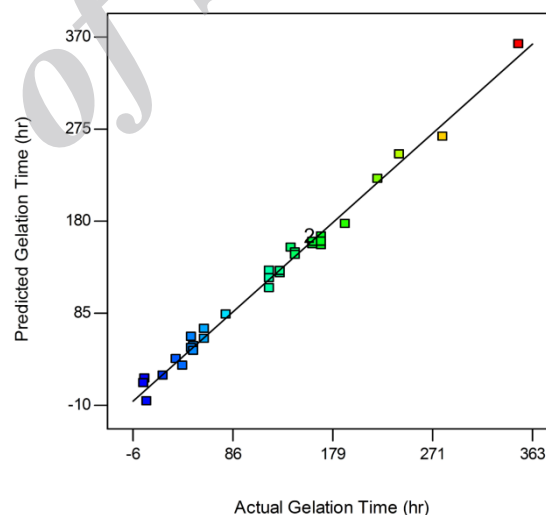
در رابطه فوق تمامی پارامترها در حالت کد شده تعریف شده اند (ستون اول در جدول ۲). ترم های دوتایی (مانند AB, EH,..) بیانگر اثر متقابل بین دو پارامتر بر پاسخ هستند. اعتبارسنجی رابطه فوق از طریق آنالیز پراکندگی

جدول ۴- نتایج تحلیل پراکندگی مدل

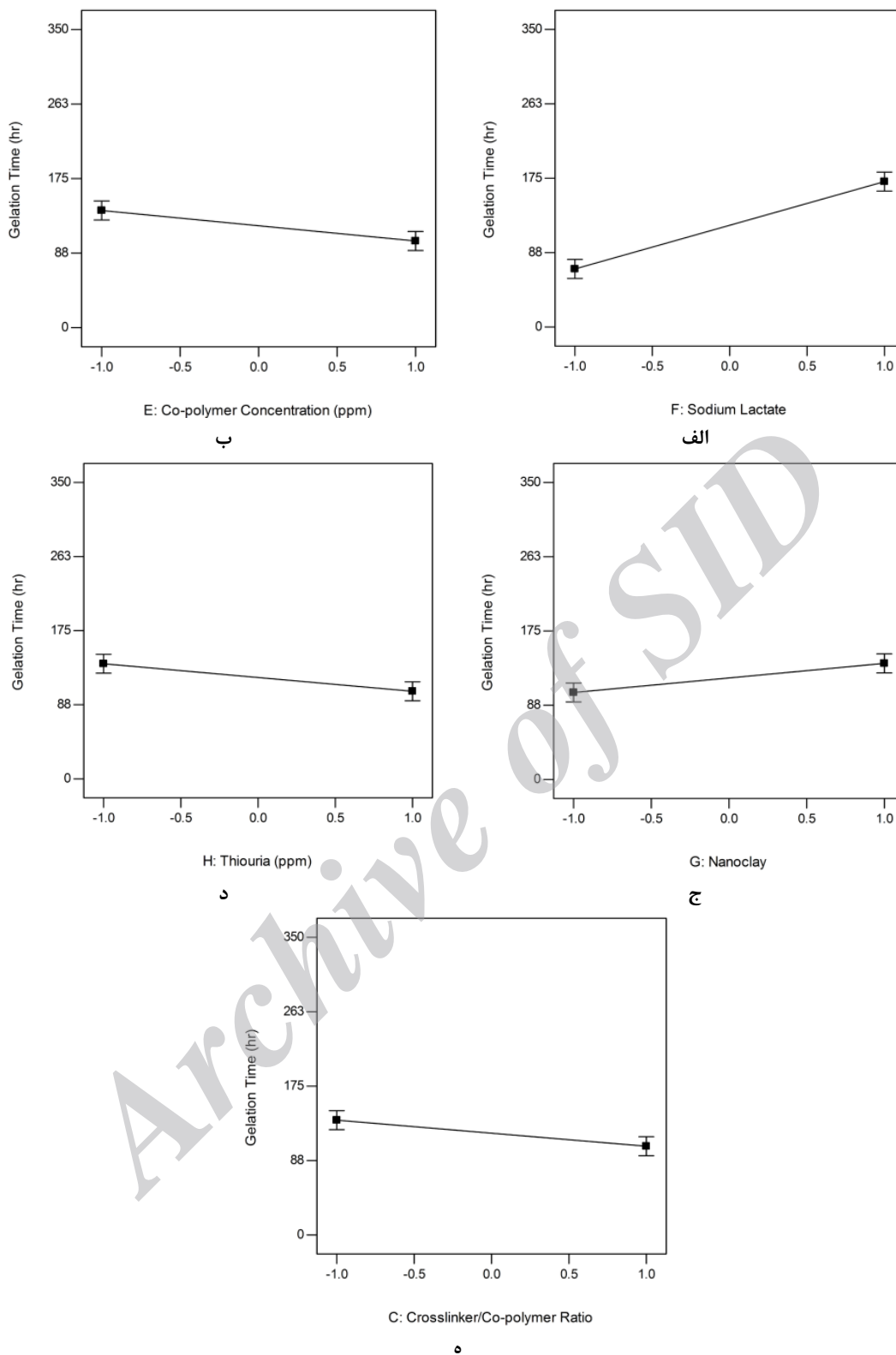
	مقدار P	مقدار F	متوسط مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	۰/۰۰۸۵	۱۵/۱۳	۷۸۴۱/۰۴	۲۷	۲/۱۱۷*۱۰۵
زمان بندش ژل	-	-	۵۱۸/۳۸	۴	۲۰۷۳/۵۰
باقیمانده	-	-	-	-	-

بزرگی ضرایب هر پارامتر صرف نظر از علامت آن، در رابطه ۲، بیانگر میزان اهمیت آن پارامتر بر پاسخ است. با توجه به مدل، عوامل اصلی در زمان بندش ژل پلیمر به ترتیب عبارتند از: سدیم لاکتیت با ضریب (۵۱/۳۸)، غلظت کوپلیمر (۱۷/۸۸-)، نانو ذرات رس ۱۷/۱۹، غلظت تیوریا (۱۶/۲۵-) و در آخر نسبت غلظت عامل شبکه کننده به پلیمر با ضریب ۱۵/۳۱-؛ با افزایش پارامترهای منفی مدت زمان بندش ژل کاهش می‌یابد و برعکس. روند تغییرات زمان بندش ژل بر حسب پارامترهای اصلی به ترتیب از چپ به راست در شکل ۳ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از مدل و داده های آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- هم پوشانی داده های آزمایشگاهی با مدل ارائه شده



شکل ۳- پارامترهای مهم (اصلی) تأثیر گذار بر زمان بندش ژل

مورد نیاز است تا کروم از لیگاند لاکتیت جدا شده و با زنجیره پلیمر واکنش دهد، بنابراین افزایش پارامتر سدیم

زمانیکه سدیم لاکتیت با کروم سه ظرفیتی مخلوط می‌شود، لاکتیت جایگزین لیگاند استات که لیگاند ضعیف تری است [۲۱]، می‌شود. در نتیجه مدت زمان بیشتری

لاکتیت به عنوان پارامتر اصلی، باعث افزایش زمان بندش ژل می‌شود.

پارامتر دوم اصلی، غلظت کوپلیمر است که افزایش آن منجر به کاهش زمان بندش ژل می‌شود. این فرایند را می‌توان به این صورت توجیه کرد که به طور کلی، ساختار شبکه ژلی ناهمگن است [۲۲]. ساختار ناهمگن شبکه ژل منجر به پیدایش یک شبکه توری مانند می‌شود. شبکه حاصل شامل دو ناحیه، متراکم و رقیق است. ناحیه متراکم در شکل گیری ژل نقش به سزایی دارد. افزایش غلظت پلیمر باعث افزایش ناحیه متراکم شده و در نتیجه زمان بندش ژل کاهش می‌یابد.

نانو ذرات رس بعد از سدیم لاکتیت و غلظت پلیمر، تاثیر بیشتری در قیاس با سایر پارامترها بر زمان انعقاد ژل دارا هستند. با توجه به ضریب نانو رس در رابطه ۲ و مطالعات قبلی [۱۳] افزایش این پارامتر منجر به طولانی شدن زمان بندش ژل می‌شود. بر طبق نظریه هاراگوچی^۱ زنجیره های پلی اکریل آمید به سطح ذرات نانو رس، محدود می‌شود. این پدیده ناشی از پیوند هیدروژنی بین اتم های اکسیژن موجود در نانو رس و پروتون های آمید مربوط به اکریل آمید است. در نتیجه پیوند هیدروژنی، یک کمپلکس بین یون های فلزی نانو رس و اکسیژن کربونیل مربوط به زنجیره آکریل آمید ایجاد می‌شود [۲۳]. نتایج آزمایش های بطری نیز این فرایند را تایید می‌نماید، زیرا با افزایش نانو رس به نمونه، ویسکوزیته اولیه محلول کاهش می‌یابد. با افزایش نانو رس به نمونه ژلانت، سرعت واکنش کوپلیمر با عامل شبکه کننده کاهش می‌یابد، همچنین سایت های قابل پیوند در زنجیره پلیمر که پتانسیل واکنش با عوامل شبکه کننده را دارا هستند غیر قابل دسترس می‌شوند. دوره انگیزش انعقاد ژل در این حالت طولانی تر است بنابراین زمان انعقاد ژل افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار ۳، نتایج آزمایش ها فرایند کاهش زمان بندش ژل در حضور تیوریا را نشان می‌دهد.

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است پارامتر C (نسبت عامل شبکه کننده به پلیمر) به عنوان آخرین پارامتر اصلی حاصل از غربالگری بر زمان انعقاد ژل است. با توجه به ضریب منفی این پارامتر در رابطه ۲، افزایش پارامتر C، زمان بندش ژل را کاهش می‌دهد. در محدوده غلظت های انتخابی نسبت عامل شبکه کننده به پلیمر، کنترل کننده واکنش تشکیل ژل می‌باشد. تغییر زمان ژل شدن با غلظت پلیمر و عامل شبکه کننده به ساختار ژل مربوط است با افزایش غلظت پلیمر، اگر مقدار کروم به اندازه کافی در محیط وجود داشته باشد، تعداد پیوندهای بیشتر و در نتیجه زمان بندش ژل کاهش می‌یابد. اما در مقابل، غلظت پایین استات کروم (III)، مابقی پلیمر به صورت آزاد باقی مانده و تعداد پیوندهای کمتری بین پلیمر و عامل شبکه کننده ایجاد می‌شود و در نتیجه زمان ژل تغییر چندانی نمی‌کند.

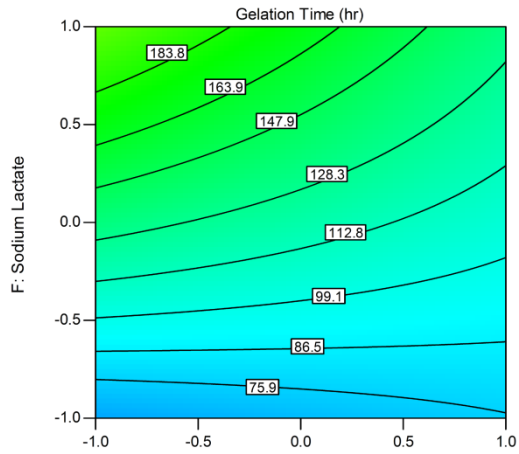
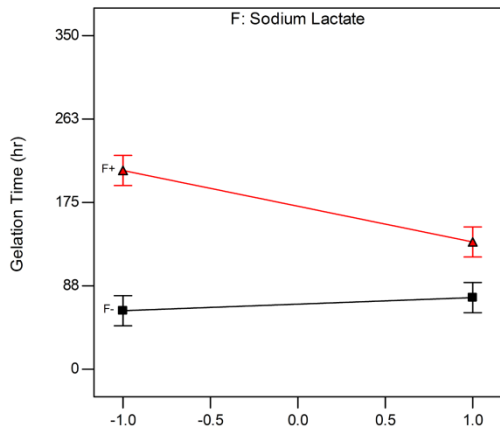
اثر متقابل ۵ ترم از پارامترهای دوتایی، نسبت به مابقی اثرات متقابل، تأثیر بیشتری بر کنترل زمان بندش ژل پلیمر دارند. این اثرات متقابل در شکل ۴ در دو حالت خطی و کانتور نشان داده شده است. هر نمودار در حالت خطی شامل دو خط است. یک خط مربوط به تغییرات زمان بندش ژل در مقادیر متفاوت یک پارامتر در شرایطی است که پارامتر دیگر در بیشترین مقدار خود است (خط سیاه) و خط دوم زمان بندش ژل بر حسب پارامتر اول در شرایطی است که پارامتر دوم در کمترین مقدار خود است (خط قرمز) را نشان می‌دهد. عدم برابری شیب دو خط بیانگر وجود اثر متقابل بین دو پارامتر است که تفسیر اثر متقابل بر پاسخ را آسان می‌سازد. در حالت کانتور تغییرات زمان بندش ژل در دو بعد بر اساس تغییرات دو فاکتور به صورت هم زمان نشان داده شده است. با توجه به ضرایب اثرات متقابل در رابطه ۲ اثر متقابل بین سدیم لاکتیت و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، pH و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، غلظت پلیمر و تیوریا، سدیم لاکتیت و کلرید سدیم و در نهایت اثر

¹ Haraguchi

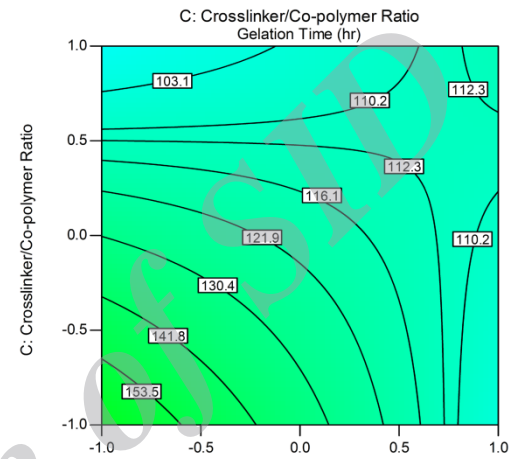
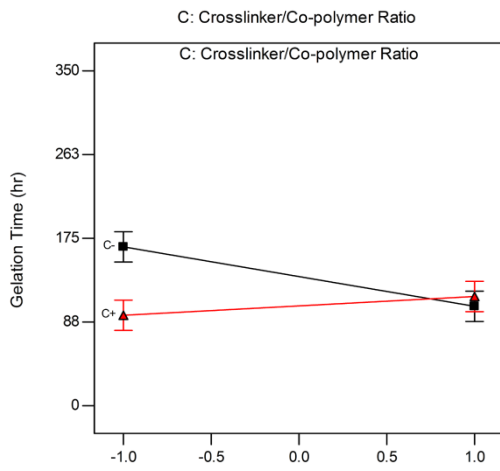
متقابل بین pH و کلرید سدیم به ترتیب به عنوان ۵ اثر متقابل اصلی بر زمان بندش ژل معرفی می‌شوند. همان طور که در شکل ۴-الف نشان داده شده است، در عدم حضور سدیم لاکتیت در ساختار ژل، افزایش نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر باعث افزایش زمان بندش ژل می‌شود، در شرایطی که در بیشترین مقدار سدیم لاکتیت (۱% W)، افزایش نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر منجر به کاهش زمان بندش ژل می‌شود. در شکل ۴-الف در قسمت راست نمودار کانتور تغییرات زمان بندش ناشی از تغییرات هم زمان سدیم لاکتیت و نسبت عامل شبکه کننده حاکی از آن است که در غلظت ثابت از نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، با افزایش سدیم لاکتیت، زمان بندش افزایش می‌یابد، علاوه بر آن حساسیت پاسخ (زمان بندش) به پارامتر F نسبت به پارامتر C بیشتر است. اختلاف زیاد بین تغییرات زمان بندش ژل در دو سطح بیشترین و کمترین مقدار سدیم لاکتیت، بیانگر یک اثر متقابل زیاد بین دو پارامتر F و C است. اثر متقابل بین پارامترهای A و C (pH) و نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر) بعد از دو پارامتر فوق دارای بالاترین اثر متقابل بر روی زمان بندش ژل هستند. در کمترین مقدار نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، افزایش pH منجر به کاهش زمان بندش ژل می‌گردد در حالی که نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر در بیشترین مقدار است، افزایش pH، کاهش زمان بندش ژل را به همراه خواهد داشت. نمودار کانتور این دو پارامتر نمایانگر تغییرات روند پاسخ در محیط بازی است همانطور که در شکل ۴-ب (سمت راست) مشاهده می‌شود در محیط اسیدی با افزایش نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، زمان بندش کاهش می‌یابد در حالیکه در محیط بازی روند کاهش کندتر بوده و در مقادیر بالاتر پارامتر C پاسخ روند صعودی خواهد داشت. همین امر حساسیت

پاسخ را نسبت به اسیدیته محیط عملکرد ژل به عنوان مسدود کننده مسیرهای پرتراوا برای آب را نشان می‌دهد. اثر متقابل بین دو پارامتر E و H در مرتبه سوم اهمیت قرار دارد. با توجه به نمودار ۴-ج، در نبود تیوریا در ساختار ژل، با افزایش غلظت کوپلیمر، زمان بندش ژل کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند در حالی که در بالاترین غلظت تیوریا با افزایش میزان کوپلیمر تغییر چشمگیری در زمان بندش دیده نمی‌شود. به طور کلی حضور نمک های تک و دو ظرفیتی منجر به کاهش زمان انعقاد ژل می‌شود در حالی که با توجه به نتایج آزمایش های انجام شده، در حداکثر مقدار سدیم لاکتیت (۱% W) افزایش غلظت کلرید سدیم منجر به افزایش کمی در زمان بندش ژل می‌شود و در مقابل در عدم حضور سدیم لاکتیت به-عنوان تاخیرانداز، با افزایش غلظت کلرید سدیم شاهد کاهش در زمان بندش ژل خواهیم بود. با توجه به شکل ۴-ج و ۴-د (سمت راست) افزایش تیوریا در غلظت ثابت از کوپلیمر، کاهش زمان بندش و افزایش سدیم لاکتیت در غلظت ثابت از نمک کلرید سدیم افزایش زمان بندش را به دنبال خواهند داشت.

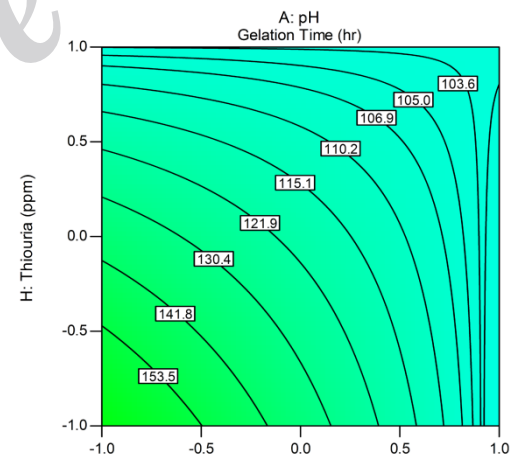
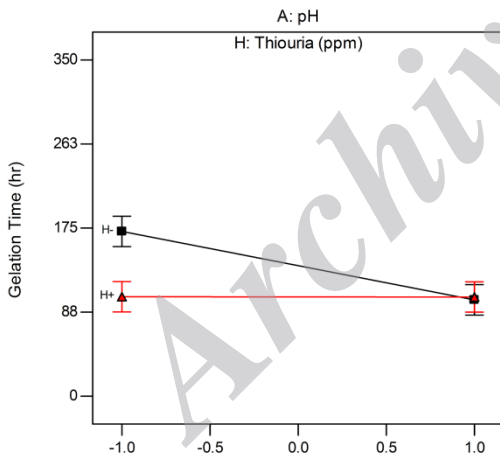
اثر متقابل دو پارامتر A و D (شکل ۴-ه) بر زمان بندش ژل، با ضریب ۱۴/۱۹- آخرین پارامتر دوتایی تأثیر گذار است. در محیط های اسیدی زمان بندش ژل به علت افزایش ویسکوزیته ژلانت، طولانی تر است [۲۲]. عدم برابری شیب دوخط در نمودار اثر متقابل پارامتر AD نمایانگر تغییر رفتار ژل در حضور نمک تک ظرفیتی کلرید سدیم در مقابل اسیدیته محیط است. در محیط بازی با افزایش نمک زمان بندش کاهش می‌یابد ولی در محیط اسیدی سیر تغییر پاسخ عکس شده به طوریکه افزایش نمک منجر به افزایش زمان بندش ژل می‌شود [۲۴].



الف



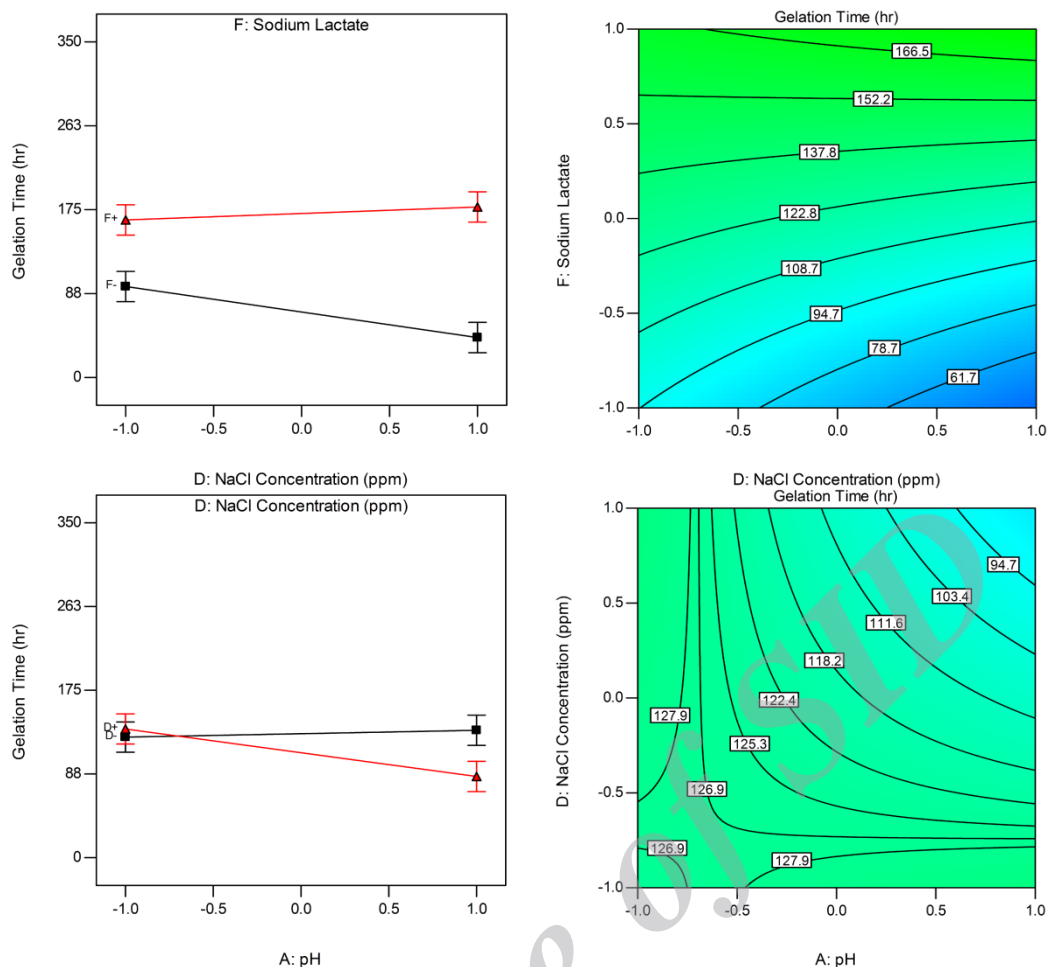
ب



ج

E: Co-polymer Concentration (ppm)

E: Co-polymer Concentration (ppm)



شکل ۴- اثر متقابل‌های اصلی بر زمان بندش ژل

۵- نتیجه‌گیری

افزایش سدیم لاکتیت باعث افزایش زمان بندش ژل در حالی که افزایش غلظت پلیمر منجر به کاهش زمان بندش ژل می شود. حضور نانو ذرات رس در نمونه طولانی شدن زمان بندش را به دنبال خواهد داشت و افزایش دو پارامتر تیوریا و نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، زمان بندش ژل را کاهش می‌دهند. در میان تمامی اثرات متقابل ۸ پارامتر، اثر متقابل بین سدیم لاکتیت و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، pH و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، غلظت پلیمر و تیوریا، سدیم لاکتیت و کلرید سدیم و در نهایت اثر متقابل بین pH و کلرید سدیم به ترتیب ۵ اثر متقابل اصلی بر کنترل زمان بندش ژل هستند.

غربال گری بین هشت پارامتر (pH، غلظت کلرید کلسیم، نسبت عامل شبکه کننده به کوپلیمر، غلظت کلرید سدیم، غلظت کوپلیمر، سدیم لاکتیت، نانو رس و تیوریا) بر زمان بندش ژل پلی اکریل آمید با عامل شبکه کننده استات کروم سه ظرفیتی، توسط طراحی فاکتوریل جزئی با انجام ۳۲ آزمایش بطری، بررسی شد. یک مدل درجه دوم با قابلیت پیش بینی زمان بندش ژل بر اساس نتایج آزمایش با درجه اطمینان ۹۹٪، توسط نرم افزار DX ارائه شد. سدیم لاکتیت، غلظت کوپلیمر، نانو ذرات رس، تیوریا و نسبت غلظت عامل شبکه کننده به کوپلیمر به ترتیب پارامترهای اصلی تأثیرگذار بر زمان بندش ژل هستند.

مراجع

- [1] Sparlin, D.D., Hagen, R.W. Jr. (1984). "Controlling water in producing operations, Part 1- Where it comes from and the problems it causes". World Oil J.
- [2] Moradi Araghi, A. (2005). "A review of thermally stable gels for fluid diversion in petroleum production". J. of Petroleum Science and Engineering, Vol. 26, pp. 1-10.
- [3] Nasr-El-Din, H.A., Taylor, K.C. (2005). "Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments". Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 48, pp. 141-160.
- [4] Seright, R.S. (2001). "A Strategy for attacking excess water production". SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas, Paper SPE 70067.
- [5] Nasr-El-Din, H.A., Bitar, G., Bou-Khamsin, F.I., Al-mulhim, A., Hsu, J. (2000). "Field application of gelling polymers in Saudi Arabia". SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, Paper SPE 39615.
- [6] Stavland, A., Andersen, K.I., Sandøy, B. (2006). "How to apply a blocking gel system for bullhead selective water shutoff: from laboratory to field". SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, Paper SPE 99729.
- [7] Seright, R.S. (1997). "Improved methods for Water Shutoff". Semiannual Report (DOE/PC/91008-1), Contract No. DE-AC22-94PC91008, U.S. DOE, pp. 82-95.
- [8] Willhite, G. P. and Pancake, R. E. (2004). "Controlling water production using polymer gel system". SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, Paper SPE 89464.
- [9] Simjoo, M., Vafaie-Seftie, M., Dadvand-Koochi, A., Hasheminasab, R., Sajjadian, V.A. (2007). "Polyacrylamide polymer gel as water shut-off system: Preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the Iranian oil reservoirs conditions". Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 26, pp.99-108.
- [10] Willhite, G.P., Pancake, R.E. (2008). "Controlling water production using polymer gel system". SPE Reservoir Evaluation & Engineering, pp. 454-465.
- [11] Eoff, L., Dalrymple, D., Everett, D., Vasquez, J. (2006). "Worldwide field application of a polymeric gel system for conformance applications". SPE Production & Operation, Vol. 22, pp. 231-235.
- [12] Al-Muntasheri, G.A., Nasr-El-Din, H.A., Al-Noaimi, K.R., Zitha, P.L.J. (2007). "A study of polyacrylamide-based gels crosslinked with polyethyleneimine". International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, Paper SPE 105925.
- [13] Chauveteau, G., Tabary, R., Renard, M., Omari, A. (1999). "Controlling in-situ gelation of polyacrylamides by zirconium for water shutoff". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, Paper SPE 50752.
- [14] Albonico, P., Burrato, G., Lockhart, T.P. (1992). "Polyacrylamide gels formed with Cr^{3+} ion and $\text{Cr}(\text{acetate})_3$: thermodynamically and kinetically controlled cross-linking reactions". Journal of Petroleum Science and Engineering Part A, Vol. 30, pp. 1071-1075.
- [15] Broseta, D., Marquer, O., Blin, N., Zaitoun, N. (2000). "Rheological screening of low-molecular-weight polyacrylamide/chromium (III) acetate water shutoff gels". SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, Paper SPE 59319.
- [16] Romero-Zeron, L.B., Manalo, F., Kantzas, A. (2004). "Characterization of cross-linked gel kinetics and gel strength using NMR, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control". Lafayette, Louisiana, Paper SPE 86548.
- [17] Aalaie, J., Vasheghani-Farahani, E., Semsarzadeh, M.A., Rahmatpour, A. (2008). "Gelation and swelling behavior of semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol)". Journal of Macromolecule Science Part B: Physics, Vol. 47, pp. 1017-1027.
- [18] Aalaie, J., Vasheghani-Farahani, E., Rahmatpour, A., Semsarzadeh, M.A. (2008). "Effect of Montmorillonite on Gelation and Swelling Behavior of Sulfonated Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels in Electrolyte Solutions". European Polymer Journal, Vol. 44, pp. 2024-2031.

- [19] Gao, D., Heimann, R.B. (1993). "Structure and Mechanical Properties of Super-absorbent Poly(acrylamide)-Montmorillonite Composite Hydrogels, Polym. Gels". Networks, Vol. 1, pp. 225-246.
- [20] Al-Muntasheri, G.A., Nasr-El-Din, H.A., Hussein, I.A. (2007). "A rheological investigation of a high temperature organic gel used for water shut-off treatments". Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 59, pp. 73-83.
- [21] Sydansk, R. (1987). "Conformance improvement in a subterranean hydrocarbon-bearing formation using a polymer gel". US Patent, No. 4683949.
- [22] Zolfaghari, A., Katbab, A.A., Nabavizadeh, J., Yousefzadeh Tabasi, R., Hossein Nejad, M. (2006). "Preparation and Characterization of Nanocomposite Hydrogels Based on Polyacrylamide for Enhanced Oil Recovery Applications". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, pp. 2096-2103.
- [23] "Engineering Statistics Handbook". (2003). National Institute of Standards and Technology and the International SEMATECH.
- [24] Baghban Salehi, M., Vafaie Sefti, M., Mousavi Moghadam, A., Dadvand Koochi, A. (2012). "Study of Salinity and pH Effect on Gelation Time of Polymer Gel Using in Water Shut-off with Central Composite Design Method". Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol. 51(3), pp. 438-451.