

## تعیین نانوساختار کربنی برتر برای سنتز سیلیکا نانوهیبرید برای ازدیاد برداشت از مخازن نفت

مهشاد علائی\*، مهسان افصلی تبار، علیمیراد رشیدی

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش از دو نانوساختار کربنی متفاوت یعنی گرافن نانومتخلخل و نانولوله های کربنی چند دیواره برای سنتز سیلیکا نانوهیبرید به روش سل-ژل استفاده شد و ویژگی های تعلیق های پیکرینگ مربوطه برای استفاده در ازدیاد برداشت مخازن نفت مقایسه شد. به این منظور، نانوهیبریدهای مورد نظر با درصد های وزنی گوناگون سنتز شد و ویژگی های تعلیق پیکرینگ آن ها برای انتخاب بهترین نمونه مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی های نانومواد سنتز شده با الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز وزن سنجی گرمایی سنجیده شد. تعلیق پیکرینگ نانوهیبریدها با نرمال اکتان به عنوان نفت مدل، سورفکتانت آنیونی مناسب مانند سدیم دو دسیل بنزن سولفونیک اسید و ۲-پروپانول به عنوان کمک سورفکتانت الکلی و آب مقطر در  $pH=7$  و در دمای اتاق آماده شد و پایداری آن ها به مدت یک ماه تحت کنترل قرار گرفت. پس از این مدت با استفاده از میکروسکوپ نوری، ریخت شناسی فاز تعلیق بررسی شد. نتیجه های آزمایش ها نشان داد که بهترین نمونه ها نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (هر دو روش) و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله های کربنی تک دیواره/سیلیکا (روش دوم) هستند. نتیجه های سنجش زاویه تماس نشان داد که نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) بهترین ویژگی را برای بهبود ویژگی ترشوندگی سنگ مخزن و تغییر ترشوندگی آن از نفت دوست به آب دوست نسبت به سایر نمونه ها دارد. نتیجه های سنجش کشش سطحی نشان می دهد که بیش ترین مقدار کشش سطحی مربوط به تزریق آب و کم ترین مقدار کشش بین سطحی مربوط به تزریق نانوسیال ساخته شده از نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) است که نشان دهنده برتری این نمونه در کاهش کشش سطحی در مقایسه با سایر نمونه ها است. بنابراین تعلیق پیکرینگ نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) می تواند برای ازدیاد برداشت مخازن نفت به روش شیمیایی استفاده شود.

**واژگان کلیدی:** نانولوله های کربنی، ازدیاد برداشت از مخازن نفت به روش شیمیایی، میزان شوری، نانوهیبریدها، تعلیق های پیکرینگ، نانوذره های سیلیکا.

**KEYWORDS:** Carbon nanotubes, Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR), Salinity, Nanohybrids, Pickering emulsions, Silica nanoparticles.

### مقدمه

با توجه به افزایش هزینه روزافزون اکتشاف و تولید منابع انرژی فسیلی، ازدیاد برداشت از مخازن نفت مسئله مهم جهانی است [۱].

+Email: alaie1348@yahoo.com

\* عهده دار مکاتبات

نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (هر دو روش) و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله کربنی تک دیواره/سیلیکا (روش دوم) هستند. نتیجه‌های سنجش زاویه تماس نشان داد که نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) بهترین ویژگی را برای بهبود ویژگی ترشوندگی سنگ مخزن و تغییر ترشوندگی آن از نفت دوست به آب دوست نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. نتیجه‌های سنجش کشش بین سطحی نشان می‌دهد که بیش‌ترین مقدار کشش سطحی مربوط به تزریق آب و کم‌ترین مقدار کشش سطحی مربوط به تزریق نانوسیال ساخته شده از نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) است که نشان دهنده برتری این نمونه در کاهش کشش بین سطحی در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. بنابراین تعلیق پیکرینگ نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) می‌تواند برای ازدیاد برداشت مخازن نفت به روش شیمیایی استفاده شود.

### بخش تجربی

#### مواد مصرفی

گرافن نانومتخلخل و نانولوله‌های کربنی چند دیواره از مرکز توسعه فناوری نانو و کربن از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد. محلول سدیم سیلیکات تجارتي ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3/35$ ) به عنوان منبع سیلیکا استفاده شد. سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید، ۲-پروپانول و نرمال اکتان از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند.

#### دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی

نانوهیبریدهای سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> با استفاده از میکروسکوپ شرکت فیلیپس هلند با مدل XL30 سنجیده شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> نمونه‌ها در دمای اتاق با استفاده از دستگاه پراش پودر پرتو ایکس فیلیپس هلند ( $\text{Cu K}\alpha, \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) با سرعت اسکن ۲ درجه بر دقیقه از ۲۰ درجه تا ۸۰ درجه تهیه شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۴</sup> با دستگاه فیلیپس مدل EM 208 FEG تهیه شد. تصویرهای میکروسکوپ نوری هم با میکروسکوپ Quantimet-570 تهیه شد.

#### عامل‌دار کردن نانوساختارهای کربنی

نانوساختارهای کربنی با استفاده از نیتریک اسید غلیظ عامل‌دار

تنها ۱٪ ازدیاد برداشت از مخازن نفت، معادل بیش از ۲۰۰ بیلیون دلار درآمد ارزی است [۱]. بنابراین انجام پژوهش در زمینه ازدیاد برداشت از مخازن نفت بسیار ضروری است. استفاده از نانوهیبریدها و نانوساختارهای کربنی در ازدیاد برداشت از مخازن نفت موضوع پژوهشی روز است که توسط *دانیل رسسکو* و همکاران و سایر پژوهشگران مطرح شده است [۷-۲].

تعلیق‌های پایدار شده با ذره‌های کلئیدی به خاطر داشتن ذره‌های کلئیدی با اندازه میکرون در روزه‌های سنگ مخزن گرفتار می‌شوند. بنابراین چنین تعلیق‌هایی نمی‌توانند مسافت زیادی را در درون سیال پیش روند [۸]. تعلیق‌های دارای نانوذره‌ها را تعلیق‌های پیکرینگ می‌گویند که می‌توانند برای ازدیاد برداشت نفت مفید باشند. نانوذره‌ها بسیار کوچک‌تر از ذره‌های کلئیدی هستند. بنابراین قطره‌های تعلیق‌های پیکرینگ می‌توانند از میان روزه‌های سنگ مخزن عبور کنند بدون این که زمان اقامت طولانی داشته باشند [۸]. یکی از ویژگی‌های جالب تعلیق‌های پیکرینگ این است که می‌توانند در موقع لزوم به دو فاز تبدیل شده و دوباره بازیابی شوند [۹، ۱۰]. در تعلیق‌های پیکرینگ، ذره‌ها می‌توانند با هر دو فاز ارتباط برقرار نمایند [۱۱]. بر اساس این که ذره‌ها آب‌دوست‌تر یا آب‌گریزتر باشند، می‌توانند به ترتیب تشکیل تعلیق آب در روغن یا روغن در آب دهند [۱۳، ۱۲، ۱۰، ۱۱]. عامل‌های زیادی مانند غلظت نانوذره [۸]، اندازه نانوذره [۸] pH [۱۶] نسبت نفت/آب [۱۷، ۱۸]، نوع حلال [۱۹] و غلظت نمک [۲۰] در تعیین ویژگی‌های تعلیق پیکرینگ به دست آمده مؤثر هستند [۱۰]. متداول‌ترین نانوذره‌هایی که در تعلیق‌های پیکرینگ استفاده می‌شوند، نانوذره‌های سیلیکای کروی هستند [۲۱]. رسسکو و همکاران تهیه تعلیق‌های آب در روغن و روغن در آب را با درصد‌های گوناگون گزارش کردند [۲۲]. در این پژوهش از دو نانوساختار کربنی متفاوت یعنی گرافن نانومتخلخل و نانولوله‌های کربنی چند دیواره<sup>۱</sup> برای تهیه سیلیکا نانوهیبرید با درصد‌های وزنی متفاوت با استفاده از روش سل-ژل استفاده شده است. روش سل-ژل به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی که توسط سایر پژوهشگران برای سنتز سیلیکا نانوهیبرید استفاده شده است برتری دارد زیرا روشی ساده بوده و نیازی به استفاده از گازهای خطرناک نیست [۲۴، ۲۵]. تعلیق پیکرینگ نانوهیبریدهای سنتز شده تهیه شد و پایداری آن‌ها به مدت یک ماه تحت کنترل قرار گرفت. پس از این مدت با استفاده از میکروسکوپ نوری، ریخت شناسی فاز تعلیق بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که بهترین نمونه‌ها

(۱) Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT)

(۳) X-Ray Diffraction (XRD)

(۲) Scanning Electron Microscope (SEM)

(۴) Transmission Electron Microscopy (TEM)

برای تشکیل هیبریدهای ۷۰، ۵۰ و ۱۰ درصد وزنی به ظرف واکنش افزوده شد. پس از حدود ۵ ساعت اختلاط، نمونه صاف شد و با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در درون آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

### تهیه تعلیق های پیکرینگ

۰/۰۵ گرم نانوهیبرید در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر متفرق شد و به مدت ۱۰ دقیقه در درون حمام فراصوت قرار گرفت. پس از آن ۰/۱۵ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید، ۳ میلی لیتر ۲-پروپانول و ۳ میلی لیتر نرمال دکان به عنوان نفت مدل به ترتیب به محیط واکنش افزوده شدند. سپس دوباره نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در درون حمام فراصوت قرار گرفت. پایداری تعلیق های پیکرینگ نانوهیبریدها به مدت یک ماه بررسی شد.

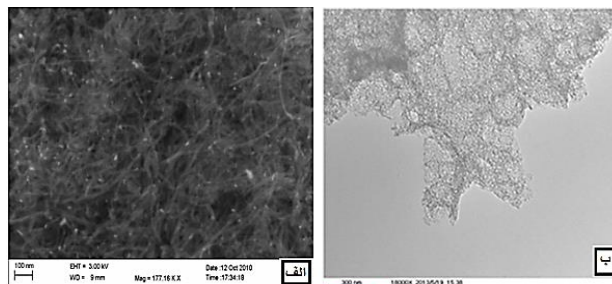
### نتیجه ها و بحث

#### عامل دار نمودن نانوساختارهای کربنی

بر اساس میزان آبدوستی، نانوسیال می تواند تعلیق O/W (تعلیق روغن در آب) یا W/O (تعلیق آب در روغن) در شرایط مخزن ایجاد کند. بنابراین، نانوساختار کربنی با استفاده از نیتریک اسید عامل دار می شود تا خاصیت آبدوستی آن برای ایجاد تعلیق O/W افزایش یابد. ایجاد گروه های اکسیژن دار روی سطح نانوساختار کربنی با مدت زمان واکنش با نیتریک اسید معادله مستقیم دارد. واکنش با نیتریک اسید موجب باز شدن سر نانولوله های کربنی می شود و گروه های عاملی اکسیژن دار افزون بر سطح، در لبه انتهایی نانولوله کربنی باز شده نیز تشکیل می شود. تصویر SEM نانولوله های کربنی چند دیواره و تصویر TEM گرافن نانومتخلخل که از پژوهشگاه صنعت نفت دریافت شده اند به ترتیب در شکل های ۱ الف و ۱ ب ارایه شده اند. در شکل ۱ الف به روشنی ساختار لوله ای نانولوله های کربنی چند دیواره قابل مشاهده است. در شکل ۱ ب نیز ساختار لایه ای گرافن نانومتخلخل دیده می شود.

#### شناسایی و ارزیابی نانوهیبریدهای سنتز شده

انتخاب نانوهیبریدهای سنتز شده برای انجام آنالیزهای XRD، SEM و TGA با عنایت به میزان پایداری تعلیق پیکرینگ مربوطه انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس XRD گرافن نانومتخلخل، نانوذره های سیلیکا، هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۱)، هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) و هیبرید ۷۰٪



شکل ۱ - الف - تصویر SEM نانولوله های کربنی چنددیواره،  
ب - تصویر TEM گرافن نانومتخلخل

شدند. به این منظور، ۲ گرم نانوساختار کربنی به محلول ۱۶۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۴۰ میلی لیتر نیتریک اسید افزوده شده و به مدت ۱۰ ساعت بازروانی شد. پس از صاف کردن نمونه با قیف بوخزر و اعمال خلا فراورده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد، تا هنگامی که pH آب خروجی از قیف بوخزر در بازه خنثی قرار گیرد. سپس نمونه به همراه کاغذ صافی به روی شیشه ساعت منتقل شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در درون آن خشک شد.

pH سطح نانولوله های کربنی چند دیواره را به روش زیر تعیین شد. ۰/۱ گرم نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده با ۵ میلی لیتر آب مقطر حدود ۱۲ ساعت به هم زده شد. سپس نمونه صاف شد و pH محلول به دست آمده با استفاده از pH متر تعیین شد. در این معادله مقدار بهینه pH در بازه ۴ تا ۴/۳۵ است.

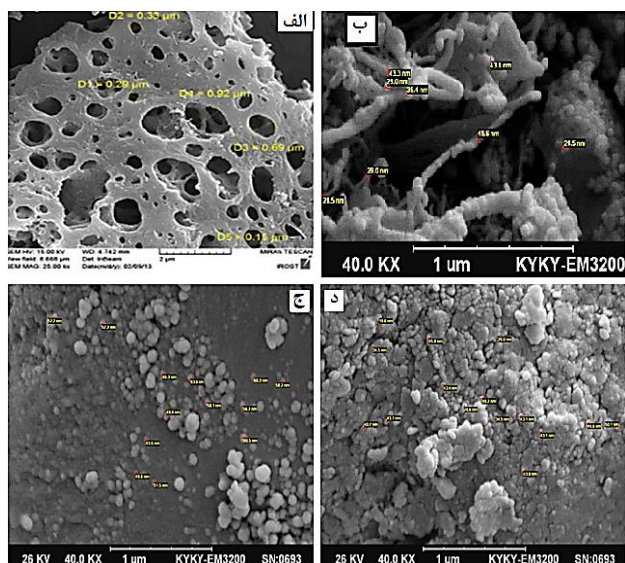
#### سنتز نانوساختارهای کربنی / سیلیکا نانوهیبرید

روش ۱: اضافه کردن نانوساختار کربنی به محیط واکنش پیش از شروع سنتز نانوذره های سیلیکا

نانوساختار کربنی عامل دار شده به ترتیب به مقادیر ۰/۰۵، ۰/۷۵ و ۰/۱۵ گرم برای تشکیل هیبریدهای به ترتیب ۷۰، ۵۰ و ۱۰ درصد وزنی در ۳۰ میلی لیتر محلول ۲/۵ درصد هیروکلریک اسید به طور جداگانه در دمای اتاق افزوده شدند. سپس ۲-۳ میلی لیتر محلول سدیم سیلیکات تجارتي افزوده شد. پس از ۵ ساعت اختلاط، محلول پس از صاف کردن و شستشو دادن با آب مقطر و خنثی سازی، در درون آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. فراورده به شکل جامد پودری شکل بود.

#### روش ۲: افزودن نانوساختار کربنی مابین مرحله های سنتز نانوذره های سیلیکا

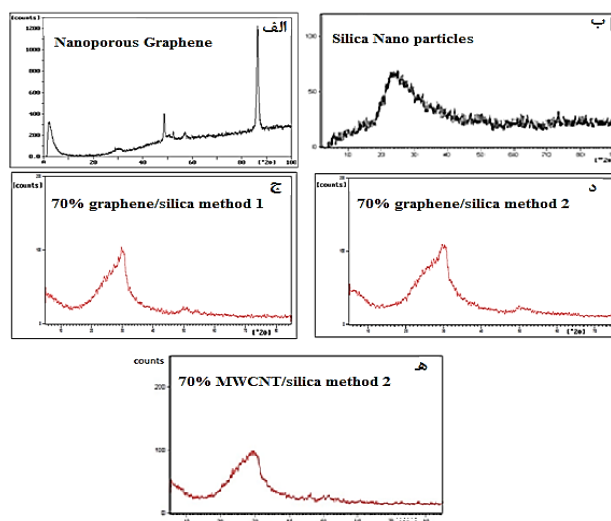
نخست مقدار ۲-۳ میلی لیتر محلول سدیم سیلیکات تجارتي در ۳۰ میلی لیتر محلول ۲/۵ درصد هیروکلریک اسید در دمای اتاق افزوده شد. سپس مقدار مناسبی از نانوساختار کربنی عامل دار شده



شکل ۳ - تصاویرهای SEM الف- گرافن نانومتخلخل، ب- سیلیکا نانوذره‌های سیلیکا، ج- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۲)، د- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۱)، ه- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۲)

شایان ذکر است دلیل اصلی استفاده از سیلیکای کروی این بود که برای قابل مقایسه بودن نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های پژوهش‌های گروه رسسکو، تا حد امکان شرایط کار همانند در نظر گرفته شد و چون گروه رسسکو از سیلیکای کروی استفاده کرده بودند، در این کار پژوهشی نیز از سیلیکای کروی استفاده شد. دوم این که انتظار می‌رود سیلیکا نانوهیبرید سنتز شده ویژگی‌های بین سطحی مناسبی در خط مرزی فازهای آبی و آلی از خود نشان دهد. سیلیکا با ریخت‌شناسی کروی خیلی بهتر می‌تواند این ویژگی‌ها را تأمین کند زیرا ساختار به‌طور کامل همگون و یکنواختی دارد.

نتیجه‌های آزمایش وزن سنجی گرمایی (TGA) نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا در جو نیتروژن و با سرعت افزایش دمای ۰/۱ درجه سلسیوس بر دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، مولکول‌های آب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس از نمونه خارج می‌شوند. گرافن نانومتخلخل پایداری گرمایی بالایی دارد [۱۹] و در نتیجه در دمای حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس تجزیه می‌شود. افت وزنی حدود ۳٪ از دمای ۱۵۰ تا ۵۲۰ درجه سلسیوس در نمونه هیبرید گرافن، مربوط به تجزیه مواد کربنی ناخالص موجود در گرافن است که در هنگام سنتز گرافن تشکیل می‌شوند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره

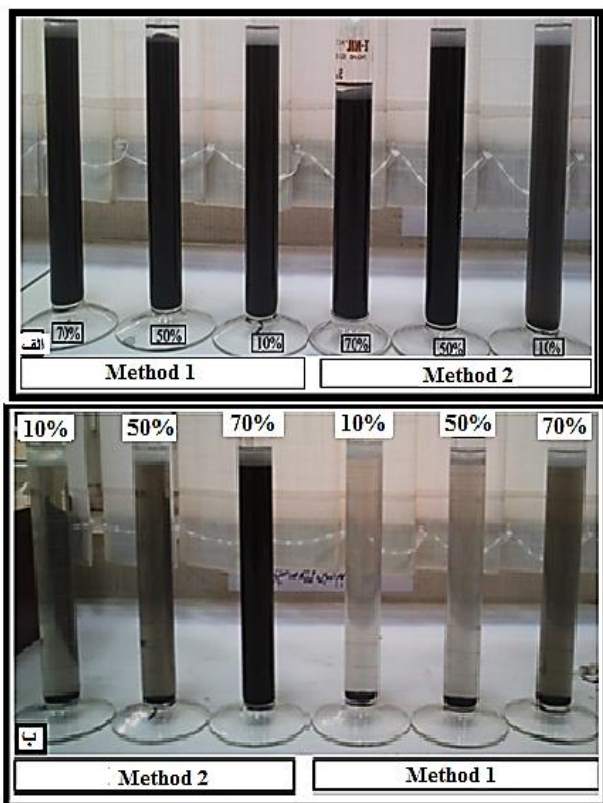


شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) الف- گرافن نانومتخلخل، ب- نانوذره‌های سیلیکا، ج- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۱)، د- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۲) ه- سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره (روش ۲)

نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا (روش ۲) به ترتیب در شکل های ۲ الف، ب، ج، ۲ ه نشان داده شده است. در شکل ۲ الف پیک مشخصه گرافن نانومتخلخل حدود ۲۹/۰۸ درجه قابل دیدن است و نشان‌دهنده وجود گرافن نانومتخلخل تک لایه یا چند لایه است [۴،۲۳،۲۶]. طبق شکل ۲ ب، نانوذره‌های سیلیکا ساختار بی شکل دارند [۴]. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، دیده می‌شود که نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۱)، نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا (روش ۲) نیز ساختار بی شکل دارند.

ریخت‌شناسی نانوهیبریدهای یادشده به صورت تصویرهای SEM در شکل ۳ مورد بررسی قرار گرفته است. در این شکل تصویرها SEM گرافن نانومتخلخل، هیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا (روش ۲)، هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۱ و روش ۲) به ترتیب در شکل‌های ۳ الف، ب، ج و ۳ د نشان داده شده‌اند. در شکل ۳ الف، ساختار لایه ای و متخلخل گرافن دیده می‌شود. همچنین در شکل ۳ ب، ساختار لوله‌ای شکل نانولوله‌های کربنی در سیلیکا نانوهیبرید مربوطه به خوبی قابل دیدن است. در شکل‌های ۳ ب، ج و ۳ د به سادگی می‌توان تشکیل یکنواخت نانوذره‌های کروی سیلیکا را روی نانوساختار کربنی مورد نظر تشخیص داد.



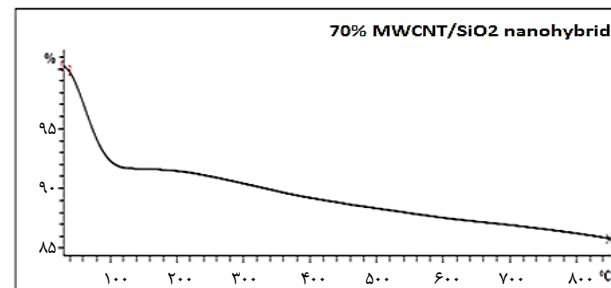
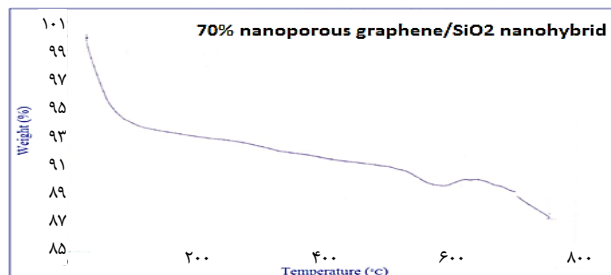


شکل ۵- تصاویر ارزیابی پایداری تعلیق پیکرینگ به مدت یک ماه الف- تعلیق های پیکرینگ سیلیکا نانو هیبرید گرافن نانومتخلخل ب- تعلیق های پیکرینگ سیلیکا نانو هیبرید نانولوله های کربنی چند دیواره

بنابراین نمونه های منتخب، تعلیق های پیکرینگ نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش های ۱ و ۲) و نانو هیبرید ۷۰٪ نانولوله های کربنی چند دیواره/سیلیکا (روش ۲) هستند.

تصویرهای میکروسکوپ نوری تعلیق های پیکرینگ نانو هیبریدهای سنتز شده در شکل ۶ ارایه شده است. شکل های ۶ الف و ۶ ب به ترتیب نشان دهنده تصویرهای میکروسکوپ نوری مربوط به نانو هیبریدهای نانولوله های کربنی چند دیواره/سیلیکا و نانو هیبرید گرافن نانومتخلخل/سیلیکا است که موید نتیجه های به دست آمده از شکل ۵ است و نشان می دهد که وضعیت، تعلیق های پیکرینگ نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش های ۱ و ۲) و نانو هیبرید ۷۰٪ نانولوله های کربنی چند دیواره/سیلیکا (روش ۲) نسبت به بقیه نمونه ها بهتر است. شایان ذکر است، این تصویرها بر اساس مشخصه های ارایه شده توسط گروه پژوهشی رسکو و همکاران مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۷].

نتیجه های به دست آمده نشان می دهند که نانو هیبریدهای سنتز شده به روش ۲، پایداری بیش تری داشته و تصویرهای میکروسکوپ



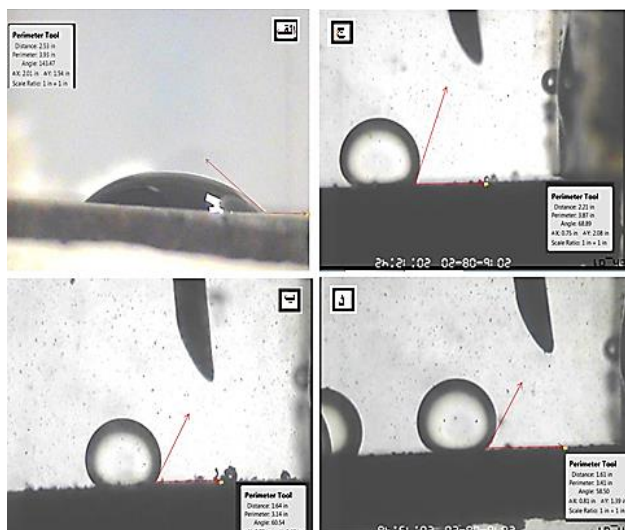
شکل ۴- نتیجه های آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) سیلیکا نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل و سیلیکا نانو هیبرید ۷۰٪ نانولوله های کربنی چند دیواره

در دمای حدود ۲۷۰-۲۶۰ درجه سلسیوس تجزیه می شوند و به همین علت، پس از دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، افت وزنی دیده می شود. نانوذره های سیلیکا حتی در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس نیز پایدارند زیرا اصولاً پایداری گرمایی سیلیکا بالا است.

نانو هیبریدها با افزایش نانو ساختار کربنی در طی فرایند سنتز نانوذره های سیلیکا به روش سل-ژل و به دو روش تهیه می شوند: روش ۱: افزایش نانو ساختار کربنی به محیط واکنش پیش از آغاز سنتز نانوذره های سیلیکا

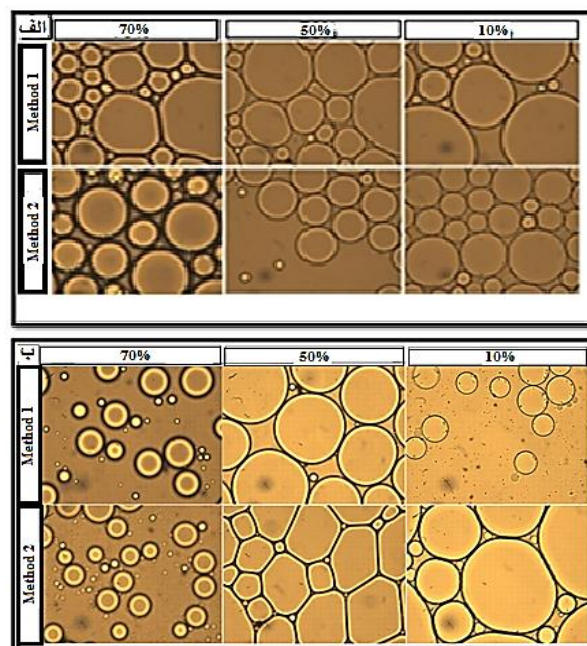
روش ۲: افزایش نانو ساختار کربنی در زمان انجام فرایند سنتز نانوذره های سیلیکا

سنجش پایداری تعلیق های پیکرینگ نانو هیبریدهای سنتز شده به مدت یک ماه انجام گرفت و عکس تعلیق های تهیه شده در شکل ۵ ارایه شده است. شکل ۵ الف و شکل ۵ ب به ترتیب میزان پایداری تعلیق های پیکرینگ نانو هیبرید گرافن نانومتخلخل/سیلیکا و نانو هیبرید نانولوله های کربنی چند دیواره/سیلیکا (تهیه شده با دو روش ۱ و ۲) را نشان می دهند. با توجه به شکل ۵ الف، تعلیق های پیکرینگ نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا که به روش های ۱ و ۲ تهیه شده اند، نسبت به بقیه نمونه ها کمترین میزان رسوب و پایدارترین وضعیت را دارند. همچنین با توجه به شکل ۵ ب، تعلیق پیکرینگ نانو هیبرید ۷۰٪ نانولوله های کربنی چند دیواره/سیلیکا که با روش ۲ تهیه شده است، نسبت به بقیه نمونه ها پایدارتر است.



شکل ۷ - زاویه تماس بین الف - قطره آب و سنگ مخزن به عنوان نمونه شاهد ب - قطره آب و سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره ج - قطره آب و سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۱) د - قطره آب و سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۲) مشابه روش ارایه شده در منبع [۱۹] با اندکی تغییر

در این شرایط، زاویه تماس کم‌تر از ۹۰ درجه و بیش‌تر از ۹۰ درجه به ترتیب بیانگر ویژگی آبدوستی و آبگریزی بیش‌تر نمونه‌هاست. شکل ۷ الف نشان‌دهنده زاویه تماس قطره آب با سنگ مخزن با مقدار ۱۴۳/۴۷ درجه، شکل ۷ ب نشان‌دهنده زاویه تماس قطره آب با سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا با مقدار ۶۸/۸۹ درجه، شکل ۷ ج نشان‌دهنده زاویه تماس قطره آب با سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۱) با مقدار ۶۰/۵۴ درجه و شکل ۷ د نشان‌دهنده زاویه تماس قطره آب با سنگ مخزن پوشیده شده با لایه‌ای از نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) با مقدار ۵۸/۵۰ درجه است. همان‌گونه که دیده می‌شود، کم‌ترین مقدار زاویه تماس و در نتیجه بیش‌ترین مقدار ویژگی آبدوستی مربوط به نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) است و می‌تواند بیش‌تر از بقیه نمونه‌ها ویژگی ترشوندگی سنگ مخزن را از نفت دوست به آب دوست تغییر دهد. دلیل این برتری می‌تواند مربوط به ساختار لایه‌ای گرافن نانومتخلخل باشد که می‌تواند راحت‌تر روی سطح سنگ مخزن گسترده شود در حالی که نانولوله‌های کربنی چند دیواره به علت داشتن ریخت‌شناسی لوله‌ای نمی‌تواند به خوبی گرافن روی سطح سنگ گسترده شود.

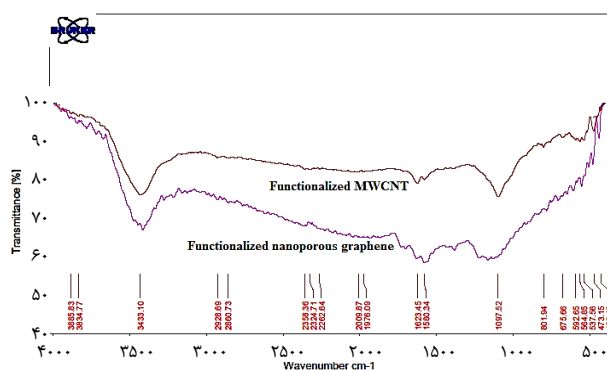


شکل ۶ - تصویرهای میکروسکوپ نوری الف - تعلیق‌های پیکرینگ سیلیکا نانوهیبرید نانولوله‌های کربنی چند دیواره ب - تعلیق‌های پیکرینگ سیلیکا نانوهیبرید گرافن نانومتخلخل

نوری آن‌ها بهتر است. دلیل علمی این مطلب می‌تواند این باشد که در روش ۲ در حین مرحله هیدرولیز ماده اولیه و هسته‌زایی نانوذره‌های سیلیکا، نانساختار کربنی عامل‌دار شده به تدریج به محیط واکنش اضافه می‌شود و این مسئله موجب امتزاج هرچه بیش‌تر، نانساختار کربنی با نانوذره‌های سیلیکا و تشکیل نانوهیبرید با ساختار همگون و یکنواخت می‌شود و این مسئله در پایداری تعلیق پیکرینگ مربوطه و ایجاد ویژگی‌های بین سطحی دلخواه نقش اساسی دارد در حالی که در روش ۱ پیش از شروع واکنش سل-ژل برای سنتز نانوذره‌های سیلیکا، تمام نانساختار کربنی عامل‌دار شده در محیط حضور دارد و احتمال تجمع نانساختار کربنی در محل‌های ویژه‌ای از نانوهیبرید و نرسیدن ساختار همگون وجود دارد.

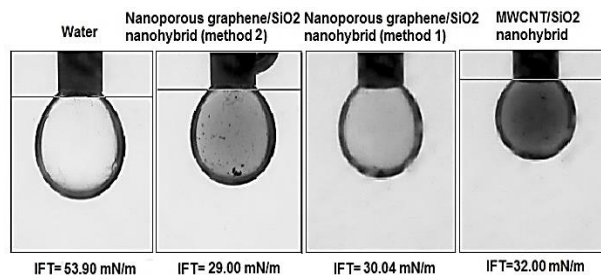
برای ارزیابی نانوهیبریدهای سنتز شده و ارزیابی توانایی آن‌ها برای کاهش کشش بین سطحی و بهبود ویژگی ترشوندگی سنگ مخزن و بحث در مورد امکان استفاده از آن‌ها در ازدیاد برداشت از مخازن نفت به روش شیمیایی، آزمایش‌های تعیین زاویه تماس و سنجش میزان کشش بین سطحی انجام شد.

شکل ۷ نتیجه‌های مربوط به سنجش زاویه تماس را نشان می‌دهد. برای سنجش زاویه تماس، محفظه با کروسین پر شده و قطره آب یا قطره نانوسیال با استفاده از سرنگ تزریق می‌شود.



شکل ۹ - طیف FT-IR گرافن نانومتخلخل و نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده

الکلی در  $\text{pH}=7$ ، دمای محیط و با آب مقطر تهیه شدند. پایداری تعلیق‌های پیکرینگ اشاره شده به مدت یک ماه کنترل شد. ریخت‌شناسی فاز تعلیق با تصویرهای میکروسکوپ نوری بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که بهترین نمونه‌ها نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (هر دو روش) و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله کربنی تک دیواره/سیلیکا (روش دوم) هستند. نتیجه‌های سنجش زاویه تماس نشان داد که نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) بهترین ویژگی را برای بهبود ویژگی ترشوندگی سنگ مخزن و تغییر ترشوندگی آن از نفت دوست به آب دوست نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. نتیجه‌های سنجش کشش بین سطحی نشان می‌دهد که بیش‌ترین مقدار کشش بین سطحی مربوط به تزریق آب و کم‌ترین مقدار کشش بین سطحی مربوط به تزریق نانوسیال ساخته شده از نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) است که نشان دهنده برتری این نمونه در کاهش کشش بین سطحی در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. بنابراین تعلیق پیکرینگ نمونه نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش دوم) می‌تواند برای ازدیاد برداشت مخازن نفت به روش شیمیایی استفاده شود.



شکل ۸ - تعیین کشش بین سطحی آب، نانوسیال سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره، نانوسیال سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۲) و نانوسیال سیلیکا نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل (روش ۱) همان‌دروش ارائه شده در منبع [۱۹] با اندکی تغییر

بر اساس نتیجه‌های کشش بین سطحی که در شکل ۸ ارائه شده است و به ترتیب برای آب، نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲)، نانوهیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۱) و نانوهیبرید ۷۰٪ نانولوله‌های کربنی چند دیواره/سیلیکا مقدارهای ۵۳/۹۰، ۲۹/۰۰، ۳۰/۰۴ و ۳۲/۰۰ میلی نیوتن بر متر به دست آمده است، نتیجه‌گیری می‌شود که با استفاده از نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) کشش سطحی به مقدار بیش‌تری کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، هنگام عامل‌دار نمودن نانوساختارهای کربنی با روش بازروانی با نیتریک اسید، گروه‌های عاملی بیش‌تری روی گرافن نانومتخلخل ایجاد می‌شود [۶] زیرا در طیف FT-IR گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده و نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده، شدت پیک مربوط به تشکیل گروه‌های عاملی در نانوساختار اول بیش‌تر از دومی است که این مسئله به خوبی در شکل ۹ قابل دیدن است.

بنابراین تعلیق پیکرینگ نانو هیبرید ۷۰٪ گرافن نانومتخلخل/سیلیکا (روش ۲) می‌تواند برای ازدیاد برداشت از مخازن نفت به روش شیمیایی استفاده شود.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش از دو نانوساختار کربنی متفاوت یعنی گرافن نانومتخلخل و نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای تهیه سیلیکا نانوهیبرید با درصد‌های وزنی گوناگون استفاده شد. تعلیق‌های پیکرینگ نانوهیبریدهای سنتز شده با استفاده از نرمال دکان به عنوان نفت مدل، سورفکتانت آنیونی مناسب (مانند سدیم دو دسیل بنزن سولفونیک اسید) و ۲-پروپانول به عنوان کمک سورفکتانت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

## مراجع

- [1] AfzaliTabar M., Alaei M., Ranjineh Khojasteh R., Motiee F., Rashidi A.M., Preference of Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT) to Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) and Activated Carbon for Preparing Silica Nanohybrid Pickering Emulsion for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR), *Journal of Solid State Chemistry*, **245**: 164-173 (2016).
- [2] Zapata P.A., Faria J., Ruiz M. P., Resasco D.E., Condensation/hydrogenation of Biomass-Derived Oxygenates in Water/Oil Emulsions Stabilized by Nanohybrid Catalysts, *Top. Catal.* **55**: 38-52 (2012).
- [3] Khosravani S., Alaei M., Rashidi A.M., Ramazani A., Ershadi M., O/W Emulsions Stabilized with  $\gamma$ -Alumina Nanostructures for Chemical Enhanced Oil Recovery, *Materials Research Bulletin*, **48(6)**: 2186-2190 (2013).
- [4] Ershadi M., Alaei M., Rashidi A.M., Ramazani A., Khosravani S., Carbonate and Sandstone Reservoirs Wettability Improvement without using Surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR), *Fuel*, **153**: 408-415 (2015).
- [5] Khosravani S., Ershadi M., Alaei M., Bornae A. H., Rashidi A.M., Ramazani A., Manteghian M., *US 0225639 A1* (2015).
- [6] AfzaliTabar M., Alaei M., Bazmi M., Ranjineh Khojasteh R., Koolivand-Salooki M., Motiee F., Rashidi A.M., Compositions and Methods Employing Multi-Walled Carbon Nanotube-Based Nanohybrids and Applications Thereof in Oil Recovery, *Fuel*, **206**: 453 (2017).
- [7] AfzaliTabar M., Alaei M., Ranjineh Khojasteh R., Motiee F. and Rashidi A.M., Preference of Nano Porous Graphene to Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) for Preparing Silica Nano Hybrid Pickering Emulsion for Potential Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR), *Scientia Iranica*, **24(6)**: 3491-3499 (2017).
- [8] Zhang T., Davidson D., Bryant S. L., Huh C., Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery, *Soc. Pet. Eng. SPE 129885*: 1-18 (2010).
- [9] Binks B.P., Lumsdon S.O., Stability of Oil-in-Water Emulsions Stabilised by Silica Particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**: 3007-3016 (1999).
- [10] Tambe D. E., Sharma M. M., The Effect of Colloidal Particles on Fluid-Fluid Interfacial Properties and Emulsion Stability, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **52**: 1- 63 (1994).
- [11] Calderon F.L., Schmitt V., Solid-Stabilized Emulsions, *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* **13**: 217- 227 (2008).
- [12] Arditty S., Whitby C. P., Binks B. P., Schmitt V., Calderon F. L., Controlling Pickering Emulsion Destabilisation: A Route to Fabricating New Materials by Phase Inversion, *Eur. Phys. J. E.* **11**: 273- 281(2003).
- [13] Binks B. P., Particles as Surfactants—Similarities and Differences, *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* **7**: 21- 41 (2002).



- [14] Binks B.P., Philip J., Rodrigues J.A., [Inversion of Silica-Stabilized Emulsions Induced by Particle Concentration](#), *Langmuir*, **21**: 3296- 3302 (2005).
- [15] Binks B.P., Lumsdon S.O., [Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size](#), *Langmuir* **17**: 4540- 4547 (2001).
- [16] Midmore B.R., [Preparation of a Novel Silica-Stabilized Oil/Water Emulsion](#), *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* **132(2-3)**: 257-265 (1998).
- [17] Binks B.P., Whitby C.P., [Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification](#), *Langmuir*, **20(4)**: 1130- 1137 (2004).
- [18] Binks B.P., Lumsdon S.O., [Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica](#), *Langmuir* **16**: 2539- 2547 (2000).
- [19] Binks B. P., Lumsdon S.O., [Effects of Oil Type and Aqueous Phase Composition on Oil–Water Mixtures Containing Particles of Intermediate Hydrophobicity](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 2959- 2967 (2000).
- [20] Whitby C.P., Fornasiero D., Ralston J., [Effect of Adding Anionic Surfactant on the Stability of Pickering Emulsions](#), *J. Colloid. Interface. Sci*, **329**: 173- 181 (2009).
- [21] Binks B.P., Clint J.H., [Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions](#), *Langmuir*, **18**: 1270- 1273 (2002).
- [22] Shen M., Resasco D.E., [Emulsions Stabilized by Carbon Nanotube– Silica Nanohybrids](#), *Langmuir*, **25**: 10843- 10851 (2009).
- [23] Rao C.N.R., Biswas K., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A., [Graphene, the New Nanocarbon](#), *J. Mater. Chem.*, **17**: 2457-2469 (2009).
- [24] Tajik S., Nasernejad B., Rashidi A.M., [Preparation of Silica-Graphene Nanohybrid as a Stabilizer of Emulsions](#), *Journal of Molecular Liquids*, **222**: 788-795( 2016).
- [25] Tajik S., Nasernejad B., Rashidi A.M., *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**: 2488–2497 (2017).
- [26] JabariSeresht R., Jahanshahi M., Rashidi A.M., Ghoreyshi A.A., [Surface Modification of Silica-Graphene Nanohybrid as a Novel Stabilizer for Oil-Water Emulsion](#), *Chem. Eng. Technol*, **36**: 1–10, (2013).
- [27] Zhang T., Davidson D., Bryant S.L., Huh C., ["Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery"](#), *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 24-28 April, Tulsa, Oklahoma, USA, (2010).