

# بررسی آزمایشگاهی تأثیر انتشار بر توانایی تغییر ترشوندگی توسط فوم تثبیت شده با مخلوط سورفکتانت و نانوذره در یک مخزن ماسه سنگی

نیکا قاسم‌پور، مهدی نظری‌صارم\* و افشین اکبری دهخوارقانی  
گروه مهندسی نفت، معدن و مواد، دانشکده عمران و منابع زمین، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۵

## چکیده

فوم تثبیت شده با مخلوط نانوذره و سورفکتانت دارای توانایی بیشتری نسبت به سورفکتانت‌ها در جهت بهبود تحرک پذیری سیال تزریقی می‌باشد. تحرک پذیری فوم تزریقی تابعی از ویسکوزیته فوم و رفتار تراوایی نسبی فوم/نفت است که خود تابعی از ترشوندگی سنگ می‌باشد. مطالعات فراوانی روی بهبود تحرک پذیری از طریق افزایش ویسکوزیته ظاهری فوم انجام گرفته است. با این حال، پتانسیل محلول مولد فوم برای تغییر ترشوندگی کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. به این منظور، توانایی تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست توسط محلول مولد فوم از طریق آزمایش زاویه تماس از طریق دو دیدگاه نوآورانه رژیم انتشاری و همرفتی بررسی شد. در رژیم انتشاری، محلول‌های آب مقطر و نانوسیال (۰/۱ درصد وزنی از نانوذره کلسیم کربنات) قابلیت تغییر ترشوندگی شیشه را به سمت آب‌دوستی بیشتر نداشتند. محلول سورفکتانتی (CMC از سورفکتانت SDS) تنها  $5^\circ$  از نفت دوستی شیشه کاهش داد. مخلوط سورفکتانت و نانوذره این تغییر ترشوندگی را به  $16^\circ$  رساند. در رژیم همرفتی، بر خلاف رژیم انتشاری، هم آب مقطر و هم نانوسیال دارای توانایی تغییر ترشوندگی شیشه به سمت آب‌دوستی بیشتر بودند. با این حال ترشوندگی تعادلی ایجاد شده برای آب مقطر ( $76^\circ$ ) آب‌دوست‌تر از نانوسیال ( $76^\circ$ ) بود. این رفتار به جذب نانوذره با بار مخالف روی سطح شیشه نسبت داده شد. محلول سورفکتانتی ترشوندگی اولیه را به  $45^\circ$  رساند. مخلوط سورفکتانت و نانوذره بهترین نتیجه را در این زمینه داشت و ترشوندگی اولیه را به  $23^\circ$  رساند. براساس آزمایش‌های کشش سطحی، رفتار برتر مخلوط سورفکتانت و نانوذره به جذب سطحی مولکول‌های سورفکتانت بر نانوذره و فعال سطحی شدن نانوذرات نسبت داده شد.

کلمات کلیدی: تغییر ترشوندگی، کشش سطحی، جذب سطحی، نانوذره کربنات، سورفکتانت، رژیم انتشاری و همرفتی.

## مقدمه

تزریق گاز به صورت امتزاجی یکی از راه‌های متداول ازدیاد برداشت نفت است [۱]. در این نوع تزریق، ساز و کار اصلی تولید نفت اضافی پایین آوردن ویسکوزیته و تورم نفت به صورت امتزاج چند تماسی<sup>۱</sup> است [۲]. یکی از چالش‌های بزرگ این نوع تزریق تحرک‌پذیری بالای گاز تزریقی نسبت به نفت در جای مخزن است که موجب انگشتی شدن<sup>۲</sup>، بازده جاروبی<sup>۳</sup> پایین و میان شکنی<sup>۴</sup> زودرس گاز تزریقی می‌شود [۳ و ۵]. یکی از راه‌های به نسبت ارزان‌تر برای بهبود ویسکوزیته دی اکسید کربن، فومی کردن آن است. فوم می‌تواند با افزایش ویسکوزیته ظاهری گاز با بهبود ترشوندگی سنگ مخزن نسبت به قسمت آبی خود منجر به بهبود تحرک پذیری فاز تزریقی شود. فوم‌ها به صورت معمول با سورفکتانت پایدار می‌شوند که دارای انعقاد شدید و ناپایداری بالا بخصوص در تماس با نفت هستند. پایدار کردن فوم/امولسیون با ذرات راه حلی است که اولین بار در سال ۱۹۰۷ توسط پیکرینگ معرفی شد [۶]. پیکرینگ با استفاده از ذرات توانست امولسیون پایدارتری نسبت به امولسیون‌های معمول ایجاد کند. با این حال به دلیل بزرگ بودن اندازه ذرات نسبت به شعاع حفرات یک محیط متخلخل طبیعی و همچنین ته نشین شدن ذرات در اثر نیروهای گرانشی، این فوم مورد توجه صنعت نفت قرار نگرفت. با پیشرفت فناوری نانو در دو دهه اخیر، محققان زیادی پتانسیل بالای فوم دی اکسید کربن پایدار شده با نانوذره را برای بهبود رفتار بازیافت نفت نشان داده‌اند [۷ و ۸]. همچنین، مطالعات تأیید کرده اند که فوم تثبیت شده با نانوذرات و سورفکتانت دارای پایداری بالاتری نسبت به فوم‌های سورفکتانتی می‌باشد. بنابراین، توانایی بیشتری در کنترل تحرک‌پذیری فوم دارند [۹ و ۱۰]. با توجه به موارد ذکر شده میتوان بیان نمود که نانو ذرات آبدوست در سطح غیرفعال هستند.

یکی دیگر از راه‌های بهبود تحرک پذیری سیال تزریقی، بهبود ترشوندگی سنگ به سمت آبدوستی بیشتر است. در مورد محلول مولد فوم، ترشوندگی سطح را فقط می‌توان توسط عوامل فعال سطحی مانند سورفکتانت‌ها اصلاح کرد [۱۱]. طبق مطالعات جدید، تغییر ترشوندگی سنگ کربناته توسط سورفکتانت کاتیونی [۱۲] و تغییر ترشوندگی ماسه سنگ توسط سورفکتانت آنیونی [۱۳] می‌تواند مؤثر باشد. تأثیر هم افزایی نانوذرات و سورفکتانت‌ها نیز برای دستیابی به کاهش مؤثر کشش سطحی، کشش بین سطحی سطحی شورآب/نفت و تغییر ترشوندگی سنگ‌های مخزن مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴ و ۱۶]. جذب سطحی کمپلکس‌های فعال سطحی، تشکیل شده از نانوذرات و سورفکتانت‌ها، در سطح مشترک مایع-مایع و مایع-جامد باعث بهبود خواص سطحی بیشتر از سورفکتانت یا نانوذرات به تنهایی می‌شود. این نتایج به فعالیت سطحی بالای مولکول‌های سورفکتانت‌ها، پایداری نانوذرات در شرایط مخزن، و همچنین نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات نسبت داده شده است [۱۷]. علی‌رغم این نتایج، اثرات هم افزایی نانوذرات و سورفکتانت‌ها بر کشش سطحی و همچنین، تغییر ترشوندگی سنگ مخزن هنوز واضح نیست. فعل و انفعالات الکترواستاتیکی بین نانوذرات و سورفکتانت‌ها می‌تواند به شکل جاذبه‌ها یا دافعه‌های الکترواستاتیکی باشد و ممکن است فعالیت‌های سطحی را تقویت یا مهار کند. عامل دیگری که روی عملکرد فوم برای تغییر ترشوندگی تأثیرگذار است، توالی تزریق آن در مغزه یا سازند است که تا به حال مورد بررسی قرار نگرفته است. شبیب-اصل و همکاران نشان دادند تزریق فوم در حالت ثالثیه دارای رفتار بسیار متفاوتی با حالت ثانویه دارد [۱۸]. هر چند آن‌ها

1. Multiple-contact Miscible  
2. Fingering  
3. Sweep Efficiency  
4. Breakthrough

قطر ۱۵ nm (با فراوانی بزرگتر از ۰.۹۸٪) از NANO SHEL به صورت پودر جامد خریداری شد. خواص پایداری این نانوذره در مطالعات مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۴ و ۲۵]. سورفکتانت آنیونی Sodium dodecyl sulfate (SDS) نیز به صورت پودر از شرکت MERCK خریداری شد. فرمول اصلی آن  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$  است. غلظت بحرانی این سورفکتانت برابر با ۰.۰۴ wt٪ می‌باشد. در این کار از آب دی‌یونیزه با رسانایی کمتر از ۵  $\mu\text{S}$  به عنوان حلال سورفکتانت و نانوذره استفاده شد.

نفت خام: نمونه نفت استفاده شده در این کار از یکی از چاه‌های میدان نفتی اهواز تهیه شده است. این نفت در شرایط محیط از کاغذ صافی با مشبک‌های ۴۲  $\mu\text{m}$  عبور داده شد. پس از تصفیه، ویسکوزیته و دانسیته آن اندازه‌گیری شد که به ترتیب برابر ۶ cp و ۰/۸۱  $\text{g/cm}^3$  بود.

سنگ: در این مطالعه از شیشه به عنوان نماینده‌ای از مخزن ماسه سنگی استفاده شد.

#### تهیه محلول مولد فوم

مقدار از پیش تعیین شده نانوذره را در آب مقطر ریخته و توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط همگن می‌کنیم. محلول در این مرحله مقداری غیرشفاف است که به تشکیل توده‌های نانوذره‌ای نسبت داده می‌شود. مخلوط جدید شیری رنگ را به مدت ۱۰ min توسط دستگاه فراصوت با توان ۹۰ W و فرکانس ۲۰ kHz همگن می‌کنیم تا شفاف شود. در صورت نیاز به اضافه کردن سورفکتانت، مقدار از پیش تعیین شده سورفکتانت را به نانوسیال شفاف اضافه می‌کنیم. مخلوط جدید دوباره با همزن مغناطیسی همگن می‌شود. به مخلوط نانوسیال، ۲۴ h استراحت داده می‌شود تا رسوب گذاری احتمالی انجام شود. سپس، مایع شفاف بالایی را به عنوان محلول مولد فوم جدا می‌کنیم.

دلیلی برای این رفتار ذکر نکردند ولی این رفتار را توالی تزریق نسبت دادند. عزیز و همکاران در مطالعه شبیه‌سازی در مقیاس حفره، رفتار متفاوت بازیافت نفت در حالت ثانویه و ثالثیه را به عدد پکلت نسبت دادند [۱۹]. آن‌ها نشان دادند که بازیافت نفت در مناطق کنترل شده توسط همرفتی (عدد پکلت بالاتر) بیشتر از مناطق تحت رژیم نفوذ<sup>۱</sup> است. بر اساس دیگر مطالعات شبیه‌سازی در مقیاس حفره، جابجایی سیال تزریقی با فیلم مایع بین نفت و سنگ تابعی از رژیم حاکم بر این جابه‌جایی است [۲۰ و ۲۱]. دیگر مطالعات شبیه‌سازی اخیر نیز نشان داد که در تزریق ثالثیه و همچنین در مواردی که ریخت شناسی حفرات ناهمگن است، به دلیل ایجاد مناطق سکون، تغییر ترشوندگی به تأخیر می‌افتد [۲۲ و ۲۳]. قابل ذکر است طی مطالعات انجام شده تاکنون شواهد آزمایشگاهی مبنی بر رفتار تغییر ترشوندگی تحت رژیم‌های همرفتی و انتشاری ارائه نشده است.

با توجه به تاریخچه ارائه شده عدم وجود مطالعه اصولی روی تأثیر مخلوط سورفکتانت و نانوذره بر خواص بین سطحی شامل کشش سطحی و ترشوندگی موجب فقدان درک کامل در مورد اثر این مخلوط بر تحرک پذیری فوم شده است. کشش سطحی و ترشوندگی در این مطالعه به ترتیب توسط روش قطره آویزان و روش قطره سیسیل اندازه‌گیری می‌شود. عدم وجود شواهد آزمایشگاهی بر تأثیر رژیم همرفتی و انتشاری روی توانایی تغییر ترشوندگی سنگ توسط محلول مولد فوم ما را به سمتی سوق داد تا این دو رژیم را در دستگاه زاویه تماس پیاده سازی کنیم. به این ترتیب، دو سری آزمایش زاویه تماس یکی در حضور رژیم انتشاری و دیگری در حضور رژیم همرفتی انجام خواهد شد.

#### فعالیت‌های آزمایشگاهی

##### مواد

نانوذره و سورفکتانت: نانوذره کلسیم کربنات با

1. Diffusion

می‌شدند. نور پشتی یکنواختی و شدیدی جهت بهبود کنتراست به منظور اندازه‌گیری دقیق تعبیه شد. به محض اینکه قطره نفت آویزان به حجم مناسبی برسد (که توسط نرم افزار ذکر شده تشخیص داده می‌شود) تزریق نگه داشته می‌شود. سپس نرم‌افزار شروع به اندازه‌گیری و ثبت داده‌های کشش سطحی با زمان می‌کند. اندازه‌گیری کشش بین سطحی تا زمانی ادامه می‌یابد که میزان کشش سطحی با زمان تغییر معنی‌داری نکند و سیستم به تعادل نسبی برسد.

#### اندازه‌گیری زاویه تماس

زاویه تماس به زاویه بین میان‌رویبه دو سیال امتزاج ناپذیر و سطح سنگ در فاز سنگین‌تر می‌گویند. زاویه تماس معیاری برای تعیین ترسوندگی می‌باشد. در سیستم نفت/آب/سنگ، اگر زاویه تماس کمتر از  $90^\circ$  باشد آن سیستم آب‌دوست است و اگر زاویه تماس بزرگتر از  $90^\circ$  باشد به آن سیستم نفت‌دوست می‌گویند. حالت خنثی زمانی است که سنگ تمایلی به پخش شدگی هیچ کدام از سیالات نداشته و زاویه تماس آن برابر  $90^\circ$  باشد. در این مطالعه برای اندازه‌گیری زاویه تماس سیستم سنگ کربناته/نفت خام/شورآب از روش قطره سیسیل<sup>۲</sup> استفاده شد. هدف این مجموعه از آزمایش‌ها ارزیابی تغییر ترسوندگی ماسه سنگ است. برای اندازه‌گیری زاویه تماس از همان ابزار اندازه‌گیری کشش بین سطحی استفاده می‌شود با این تفاوت که قطره نفتی آزاد می‌شود و به سطح زیرین سنگ می‌چسبند. سپس، زاویه تماس با زمان اندازه‌گیری می‌شود تا جایی که این پارامتر با زمان تغییر معنی‌داری نکند و سیستم به تعادل نسبی برسد.

در این مطالعه از شیشه به عنوان نماینده ماسه سنگ استفاده شده است. قطعه نازک<sup>۴</sup> شیشه‌ای

#### اندازه‌گیری pH و تیتراسیون

میزان شوری و pH روی بار نانوذره و در نتیجه رفتار جذب سطحی تأثیر دارد. نقطه ایزو الکترونیک برای نانوذره کلسیم کربنات دارای pH بین ۹ تا ۱۱ است. بالا رفتن pH منجر به کاهش بار نانوذره به سمت منفی می‌شود. بنابراین، به منظور حذف تأثیر بار نانوذره و شوری بر روی نتایج آزمایش ترشوندگی، این دو پارامتر باید ثابت بمانند. شوری در همه آزمایش‌ها به صورت یکسان است و صفر در نظر گرفته شد. در مورد خاصیت اسیدی و بازی محلول، از محلول باز سدیم هیدروکسید با غلظت ۰.۱ wt% جهت تغییر pH محلول مولد فوم به pH خنثی استفاده شد. پس از ساخت محلول مولد فوم، pH آن اندازه‌گیری شد که در اکثر موارد اندکی اسیدی بود. یک تا چند قطره از محلول بازی آماده شده داخل محلول مولد فوم ریخته شده و توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. هم‌زمان توسط دستگاه pH سنج میزان pH محلول مولد فوم مورد بررسی قرار می‌گیرد. این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که pH محلول مولد فوم به pH خنثی رسیده باشد. قابل ذکر است، در فرآیند تیتراسیون، محلول مولد فوم بایستی در دور آرام همزده شود تا هیچ فومی در طول این فرآیند تشکیل نگردد. با توجه به حجم کم محلول بازی استفاده شده (معمولاً کمتر از سه قطره)، تأثیر آن روی غلظت سورفکتانت و نانوذره ناچیز در نظر گرفته شد.

#### اندازه‌گیری کشش بین سطحی

برای اندازه‌گیری کشش سطحی محلول مولد فوم/ هوا از روش قطره آویزان استفاده شد. محلول مولد فوم توسط پمپ سرنگی (JMS, SP-500) به آرامی از منبع به داخل نیدل تزریق می‌شود تا قطره محلول مولد فوم شکل بگیرد. عکس‌های قطره نفت آویزان توسط دوربین میکروسکوپی دیجیتال دینولایت<sup>۱</sup> ثبت و نظارت می‌شدند. سپس این تصاویر توسط نرم افزار تحلیل شکل قطره<sup>۲</sup> آنالیز

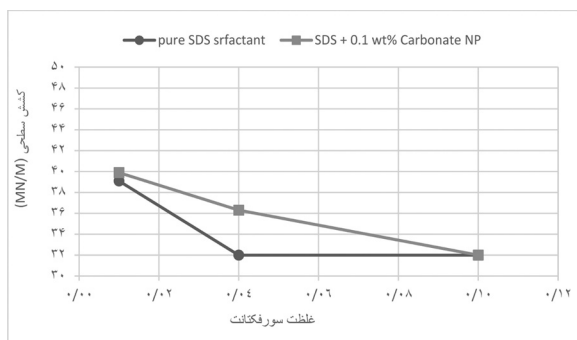
1. Dino-lite

2. Drop Shape Analysis (DSA)

3. Sessile Drop Technique

4. Thin Section

کاهش مقدار سورفکتانت‌های آزاد منجر به افزایش کشش سطحی خواهد شد. با توجه به شکل ۱، در غلظت‌های بالاتر (نزدیک به ۰/۱ درصد وزنی از سورفکتانت) به دلیل فراوانی سورفکتانت آزاد، کاهش تعدادی از سورفکتانت‌های آزاد بر اثر جذب سطحی تأثیری بر کشش سطحی تعادلی ندارد.



شکل ۱ کشش سطحی محلول مولد فوم و هوا در بازه غلظت سورفکتانت.

شکل ۲ تصاویر مربوط به کشش سطحی محلول‌های مولد فوم مختلف مورد استفاده در این مطالعه را نمایش می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، اضافه کردن نانوذره به آب مقطر منجر به کاهش اندک کشش سطحی می‌شود. اضافه کردن سورفکتانت به آب مقطر منجر به آویزان‌تر شدن قطره نسبت به آب مقطر و در نتیجه کاهش معنی دار کشش سطحی می‌شود. حضور نانوذره در محلول سورفکتانتی منجر به کروی‌تر شدن قطره و در نتیجه افزایش کشش سطحی می‌شود که در تطابق با نتایج شکل ۱ می‌باشد.

آب مقطر	نانوذره ۰/۱ درصد وزنی	سورفکتانت CTAB در ۰/۰۴ درصد وزنی	نانوذره ۰/۱ درصد وزنی + سورفکتانت CTAB در ۰/۰۴ درصد وزنی
۷۱ mN/m	۶۸ mN/m	۳۲ mN/m	۳۷ mN/m

شکل ۲ تصویر قطره آویزان به همراه مقادیر کشش سطحی برای محلول‌های مولد فوم مختلف استفاده شده در این مطالعه

### اندازه‌گیری زاویه تماس

تغییر ترشوندگی شیشه نفت‌دوست توسط آب مقطر

تغییرات زاویه تماس شورآب/شیشه نفت‌دوست/نفت

داخل نفت غوطه ور شده و در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۱ روز در آن تحت فرآیند پیرسازی قرار می‌گیرد. سپس، قطعه نازک شیشه از نفت خارج و نفت روی آن به آرامی توسط دستمال خشک می‌شود. برای پاک کردن لایه نفتی اضافی از سطح کلسیت، قطعه نازک سنگ در محلول سیکلو هگزان و نرمان هپتان قرار می‌گیرد. زمانی که محلول در اثر انحلال نفت تیره شد، با محلول تازه و شفاف جایگزین می‌شود. بعد از دو تا سه تکرار، دیگر نفتی از روی سنگ داخل محلول حل نشد و محلول شفاف ماند. سپس شیشه را درون ظرف اندازه‌گیری زاویه تماس داخل آب پرشور که  $100000\text{ ppm}$  از NaCl می‌باشد را قرار داده و زاویه تماس با زمان ثبت شد. به منظور تعویض این آب با محلول مولد فوم، از بالای محفظه زاویه تماس به آن محلول مولد فوم وارد می‌شود و از پایین و سمت مقابل مخلوط آب پرشور و محلول مولد فوم خارج می‌شود. این عمل تا جایی ادامه می‌یابد که تنها محلول مولد فوم در محفظه باقی بماند. زاویه تماس پس انداختن قطره یا پس از تعویض محلول‌های آبی به مدت ۲ روز پایش می‌شود.

### نتایج و بحث

#### اندازه‌گیری کشش سطحی

آزمایش کشش سطحی برای محلول سورفکتانتی و مخلوط سورفکتانت و نانوذره  $10\%$  wt در غلظت‌های مختلفی از سورفکتانت انجام شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت در بازه غلظت سورفکتانت بالاتر از کشش سطحی محلول سورفکتانتی است. اختلاف کشش سطحی مخلوط نانوذره و سورفکتانت با محلول سورفکتانتی در  $0.04\%$  درصد وزنی از سورفکتانت در بیشترین حالت خود قرار دارد. به نظر می‌رسد با جذب سطحی سورفکتانت آنیونی بر سطح نانوذره کربنات، از تعداد سورفکتانت‌های آزاد در محلول کاسته می‌شود.

دیگر، در آزمون جدید اثر انتشار حذف شده است. همانطور که در **شکل ۵** مشاهده می‌شود، آب مقطر در حالت همرفتی زاویه تماس را تا  $76^\circ$  کاهش داده است که به صوت معنی‌داری کمتر از زاویه تماس تعادلی در حالت انتشاری (قطره اول) می‌باشد. به عبارت دیگر، در قطره اول، آب مقطر توانایی انتشار در لایه آب پرشور تشکیل شده در مرحله قبلش را ندارد. پورا کابریان و همکاران نشان دادند که حضور آب پرشور در فیلم آبی، با افزایش بار سنگ و نفت به سمت مقادیر مثبت، موجب نازک شدن آن فیلم آبی می‌شود [۲۶]. آن‌ها بیان کردند انتقال یون در چنین لایه‌هایی سختتر از لایه‌های ضخیم است. بنابراین، هرچند آب مقطر توانایی بالقوه در تغییر ترشوندگی دارد، ولی عدم انتشار آب به لایه آب پرشور در قطره اول موجب عدم تأثیر گذاری آن می‌شود.

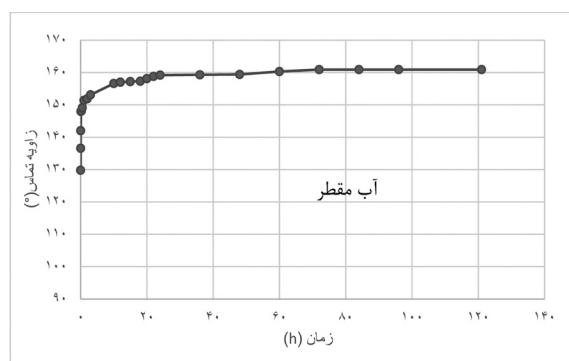


**شکل ۵** مقایسه زاویه تماس قطره اول و دوم به ترتیب در حالت انتشار و همرفتی برای آب مقطر.

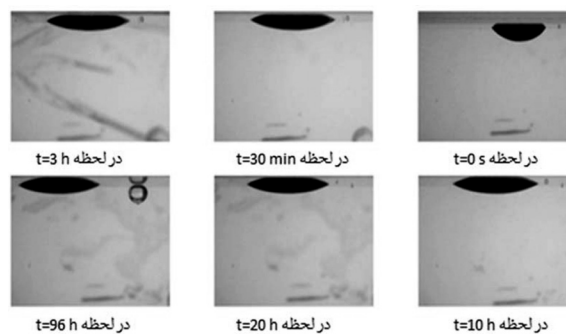
#### تغییر ترشوندگی شیشه نفت‌دوست توسط نانوسیال

تغییرات زاویه تماس محلول آبی/شیشه نفت‌دوست/نفت خام بر حسب زمان در **شکل ۶** نمایش داده شده است. همانند بخش قبلی، در ابتدا آب پر شور به مدت ۴۸ h در تماس مستقیم با سطح شیشه نفت‌دوست است. سپس، قطره اول نفت رها شده و به سطح زیرین شیشه می‌چسبد. پس از ۴۸ h، زاویه تماس آب پرشور/شیشه نفت‌دوست/نفت خام به تعادل می‌رسد. سپس، بر اساس قسمت فعالیت‌های آزمایشگاهی، فاز آبی محفظه به تدریج با نانوسیال (۱/۰ درصد وزنی از کلسیم کربنات) تعویض می‌شود.

خام بر حسب زمان در **شکل ۳** نمایش داده شده است. در ابتدا آب پر شور به مدت ۴۸ h در تماس مستقیم با سطح شیشه نفت‌دوست است. سپس، قطره اول نفت رها شده و به سطح زیرین شیشه می‌چسبد. پس از ۴۸ h، زاویه تماس آب پرشور/شیشه نفت‌دوست/نفت خام به تعادل می‌رسد. سپس، بر اساس قسمت فعالیت‌های آزمایشگاهی، فاز آبی محفظه به تدریج با آب مقطر تعویض می‌شود. **شکل ۳** نشان می‌دهد که در این حالت آب مقطر توانایی تغییر ترشوندگی شیشه نفت‌دوست را ندارد. **شکل ۴** تصاویر مربوط به قطره اول نفت را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.



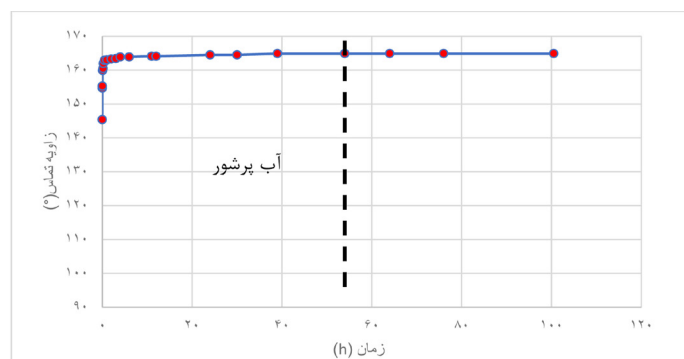
**شکل ۳** زاویه تماس بر حسب زمان برای سیستم نفت خام/شیشه نفت‌دوست/آب مقطر.



**شکل ۴** عکس قطره نفت آزاد شده در ساعات مختلف در سیستم نفت خام/شیشه نفت‌دوست/آب مقطر.

پس از ۲۴ h قطره دوم نفتی در کنار قطره اول نفت قرار گرفت و زاویه تماس آن با زمان پایش شد. از آنجا که سطحی که در حال حاضر توسط قطره دوم نفت اشغال شده است قبلاً در تماس آزاد با محلول مولد فوم بوده است رژیم حاکم بر این تغییر ترشوندگی همرفتی می‌باشد. به عبارت





شکل ۶ زاویه تماس بر حسب زمان برای سیستم نفت خام/شیشه نفت دوست/نانوسیل

همرفتی زاویه تماس را به  $90^\circ$  کاهش داده است که به صوت معنی داری کمتر از زاویه تماس تعادلی در حالت انتشاری (قطره اول) می باشد. از مقایسه شکل ۸ با شکل ۵ می توان پی برد که در رژیم همرفتی، حضور نانوذره از قدرت تغییر ترشوندگی آب مقطر به سمت آب دوستی می کاهد. با توجه به منفی بودن بار سطح شیشه و نفت، نانوذره با بار مثبت روی آن ها می تواند جذب شود. جذب سطحی نانوذره منجر به افزایش بار سطح شیشه و نفت به سمت مقادیر مثبت تر خواهد شد. بنابراین، دافعه میان شیشه و نفت کمتر شده و لایه آبی بین شیشه و نفت نسبت به حالتی که نانوذره وجود ندارد (آب مقطر) نازک تر می شود. بر اساس تئوری DLVO، نازک تر شدن لایه آبی منجر به نفت دوستی بیشتر سیستم خواهد شد.

شکل ۶ نشان می دهد که در این حالت نانوسیل توانایی تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست را ندارد. به عبارت دیگر، نانوسیل ذکر شده توانایی انتشار در لایه آب پرشور تشکیل شده در مرحله قبل را ندارد. شکل ۷ تصاویر مربوط به قطره اول نفت را در زمان های مختلف نشان می دهد.

پس از ۲۴ h قطره ی دوم نفتی در کنار قطره اول نفت قرار گرفت و زاویه تماس آن با زمان پایش شد. همانطور که ذکر شد، سطحی که در حال حاضر توسط قطره دوم نفت اشغال شده است قبلاً در تماس آزاد با محلول مولد فوم بوده است. بنابراین، رژیم حاکم بر این تغییر ترشوندگی همرفتی می باشد. به عبارت دیگر، زاویه تماس قطره جدید تحت تأثیر انتشار نمی باشد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود، نانو سیال در حالت



شکل ۷ عکس قطره نفت اول آزاد شده در ساعات مختلف در سیستم نفت خام/شیشه نفت دوست/نانوسیل.

فعالتهای آزمایشگاهی، فاز آبی محفظه به تدریج با محلول سورفکتانتی (CMC ۱ از سورفکتانت SDS) تعویض می‌شود. **شکل ۹** نشان می‌دهد که در این حالت، محلول سورفکتانتی قادر به تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست است و تنها ۵° از میزان نفتی دوستی شیشه را کاسته است. **شکل ۱۰** تصاویر مربوط به قطره اول نفت را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.

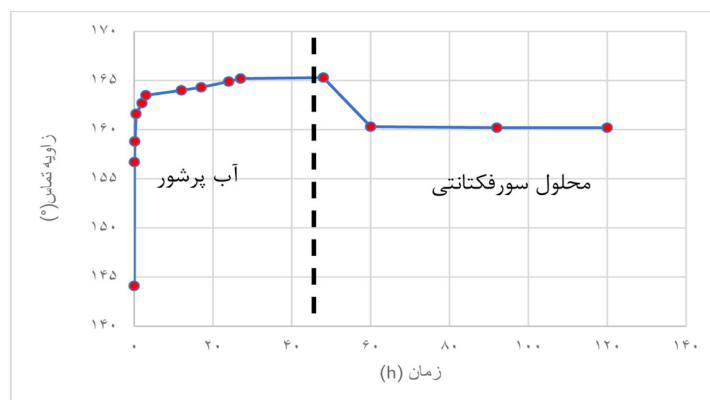
پس از ۲۴ ساعت قطره‌ی دوم نفتی در کنار قطره اول نفت قرار گرفت و زاویه تماس آن با زمان پایش شد. همانطور که ذکر شد، سطحی که در حال حاضر توسط قطره دوم نفت اشغال شده است قبلاً در تماس آزاد با محلول مولد فوم بوده است. بنابراین، رژیم حاکم بر این تغییر ترشوندگی همرفتی می‌باشد. به عبارت دیگر، زاویه تماس قطره جدید تحت تأثیر انتشار نمی‌باشد.



**شکل ۸** مقایسه زاویه تماس قطره اول و دوم به ترتیب در حالت انتشار و همرفتی برای نانوسیال.

### تغییر ترشوندگی تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست توسط محلول سورفکتانتی

تغییرات زاویه تماس محلول آبی/شیشه نفت دوست/نفت خام بر حسب زمان در **شکل ۹** نمایش داده شده است. همانند بخش‌های قبلی، در ابتدا آب پر شور به مدت ۴۸ h در تماس مستقیم با سطح شیشه نفت دوست است. سپس، قطره اول نفت رها شده و به سطح زیرین شیشه می‌چسبد. پس از ۴۸ h، زاویه تماس آب پر شور/شیشه نفت دوست/نفت خام به تعادل می‌رسد. سپس، بر اساس قسمت



**شکل ۹** زاویه تماس بر حسب زمان برای سیستم نفت خام/شیشه نفت دوست/محلول سورفکتانتی.



**شکل ۱۰** عکس قطره نفت اول آزاد شده در ساعات مختلف در سیستم نفت خام/شیشه نفت دوست/محلول سورفکتانتی.



پرسور به مدت ۴۸ h در تماس مستقیم با سطح شیشه نفت دوست است. سپس، قطره اول نفت رها شده و به سطح زیرین شیشه می چسبد. پس از ۴۸ h، زاویه تماس آب پرسور/شیشه نفت دوست/نفت خام به تعادل می رسد. سپس، بر اساس قسمت فعالتهای آزمایشگاهی، فاز آبی محفظه به تدریج با مخلوط سورفکتانت (۱ CMC از SDS) و نانوذره (۰/۱ درصد وزنی از کلسیم کربنات) تعویض می شود. شکل ۱۲ نشان می دهد که در این حالت مخلوط سورفکتانت و نانوذره توانسته است بعد از ۴۸ h زاویه تماس شیشه را از  $158^\circ$  به  $143^\circ$  (به میزان  $16^\circ$ ) کاهش دهد. شکل ۱۳ تصاویر مربوط به قطره نفت را در این سیستم و در زمانهای مختلف نشان می دهد.

در مخلوط سورفکتانت و نانوذره، به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی، مولکولهای سورفکتانت با بار مخالف بر سطح نانوذره جذب می شوند [۲۷ و ۲۸]. همان طور که ذکر شد، نمود این پدیده را می توان در نتایج کشش سطحی این مطالعه نیز مشاهده کرد. بر اساس این پدیده، مخلوط سورفکتانت و نانوذره را می توان به سه بخش تقسیم بندی کرد. بخش اول، مولکولهای سورفکتانتی می باشند که روی سطح نانوذره جذب نشده اند که آنها را مولکولهای سورفکتانت آزاد می نامیم. بخش دوم، ذرات نانو می باشند که مولکولهای سورفکتانت به آن جذب شده است.

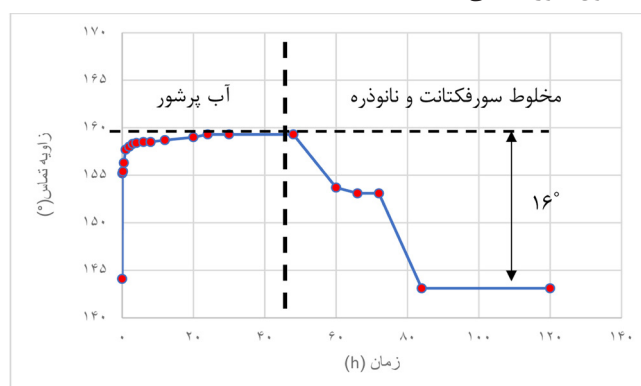
همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، محلول سورفکتانتی در حالت همرفتی زاویه تماس را به  $45^\circ$  درجه کاهش داده است که به صوت معنی داری کمتر از زاویه تماس تعادلی در حالت انتشاری (قطره اول) می باشد. از مقایسه شکل ۱۱ با شکل ۵ و شکل ۸ می توان پی برد که در رژیم همرفتی، توانایی سورفکتانت برای تغییر ترشوندگی به سمت آب دوستی بیشتر از نانوذره و آب مقطر می باشد. در رژیم همرفتی، به دلیل نبود انتشار، جابه جایی آب پرسور با آب کم شور به سرعت انجام می گیرد. به عبارت دیگر، سرعت جابه جایی بیشتر رژیم همرفتی نسبت به رژیم انتشاری عامل تغییر ترشوندگی بیشتر به سمت آب دوستی در رژیم همرفتی می باشد.

#### تغییر ترشوندگی تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست توسط مخلوط سورفکتانت و نانوذره

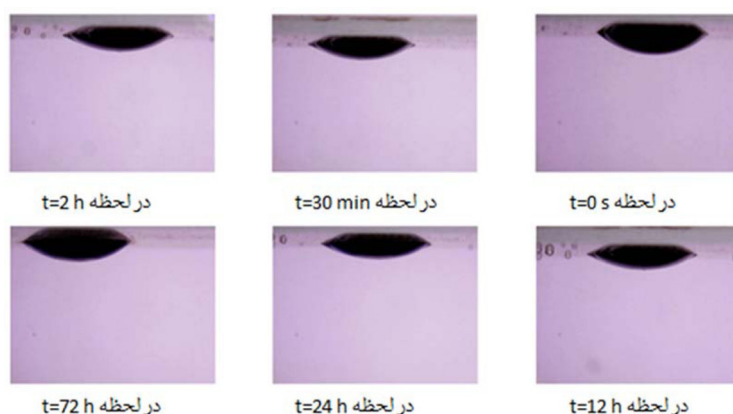
تغییرات زاویه تماس محلول آبی/شیشه نفت دوست/نفت خام بر حسب زمان در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. همانند بخشهای قبلی، در ابتدا آب



شکل ۱۱ مقایسه زاویه تماس قطره اول و دوم به ترتیب در حالت انتشار و همرفتی برای محلول سورفکتانتی.



شکل ۱۲ زاویه تماس بر حسب زمان برای سیستم نفت خام-شیشه نفت دوست-مخلوط سورفکتانت و نانوذره.



شکل ۱۳ عکس قطره اول نفت آزاد شده در ساعات مختلف در سیستم نفت خام/شیشه نفت دوست/مخلوط سورفکتانت و نانوذره.

رژیم حاکم بر این تغییر ترشوندگی همرفتی می‌باشد. به عبارت دیگر، زاویه تماس قطره جدید تحت تأثیر انتشار نمی‌باشد. همان طور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، مخلوط سورفکتانت و نانوذره در حالت همرفتی زاویه تماس را به  $23^\circ$  کاهش داده است که به صوت معنی‌داری کمتر از زاویه تماس تعادلی در حالت انتشاری (قطره اول) می‌باشد.



شکل ۱۴ مقایسه زاویه تماس قطره اول و دوم به ترتیب در حالت انتشار و همرفتی برای مخلوط سورفکتانت و نانوذره.

از مقایسه شکل ۱۴ با شکل ۱۱، شکل ۵ و شکل ۸ می‌توان پی برد که در رژیم همرفتی، توانایی مخلوط سورفکتانت و نانوذره برای تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوستی بیشتر از دیگر محلول‌ها بالاتر می‌باشد. همانطور که ذکر شد، در رژیم همرفتی، به دلیل نبود انتشار، جابه‌جایی آب پرشور با آب کم‌شور به سرعت انجام می‌گیرد. به عبارت دیگر، سرعت جابه‌جایی بیشتر رژیم همرفتی نسبت به رژیم انتشاری عامل تغییر ترشوندگی بیشتر به سمت آب دوستی در رژیم همرفتی می‌باشد.

بخش سوم، نانوذراتی می‌باشند که مولکول‌های سورفکتانت به صورت معنی‌داری روی آن‌ها جذب نشده و بار سطحی آن را تغییر نداده‌اند. دافعه الکتریکی میان سورفکتانت آزاد (دارای سرگروه با بار منفی) و شیشه (دارای سطحی بار منفی [۲۹]) موجب می‌شود تا سورفکتانت‌ها نتوانند به سطح نزدیک شوند. در نقطه مقابل، نانوذره دارای کلسیم کربنات (دارای سطحی بار مثبت [۲۹]) روی سطح شیشه جذب و بار سطحی شیشه را به سمت مثبت افزایش می‌دهد. این امر موجب کاهش بار دافعه میان سورفکتانت و شیشه می‌شود. لذا با حرکت سورفکتانت به سمت سطح شیشه و جذب زنجیر به زنجیر مولکول‌های سورفکتانت به مولکول‌های نفتی چسبیده به سطح شیشه، ترشوندگی به سمت آب‌دوستی بیشتر تغییر می‌یابد. با مقایسه نتایج شکل ۹ و شکل ۱۲ می‌توان دریافت که در غیاب نانوذره، پدیده جذب سطحی سورفکتانت [۳۰] و [۳۱] یا پدیده‌های دیگر نظیر جفت شدگی [۳۲] به صورت معنی‌داری کمتر اتفاق می‌افتد. این مشاهده تأییدکننده تأثیر نانوذره در بهبود حرکت سورفکتانت به سطحی شیشه می‌باشد.

پس از ۲۴ h قطره‌ی دوم نفتی در کنار قطره اول نفت قرار گرفت و زاویه تماس آن با زمان پایش شد. همانطور که ذکر شد، سطحی که در حال حاضر توسط قطره دوم نفت اشغال شده است قبلاً در تماس آزاد با محلول مولد فوم بوده است. بنابراین،

## نتیجه گیری

افزایش کشش سطحی قطره شد. این مشاهده به جذب سطحی سورفکتانت با بار مخالف روی نانوذره و کاهشش سورفکتانت‌های آزاد نسبت داده شد. به عبارت دیگر با جذب مولکول‌های سورفکتانت بر سطح نانوذرات، نانوذرات به صورت جزئی آب‌گریز می‌شود. نانوذرات آب‌گریز شده با فعالیت در میان‌رویه‌ها موجب تغییر ترشوندگی معنی‌دار به سمت آب‌دوستی نسبت به محلول سورفکتانتی تنها می‌شوند. در رژیم انتشاری، محلول‌های آب مقطر و نانوسیال (۰/۱ درصد وزنی از نانوذره کلسیم کربنات)، قابلیت تغییر ترشوندگی شیشه را به سمت آب‌دوستی بیشتر نداشتند. محلول سورفکتانتی (CMC ۱ از سورفکتانت SDS) تنها ۵° از نفت دوستی شیشه کاهش داد. مخلوط سورفکتانت و نانوذره این تغییر ترشوندگی را به ۱۶° رساند. در رژیم همرفتی، بر خلاف رژیم انتشاری، هردو آب مقطر و نانوسیال دارای توانایی تغییر ترشوندگی شیشه به سمت آب‌دوستی بیشتر بودند. با این حال ترشوندگی تعادلی ایجاد شده برای آب مقطر (۷۶°) آب‌دوست‌تر از نانوسیال (۷۶°) بود. این رفتار به جذب نانوذره با بار مخالف روی سطح شیشه نسبت داده شد. محلول سورفکتانتی موجب بهبود بیشتر ترشوندگی به ۴۵° شد. مخلوط سورفکتانت و نانوذره بهترین نتیجه را در این زمینه داشت و ترشوندگی را ۲۳° رساند. رژیم همرفتی یعنی رژیمی با عدد پکلت بالاتر دارای پتانسیل بیشتری برای تغییر ترشوندگی است.

در این مطالعه، توانایی محلول‌های متفاوت شامل آب مقطر، نانوسیال (نانوذره کربنات ۰/۱ درصد وزنی)، محلول سورفکتانتی (غلظت ۰/۰۴ درصد وزنی از SDS) و محلول سورفکتانت و نانوذره در تغییر ترشوندگی مخزن ماسه سنگی در دو رژیم انتشاری و همرفتی مورد بررسی قرار گرفت. قطعه نازک شیشه به عنوان نماینده مخزن ماسه سنگی انتخاب شد. در رژیم همرفتی، نشان داده شد آب مقطر و نانوسیال قابلیت تغییر ترشوندگی شیشه نفت دوست را ندارند. محلول سورفکتانتی قادر بود تنها ۵ درجه از نفت دوستی شیشه نفت‌دوست بکاهد. مخلوط سورفکتانت و نانوذره توانست ۱۶ درجه از نفت دوستی شیشه بکاهد و زاویه تماس شیشه نفت‌دوست را از ۱۵۹° به ۱۴۳° کاهش دهد. بنابراین، مخلوط سورفکتانت و نانوذره دارای بیشترین توانایی ترشوندگی به سمت ترشوندگی خنثی در میان دیگر محلول‌ها بود. به منظور پی بردن به دلیل این رفتار، کشش سطحی محلول‌های مختلف اندازه‌گیری شد. نشان داده شد که نانوسیال کربنات مقدار کمی کشش بین سطحی را نسبت به آب مقطر کاهش می‌دهد. محلول سورفکتانتی ۰/۰۴ درصد وزنی کشش سطحی آب مقطر را از ۷۲ به ۳۲ کاهش می‌دهد که می‌تواند علت عملکرد آن در تغییر ترشوندگی باشد. نتایج کشش سطحی نشان داد مخلوط نانوذره و سورفکتانت با کروی‌تر کردن قطره آویزان نسبت به محلول سورفکتانتی موجب

## مراجع

- [1]. Luo P, Zhang Y, Wang X, Huang S (2012) Propane-enriched CO<sub>2</sub> immiscible flooding for improved heavy oil recovery, *Energy and Fuels*, 26, 4: 2124–2135.
- [2]. Lake L W, Johns R, Rossen W R, Pope G A (2014) Fundamentals of enhanced oil recovery.
- [3]. Anazadehsayed A, Rezaee N, Naser J, Nguyen A V (2018) A review of aqueous foam in microscale, *Advances in Colloid and Interface Science*, 256: 203–229.
- [4]. Fu C, J Yu, Liu N (2018) Nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foam for waterflooded residual oil recovery, *Fuel*, 234: 809–813.
- [5]. Hurtado Y, Franco C A, Riazi M, Cortés F B (2020) Improving the stability of nitrogen foams using silica nanoparticles coated with polyethylene glycol, *Journal of Molecular Liquids*, 300: 112256.
- [6]. Pickering S U (1907) Cxevi.—emulsions, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91, 2001–2021.
- [7]. Worthen A J, Bagaria H G, Chen Y, Bryant S L, Huh C, Johnston K P (2013) Nanoparticle-stabilized carbon

- dioxide-in-water foams with fine texture, *Journal of Colloid and Interface Science*, 391, 142–151.
- [8]. Aroonsri A, Worthen A J, Hariz T, Johnston K P, Huh C, Bryant S L (2013) Conditions for generating nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foams in fracture and matrix flow, Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- [9]. Yekeen N, Kun T X, Al-Yaseri A, Sagala F, Idris A K (2021) Influence of critical parameters on nanoparticles-surfactant stabilized CO<sub>2</sub> foam stability at sub-critical and supercritical conditions, *Journal of Molecular Liquids*, 338: 116658.
- [10]. Chaturvedi K R, Narukulla R, Sharma T (2021) Effect of single-step silica nanoparticle on rheological characterization of surfactant based CO<sub>2</sub> foam for effective carbon utilization in subsurface applications, *Journal of Molecular Liquids*, 341: 16905.
- [11]. Xu K, Zhu P, Colon T, Huh C, Balhoff M (2017) A microfluidic investigation of the synergistic effect of nanoparticles and surfactants in macro-emulsion-based enhanced oil recovery, *SPE Journal*, 22, 02: 459–469.
- [12]. Ghosh P, Mohanty K K (2018) Novel application of cationic surfactants for foams with wettability alteration in oil-wet low-permeability carbonate rocks, *SPE Journal*, 23, 06: 2218–2231.
- [13]. Yekeen N, Malik A A, Idris A K, Reepei N I, Ganie K (2020) Foaming properties, wettability alteration and interfacial tension reduction by saponin extracted from soapnut (*Sapindus Mukorossi*) at room and reservoir conditions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195: 107591.
- [14]. Kumar A, Dixit C K (2017) Methods for characterization of nanoparticles, in *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*, Elsevier, 43–58.
- [15]. Kumar N, Mandal A (2018) Surfactant stabilized oil-in-water nanoemulsion: stability, interfacial tension, and rheology study for enhanced oil recovery application, *Energy and Fuels*, 32, 6: 6452–6466.
- [16]. Pal N, Kumar N, Saw R K, Mandal A (2019) Gemini surfactant/polymer/silica stabilized oil-in-water nanoemulsions: Design and physicochemical characterization for enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106464.
- [17]. Kuang W, Saraji S, Piri M (2018) A systematic experimental investigation on the synergistic effects of aqueous nanofluids on interfacial properties and their implications for enhanced oil recovery, *Fuel*, 220: 849–870.
- [18]. Shabib-Asl A, Ayoub M A, Elraies K A (2019) A new hybrid technique using low salinity water injection and foam flooding for enhanced oil recovery in sandstone rock, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174: 716–728.
- [19]. Aziz R, Joekar-Niasar V, Martínez-Ferrer P J, Godinez-Brizuela O E, Theodoropoulos C, Mahani H (2019) Novel insights into pore-scale dynamics of wettability alteration during low salinity waterflooding, *Scientific Reports*, 9, 1: 1–13.
- [20]. Aziz R, Niasar V, Erfani H, Martínez-Ferrer P J (2020) Impact of pore morphology on two-phase flow dynamics under wettability alteration, *Fuel*, 268: 117315.
- [21]. Alizadeh M, Fatemi M (2020) Mechanistic study of the effects of dynamic fluid/fluid and fluid/rock interactions during immiscible displacement of oil in porous media by low salinity water: Direct numerical simulation, *Journal of Molecular Liquids*, 114544.
- [22]. Alizadeh M, Fatemi M (2021) Pore-doublet computational fluid dynamic simulation of the effects of dynamic contact angle and interfacial tension alterations on the displacement mechanisms of oil by low salinity water, *International Journal of Multiphase Flow*, 143: 103771.
- [23]. Alizadeh M, Fatemi M, Mousavi M (2021) Direct numerical simulation of the effects of fluid/fluid and fluid/rock interactions on the oil displacement by low salinity and high salinity water: pore-scale occupancy and displacement mechanisms, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196: 107765.
- [24]. Rashidi M, Kalantariasl A, Saboori R, Haghani A, Keshavarz A (2021) Performance of environmental friendly water-based calcium carbonate nanofluid as enhanced recovery agent for sandstone oil reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196: 107644.
- [25]. Selvan P, Jebakani D, Jeyasubramanian K, Jebaraj D J J (2022) Enhancement of thermal conductivity of water based individual and hybrid SiO<sub>2</sub>/Ag nanofluids with the usage of calcium carbonate nano particles as stabilizing agent, *Journal of Molecular Liquids*, 345: 117846.
- [26]. Pourakaberian A, Mahani H, Niasar V (2021) The impact of the electrical behavior of oil-brine-rock interfaces on the ionic transport rate in a thin film, hydrodynamic pressure, and low salinity waterflooding effect, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 620: 126543.
- [27]. Farhadi H, Riahi S, Ayatollahi S, Ahmadi H (2016) Experimental study of nanoparticle-surfactant-stabilized CO<sub>2</sub> foam: Stability and mobility control, *Chemical Engineering Research and Design*, 111: 449–460.
- [28]. P Yazhgur, Noskov B A, Liggieri L, Lin S Y, Loglio G, Miller R, Ravera F (2013) Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers, *Soft Matter*, 9, 12: 3305–3314.
- [29]. Gu Y, Li D (2000) The  $\zeta$ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions, *Journal of Colloid and*

Interface Science, 226, 2: 328–339.

[30]. Standnes D C, Austad T (2000) Wettability alteration in chalk: 1. Preparation of core material and oil properties, Journal of Petroleum Science and Engineering, 28, 3: 111–121.

[31]. Kumar K, Dao E K, Mohanty K K (2008) Atomic force microscopy study of wettability alteration by surfactants, SPE Journal Onepetro, 13, 02, 137–145.

[32]. Hou B, Wang Y, Cao X, Zhang J, Song X, Ding M, Chen W (2016) Surfactant-induced wettability alteration of oil-wet sandstone surface: mechanisms and its effect on oil recovery, Journal of Surfactants and Detergents, 19, 2: 315–324.





Petroleum Research  
Research Article

Petroleum Research, 2022(August-September), Vol. 32, No. 124, 27-29  
DOI:10.22078/PR.2022.4635.3084

# Experimental Investigation of the Effect of Diffusion of Surface-active Material on Enhanced Oil Recovery Using Surfactant-nanoparticle Stabilized Foam in Sandstone Reservoirs

Nika Ghasempur, Mahdi Nazari Sarem\*, Afshin Akbari Dehkharghani

1 Faculty of Civil and Earth Resources Engineering, Islamic Azad University, Centre Tehran Branch, Tehran, Iran

mah.nazari\_sarem@iauctb.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4635.3084

Received: October/31/2021

Accepted: January/15/2022

## Introduction

Miscible gas injection is one of the common enhanced oil recovery methods [1]. In this type of injection, the main mechanism of increased oil production is to lower the viscosity and swelling of the oil in the form of multi-contact mixing [2]. One of the big challenges of this type of injection is the high mobility of the injected gas compared to the oil in place, which it causes fingering, low sweeping efficiency, and early breakthrough of the injected gas [3-5]. One of the relatively cheaper ways to improve the viscosity of carbon dioxide is to foam it. Foam can improve the mobility of the injection phase by increasing the apparent viscosity of the gas or improving the wettability of the reservoir rock toward a more water wetness.

The literature state that in addition to the interaction between surfactant and nanoparticle, the hysteresis related to the injection sequence affects the foam recovery. Therefore, in the current study, injection of foam stabilized with different foam agents is performed in both secondary and tertiary modes. To investigate the reason for the observed hysteresis, the mentioned sequences were implemented in the sessile drop method to observe the wettability changes over time. Wettability changes in the contact angle device will be representative of the convection and diffusion regime occurring in the real porous media.

## Materials and Methods

Calcium carbonate nanoparticles with a diameter of 15

nm were purchased from NANO SHEL as a solid powder. Sodium dodecyl sulfate (SDS), an anionic surfactant, was also purchased in powder form from Merck. The critical concentration of this surfactant is equal to 0.04 wt.%. In this study, deionized water with conductivity less than 5 microsiemens was used as the solvent of surfactant and nanoparticle. The oil sample used in this work was obtained from one of the Iranian oil fields. After filtration, its viscosity and density were measured, which were 6 cp and 0.81 g/cm<sup>3</sup>, respectively. Also, in this study, glass bids were used as a representative of the sandstone reservoir.

## IFT Measurement

Pendant drop method was used for IFT measurement in this study. Each experiment repeated three times to ensure the repeatability of the IFT measurement.

## Contact Angle Measurement

Sessile drop technique was used in this study to determine the contact angle of the lime stone/the crude oil/brine system. To age the rock, a thin section was immersed in water for 2 days, and immersed in oil for 21 days, at a temperature of 70 °C.

## Coreflooding Experiment

Nano fluid, surfactant solution, and the mixture surfactant and nanoparticle were injected in an oil-wet glass bid porous media in secondary and tertiary mode. The selection of solution samples was performed using the results of other experiments such as the IFT and the contact angle measurement.



**Results and Discussion**

**Coreflooding Results**

Figure 1 shows the tertiary recover factor of 0.1 wt.% of the nanoparticle.

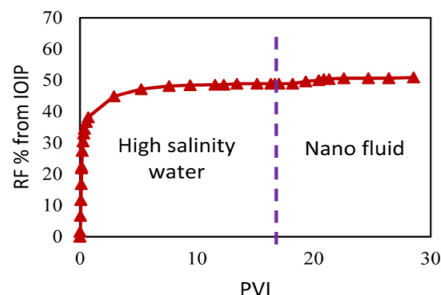


Fig. 1 Recovery factor versus injected pore volumes in tertiary mode for Nano fluid stabilized foam.

Figure 2 shows the tertiary recover factor of 0.1 wt. % of nanoparticle + 1 CMC of surfactant.

Figure 1 shows the tertiary recover factor of 0.1 wt. % of nanoparticle + 1.5 CMC of surfactant.

Figure 3. Recovery factor versus injected pore volumes in tertiary mode nanoparticle-surfactant stabilized foam with high adsorption

Based on the results, the nanoparticle-surfactant stabilized foam with high adsorption recovers the most oil followed by nanoparticle-surfactant stabilized foam with low adsorption and Nano fluid, respectively.

**The Effect of Interfacial Tension**

Based on the manuscript, the change in IFT by adding nanoparticle to the surfactant solution is due to the adsorption of surfactants on the surface of nanoparticles. The maximum adsorption occurred at 1 CMC of surfactant and 0.1 wt.% of nanoparticle. The low adsorption was observed at 0.5 and 1.5 CMC of surfactant.

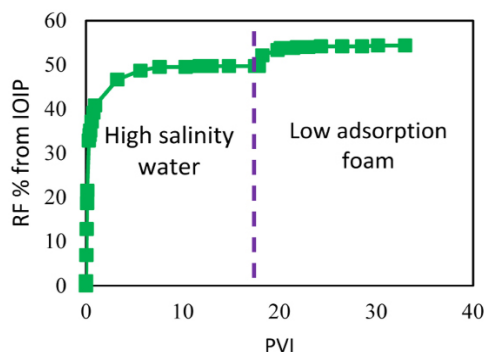


Fig. 2 Recovery factor versus injected pore volumes in tertiary mode nanoparticle-surfactant stabilized foam with low adsorption.

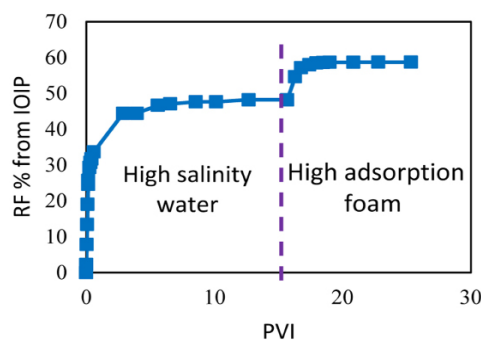


Fig. 3 Recovery factor versus injected pore volumes in tertiary mode nanoparticle-surfactant stabilized foam with high adsorption.

**The effect of Wettability Alteration**

As shown in Figure 4, the most change in wettability also belongs to the high adsorption foam.

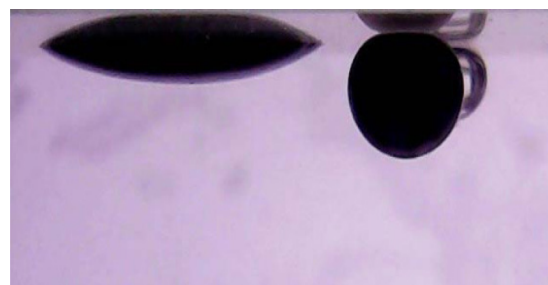


Fig. 4 The change in the contact angle from the initial state [left] to the equilibrium [right] for high adsorption foam.

**Conclusions**

This study provides insight into the interaction between nanoparticles and surfactants as well as the hysteresis of the foam injection sequence are investigated. For this purpose, secondary and tertiary core injection experiments were performed on synthetic glass core to investigate the oil recovery behavior of foam stabilized with calcium carbonate nanoparticles and SDS surfactant in sandstone reservoirs. According to the results, the secondary oil recovery by foam stabilized with a mixture of 0.04 wt.% of surfactant and 0.1% w of nanoparticles is significantly higher than the foam stabilized with counterpart nanoparticle and surfactant. In all cases, tertiary oil recovery was significantly lower than the tertiary mode. This phenomenon was attributed to the diffusion regime governing tertiary recovery compared to the convective regime in the secondary injection. In order to prove this hypothesis, the aging process performed in the core injection experiments was repeated in the contact angle device. In the diffusion regime, the Nano fluid could not change the wettability of the glass to more water-wetness. The surfactant solution reduced the glass oil-wetness by only 5 degrees. The mixture of surfactant and nanoparticles brought this change in wettability to 16. The Nano fluid, surfactant solution, and mixture of surfactant and nanoparticles brought

the initial wettability of about  $150^\circ$  to  $76^\circ$ ,  $45^\circ$ , and  $23^\circ$ , respectively, which confirms the higher rate of convective regime in the change of wettability. Based on surface tension experiments, the superior behavior of the surfactant and nanoparticle mixture was attributed to the adsorption of surfactant molecules on the nanoparticles and the surface activation of the nanoparticles.

#### References

1. Luo P, Zhang Y, Wang X, Huang S (2012) Propane-enriched CO<sub>2</sub> immiscible flooding for improved heavy oil recovery, *Energy and fuels*, 26, 4: 2124–2135.
2. Lake L W, Johns R, Rossen W R, Pope G A (2014) *Fundamentals of enhanced oil recovery*.
3. Anazadehsayed A, Rezaee N, Naser J, Nguyen A V (2018) A review of aqueous foam in microscale, *Advances in colloid and interface science*, 256: 203–229.
4. Fu C, Yu J, Liu N (2018) Nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foam for waterflooded residual oil recovery, *Fuel*, 234: 809–813.
5. Hurtado Y, Franco C A, Riazi M, Cortés F B (2020) Improving the stability of nitrogen foams using silica nanoparticles coated with polyethylene glycol, *Journal of Molecular Liquids*, 300: 112256.