

Evaluation of Polymer Wettability Alteration and Adsorption of Modified Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery

Hamid Daneshmand, Masoud Araghchi, Meysam Karimi*, and Masoud Asgary

Materials Science and Engineering Research Center, P.O. Box 37195-1135, Tehran, Iran

Received: 6 April 2020, accepted: 1 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: The change in the wetting of rock from hydrophobic to hydrophilic is named "wettability alteration". This is an important factor for enhanced oil recovery (EOR). Because of their unique properties, nanoparticles have attracted much attention for enhanced oil recovery. Despite promising results, the main challenges of using nanoparticles are related to colloidal stability and poor absorption of nanofluids under harsh conditions. In recent years, polymer-grafted nanoparticles have been considered as emerging materials for enhanced oil recovery.

Methods: In this study, wettability and adsorption of polymer-grafted nanoparticles including silica nanoparticles modified by polyethylene glycol methyl ether (mean molecular weight 2000), silica nanoparticles modified by two polymers: polyethylene glycol methyl ether (mean molecular weights 2000 and 5000) and propyl chains are investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to investigate the chemical bonding and polymer content on the silica surface. Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), water contact angle measurement, and UV-Vis spectroscopy were also used to study morphology, material composition, wettability, and adsorption of the substrate, respectively.

Findings: Best performance for silica nanoparticles modified by polyethylene glycol methyl ether (average molecular weight 5000) and propyl chains at 1000 ppm concentration and salinity range 20000-40000 ppm was obtained. This study shows that silica nanoparticles bonded to different polymers can be considered as an effective and novel approach for enhanced oil recovery.

Keywords:

wettability,
adsorption,
silica nanoparticle,
surface modification,
enhanced oil recovery.

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.karimi300064@yahoo.com

Please cite this article using:

Daneshmand H., Araghchi, M., Karimi M., and Asgary M., Evaluation of Polymer Wettability Alteration and Adsorption of Modified Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 272-285, 2020

ارزیابی تغییرات ترشدهگی و جذب نانوذرات سیلیس اصلاح شده با پلیمر برای ازدیاد برداشت نفت

حمید دانشمند، مسعود عراقچی، میثم کریمی*، مسعود عسگری

تهران، مرکز تحقیقات علوم و مهندسی مواد، صندوق پستی ۱۱۳۵-۳۷۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۱۱

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۳،

صفحه ۲۸۵-۲۷۲، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1746

چکیده

فرضیه: تغییر ترشدن سنگ از آبگریز به آب دوست، تغییر ترشدهگی نامیده می شود. این موضوع، عامل مهمی در ازدیاد برداشت نفت است. به دلیل خواص منحصر به فرد، نانوذرات توجه زیادی را در زمینه ازدیاد برداشت نفت جلب کرده اند. با وجود نتایج امیدوارکننده، چالش های اصلی استفاده از نانوذرات به پایداری کلئیدی و جذب ضعیف نانوسیال ها در شرایط سخت مخزن مربوط است. در سال های اخیر نانوذرات پیوندشده به پلیمر به عنوان موادی امیدبخش برای ازدیاد برداشت نفت در نظر گرفته شده اند.

روش ها: در این مطالعه، ترشدهگی و جذب نانوذرات پیوندشده به پلیمر شامل نانوذرات سیلیس اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰) و نانوذرات سیلیس اصلاح شده با دو پلیمر پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰ و ۵۰۰۰) و زنجیرهای پروپیل بررسی شده است. طیف نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آزمون گرماوزن سنجی (TGA) برای بررسی پیوند شیمیایی و مقدار پلیمر روی سطح سیلیس به کار گرفته شد. میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف نمایی پراش انرژی پرتو X (EDS)، اندازه گیری زاویه تماس با آب و طیف نمایی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) نیز برای مطالعه شکل شناسی، ترکیب درصد مواد، ترشدهگی و جذب زیرلایه ها استفاده شدند.

یافته ها: بهترین عملکرد برای نانوذرات سیلیس اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۵۰۰۰) و زنجیرهای پروپیل در غلظت ۱۰۰۰ ppm و محدوده شوری ۴۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ ppm به دست آمد. این مطالعه نشان داد، نانوذرات سیلیس پیوندشده به پلیمرهای مختلف را می توان به عنوان رهکاری مؤثر و نو برای ازدیاد برداشت نفت در نظر گرفت.

واژه های کلیدی

ترشدهگی،
جذب،
نانوذرات سیلیس،
اصلاح سطح،
ازدیاد برداشت نفت

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m.karimi300064@yahoo.com

مقدمه

هیدروکربن منبع اصلی انرژی است که بیشترین انرژی مصرف‌شده در جهان را به خود اختصاص می‌دهد [۱]. تزریق آب معمولی در مخزن‌های نفت به‌عنوان رایج‌ترین روش بازیابی ثانویه در نظر گرفته شده است که می‌تواند یک سوم نفت را از مخزن‌ها استخراج کند [۲]. با توجه به تجدیدنپذیری و محدود بودن این منبع انرژی در سراسر جهان، مطالعه و توسعه روش‌های نوین بازیابی نفت باقی‌مانده از فضای منفذهای سنگ مخزن ضروری است [۳].

روش‌های مختلفی برای افزایش برداشت مقدار نفت خام وجود دارد که با عنوان ازدیاد برداشت نفت (enhanced oil recovery, EOR) نامیده می‌شوند. مطالعات EOR بر کاهش تنش سطحی میان آب و نفت [۴]، کنترل گرانیروی [۵] و تغییر ترش‌دگی [۶] سنگ‌های مخزن متمرکز شده است که عامل‌های مؤثری در بهبود برداشت هستند. نانوذرات از اصلی‌ترین موادی هستند که بیشترین توجه را برای اهداف EOR جلب کرده‌اند [۷]. با توجه به خواص منحصربه‌فرد، این ذرات به منفذهای کوچک سنگ‌های مخزن نفوذ کرده و قابلیت ترش‌دگی سنگ را از حالت آب‌گریز به آب‌دوست تغییر می‌دهند [۸]. برخلاف حالت آب‌گریز، سنگ آب‌دوست می‌تواند نفت ذخیره‌شده در منفذهای ماتریس سنگ را با جریان آب جایگزین کند که موجب افزایش برداشت نفت می‌شود. افزون بر این، سنگ‌های بسیار آب‌دوست قابلیت شایان توجهی برای بررسی در طرح‌های ذخیره‌سازی گاز کربن (carbon gas storage, CGS) دارند. نانوذرات اکسید فلزی مانند SiO_2 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، Al_2O_3 می‌توانند به تغییرات ترش‌دگی در فرایند EOR کمک زیادی کنند [۹].

بر اساس مطالعات انجام‌شده از میان نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات سیلیس به‌عنوان مؤثرترین مواد برای EOR در نظر گرفته شده‌اند. کاربرد گسترده نانوذرات سیلیس بیشتر به دلیل تغییر مناسب ترش‌دگی، دینامیک عالی و خواص رئولوژیکی است [۱۰]. با وجود تغییر ترش‌دگی در شرایط مخزن شبیه‌سازی‌شده، بازده نانوذرات سیلیس ضعیف است. Al-Anssari و همکاران مطالعه‌ای درباره تغییر ترش‌دگی کلسیت آب‌گریز انجام دادند. آن‌ها دریافتند، غلظت بهینه نانوذرات سیلیس در شوری ۳-۸٪ و زنی، ppm ۲۰۰۰۰ است [۷]. با وجود نتایج اولیه، چالش‌های اصلی استفاده از نانوذرات به پایداری کلوئیدی و جذب ضعیف نانوسیال‌ها در شرایط سخت مخزن مربوط است [۱۱].

در شرایط ویژه مخزن‌های نفتی، مانند شوری زیاد، نیروهای دافع الکتروستاتیک میان نانوذرات کاهش می‌یابد. در نتیجه، ناپایداری نانوذرات موجب تجمع و تشکیل رسوب و کاهش بازده نانوذرات

در تغییر ترش‌دگی سنگ‌ها می‌شود. برای برطرف کردن این چالش، توسعه روش‌های بر پایه افزودن ماده سطح‌فعال به نانوسیال‌ها مطالعه شده است [۱۲]. این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی از جمله غلظت زیاد ماده سطح‌فعال، تشکیل میسل، کاهش پایداری نانوسیال‌ها و کاهش کارایی نانوذرات به دلیل پوشانده شدن منفذهای کوچک سنگ‌ها به وسیله ماده سطح‌فعال هستند [۱۳].

گزارش شده است، اصلاح نانوذرات با پلیمرها می‌تواند عملکرد آن‌ها را در شرایط سخت مخزن‌های نفت بهبود دهد [۱۴]. این پلیمرها نه تنها می‌توانند نانوذرات را با سازوکار دافعه فضایی پایدار کنند، بلکه موجب کاهش کشش سطحی، کنترل گرانیروی و تغییر ترش‌دگی می‌شوند [۱۵، ۱۶]. با توجه به بررسی‌های انجام‌شده، نانوذرات پیوندیافته با پلیمر کمتر مطالعه شده‌اند. Jang و همکاران [۱۷] پایداری کلوئیدی سیلیس اصلاح‌شده با گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان را مطالعه کردند. نتایج نشان داد، این نانوذرات اصلاح‌شده می‌توانند در شوری تا ۲۰٪ وزنی و دمای 90°C پایدار بمانند. تغییرات ترش‌دگی دولومیت و سنگ آهک نیز مطالعه شد و غلظت نانوذرات مؤثر برای کاهش زاویه تماس با آب ppm ۲۰۰۰۰ به دست آمد. Maurya و همکاران [۱۸] از پلی‌آکریل آمید برای اصلاح سطح نانوذرات سیلیس استفاده کردند. نتایج نشان داد، این نانوذرات قابلیت کاهش کشش سطحی میان نفت و آب را دارند و غلظت بهینه برای کاهش زاویه تماس ماسه سنگ ppm ۱۲۰۰۰ به دست آمد.

همان‌طور که گفته شد، تهنشینی نانوذرات یا به عبارت دیگر پایداری کلوئیدی نانوذرات از بزرگ‌ترین چالش‌های این حوزه است. بررسی مراجع نشان داد، استفاده از نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده با پلیمرها برای فرایند EOR کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در هیچ یک از پژوهش‌های انجام‌شده، اثر نوع ترش‌دگی (آب‌دوستی و آب‌گریزی) و وزن مولکولی پلیمرها بر مقدار جذب و تغییرات ترش‌دگی جاذب بررسی نشده است.

از این رو در پژوهش حاضر از نانوذرات اصلاح سطحی‌شده با پلیمرهای آب‌دوست و آب‌گریز بهره گرفته شد. با پیوند زدن دو نوع پلیمر با خواص متفاوت یا حتی متنافر می‌توان خاصیت دووجهی در نانوذره ایجاد کرد تا در محیط‌های متفاوت رفتار دلخواه داشته باشد [۱۹]. در کنار سطح‌های آب‌گریز یا هیدروکربن بخشی از نانوذره با پلیمر آب‌گریز عملکرد مناسب دارد و در محیط‌های آبی نیز به دلیل وجود پلیمر آب‌دوست، نانوذرات به خوبی پایدار می‌ماند. البته ترکیب این دو نوع پلیمر در اصلاح سطح نانوذره نامبرده می‌تواند خواص جدیدی ایجاد کند. استفاده از پلیمرهای حساس به شرایط محیط و کاشت آن‌ها روی سطح‌ها از موضوع‌های جذاب برای فناوری‌های

تجربی

مواد

از نانوذرات سیلیس نامتخلخل (AEROSIL®200) با اندازه ذره اولیه ۱۲ nm برای انجام آزمون‌ها استفاده شد. زیرلایه دانه شیشه‌ای (بوروسیلیکات با قطر ۳ mm)، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر با میانگین وزن‌های مولکولی ۲۰۰۰ (PEG1) و ۵۰۰۰ (PEG2) به عنوان عامل‌های آب‌دوست، گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان ۹۸٪ (GPTMS) برای سیلان‌دار کردن پلی اتیلن گلیکول متیل اتر و تری متوکسی پروپیل سیلان ۹۷٪ (C3S) به عنوان عامل آب‌گریز از Sigma-Aldrich به کار گرفته شدند. استیک اسید، هگزان نرمال (۹۹/۹٪)، سولفوریک اسید (۹۸٪)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪) و اتانول (۹۹/۹٪) محصول Merck و استونیتریل (۹۹/۹٪) و پالمیتیک اسید (۹۹٪) به ترتیب از امرتات شیمی ایران و Carlo Erba ایتالیا تهیه شدند.

دستگاه‌ها

از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل VERTEX 70v ساخت شرکت Bruker برای بررسی پیوند شیمیایی میان سطح سیلیس و پلیمر طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل DR 500 ساخت شرکت HACH برای بررسی جذب نانوذرات اصلاح شده و گرماوزن‌سنج (TGA) مدل TGA 8000 ساخت شرکت Perkin Elmer برای تعیین مقدار پلیمرهای موجود در سطح سیلیس استفاده شد. نمودار TGA با سرعت دمای گرمادهی ۲۰°C در جو نیتروژن از ۴۰°C تا ۸۰۰°C تعیین شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل AVO18 ساخت شرکت Zeiss برای بررسی شکل‌شناسی، طیف‌سنج پراش انرژی پرتو X (EDS) ساخت شرکت Oxford برای بررسی ترکیب زیرلایه‌ها پیش و پس از اصلاح سطح با نانوذرات و دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتای مدل SZ-100z ساخت شرکت HORIBA Scientific برای اندازه‌گیری پتانسیل زتای نانوسیال‌ها به کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح نانوذرات سیلیس

گروه‌های سیلانول، Si-OH، روی سطح نانوذرات سیلیس می‌توانند با پلیمرهای استفاده شده برهم‌کنش داشته باشند. برای ایجاد پیوند شیمیایی میان نانوذرات سیلیس و پلیمرها، از روش سیلان‌دار کردن برای عامل‌دار کردن پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (PEG1 یا PEG2) استفاده شد تا پلیمرها دارای گروه عاملی سیلانی شوند. مخلوطی از

جدید است. پژوهشگران با استفاده از این پلیمرها توانستند نانوذرات حساس به شرایط محیط تولید کنند [۲۰]. ترکیب دو نوع پلیمر این قابلیت را به ذره می‌دهد که در شرایط متفاوت برای رسیدن به حالت حداقل انرژی و حداکثر آنتروپی ساختارها، رفتارهای متفاوتی نشان دهد [۲۱]. در نتیجه در مطالعه حاضر، سه نوع نانوذره سیلیس اصلاح شده با پلیمرهای آب‌دوست و آب‌گریز بررسی شدند. نوع اول نانوذره اصلاح سطحی شده با پلیمر آب‌دوست، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰) بود. نوع دوم نانوذره اصلاح شده ترکیبی از پلیمر آب‌دوست پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰) و عامل آب‌گریز تری متوکسی پروپیل سیلان بود. نوع سوم نانوذره اصلاح شده نیز مانند نوع دوم در نظر گرفته شد، با این تفاوت که طول شاخه آب‌دوست پلی اتیلن گلیکول متیل اتر (میانگین وزن مولکولی ۵۰۰۰) آن بزرگ‌تر از نوع دوم بود. از عامل آب‌گریز با هدف افزایش جذب نانوذرات اصلاح شده روی زیرلایه نیز استفاده شد.

سنگ ماسه یکی از سنگ‌های مخزنی است [۲۲]. به دلیل ناپایداری سنگ‌های مخزن‌ها در آزمون‌های زاویه تماس، از دانه شیشه‌ای بوروسیلیکات برای جایگزینی سنگ ماسه استفاده شد [۷]. دلیل استفاده از دانه شیشه‌ای این است که سنگ مخزن دارای ماهیتی متخلخل است و این دانه‌های شیشه‌ای می‌توانند آن را شبیه‌سازی کنند. سنگ ماسه به طور عمده از سیلیس تشکیل شده است که دانه شیشه‌ای بوروسیلیکات نیز همین گونه است. عامل آب‌گریزی سنگ مخزن، جذب اسید چرب طی زمان است [۲۳]. بدین منظور از اسید چرب پالمیتیک اسید برای آب‌گریز کردن دانه‌های شیشه‌ای استفاده شد. در واقع در این پژوهش، اثر حالت ترشدهگی زیرلایه‌ها نیز بررسی شد که هدف آن مشخص شدن تفاوت جذب نانوذرات اصلاح سطح شده با پلیمرهای مختلف بود. از این‌رو، نحوه اثر بر تغییر زاویه تماس زیرلایه بررسی شد.

یکی از زمینه‌های جدیدی که امروزه در حوزه پژوهش ازدیاد برداشت نفت مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از نانوذرات اصلاح شده با پلیمرهاست. این مواد حساس به محیط هستند که می‌توانند نسبت به محیط‌های مختلف رفتاری ویژه داشته باشند. با توجه به شرایط ویژه محیطی مخزن‌ها، استفاده از این مواد می‌تواند محدودیت‌های نانوذرات از جمله ناپایداری کلوئیدی و جذب کم آن‌ها را روی سنگ مخزن برطرف کند. پژوهش حاضر به منظور طراحی نانوذرات اصلاح شده با پلیمرها و بررسی عملکرد این مواد در تغییر ترشدهگی و جذب در شرایط مخزن انجام شده است.

اصلاح سطح زیرلایه‌ها (شیشه‌ای یا شیشه‌ای آب‌گریز) با نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده

نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده با پلیمر ابتدا با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min و سپس با حمام فراصوت به مدت ۳۰ min پراکنده شدند. زیرلایه‌های آماده‌شده (دانه‌های شیشه‌ای یا دانه‌های شیشه‌ای آب‌گریز) در شرایط آزمایشگاه غوطه‌ور شدند. برای آزمون شوری، محلول‌های آزمون از غلظت‌های بهینه نانوذرات اصلاح‌شده با پلیمر به صورت درصد وزنی در غلظت‌های مشخص سدیم کلرید تهیه شدند. چالش مهم در جذب نانوذرات، جذب به‌وسیله گرانش و رسوب است. برای رفع این مشکل، نانوذرات طی اصلاح سطح زیرلایه‌ها به آرامی (۶۰ rpm) همزده شدند. در این آزمون، بسته‌بندی متراکم و نامنظم دانه‌های شیشه‌ای در بشر ۲۵ mL تهیه شد. به دلیل اندازه برابر دانه‌های شیشه‌ای، تخلخل وابسته به اندازه زیرلایه نیست و تخلخل محیط ساخته‌شده با دانه‌های شیشه‌ای به‌طور نظری ۲۶٪ است [۲۶]. برای تعیین درصد تخلخل دانه‌های شیشه‌ای با آب، پس از پرکردن کامل بشر با دانه‌های شیشه‌ای، آب به آن اضافه شد تا فضاهای خالی میان دانه‌های شیشه‌ای و بشر پر شود. با تقسیم حجم آب اضافه‌شده به حجم بشر، درصد تخلخل دانه‌های شیشه‌ای به دست آمد. درصد تخلخل برای دانه شیشه‌ای ۲۷٪ و دانه شیشه‌ای آب‌گریز نزدیک به ۲۴٪ بود. دلیل درصد تخلخل کمتر می‌تواند این باشد که ماهیت آب‌گریزی دانه‌های شیشه‌ای در مجاورت آب به هم نزدیک‌تر شده که این موضوع سبب کاهش فضای خالی میان دانه‌های شیشه‌ای می‌شود. سرانجام، زیرلایه‌های اصلاح‌شده (دانه‌های شیشه‌ای یا دانه‌های شیشه‌ای آب‌گریز) با نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده با پلیمر به کمک آب مقطر شسته شده و در شرایط محیط درون گرم‌خانه خشک شدند تا برای اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شوند. تمام آزمایش‌ها در شرایط محیط و مخزن انجام شد. در مخزن‌های نفتی فشار و دمای زیاد غالب است و فشار و به‌ویژه دما می‌تواند بر خواص نانوسیال اثر بگذارد. با وجود این، به‌منظور کاهش عامل‌های مؤثر بر ساده‌سازی تحلیل نتایج، تمام آزمایش‌ها در شرایط محیط انجام شد [۷].

اندازه‌گیری زاویه تماس با آب و جذب نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده با پلیمر

از روش زاویه تماس ایستا برای بررسی تغییر ترشده‌گی زیرلایه‌های اصلاح‌شده با نانوذرات استفاده شد. بدین منظور، قطره‌های آب مقطر ۰/۳-۰/۱ در دو موقعیت مختلف روی حداقل پنج زیرلایه دانه شیشه‌ای ریخته شد و زاویه تماس با نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری

پلی اتیلن گلیکول متیل اتر خشک (۳۰ g)، GPTMS (۴ g) و استیک اسید (۰/۲ mL) به‌عنوان کاتالیزگر به ارلن دارای ۱۵۰ mL محلول استونیتریل منتقل شد. محلول به‌دست آمده در ۹۰°C با همزدن مداوم به مدت ۶ h بازروانی شد. بدین ترتیب، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر عامل‌دارشده با گروه عاملی سیلانی به‌دست آمد. مقدار ۵ mL از C3S به‌طور مستقیم به محلول آب مقطر دارای ۵٪ وزنی سیلیس اضافه و به مدت ۵ h همزده شد. برای اصلاح سیلیس با پلی اتیلن گلیکول متیل اتر، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر عامل‌دارشده به محلول آب مقطر دارای سیلیس (۵٪ وزنی) اضافه و به مدت ۱۰ h همزده شد. این روش برای اصلاح سیلیس با پلیمر شامل مخلوط پلی اتیلن گلیکول متیل اتر و C3S نیز استفاده شد. در مرحله اول C3S اضافه شد و پس از ۵ h همزدن مداوم، محلول درون دستگاه مرکزگریز قرار داده شد. سپس، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر عامل‌دار اضافه شد. pH محلول با سدیم هیدروکسید روی ۹/۵ و دمای بازروانی ۸۰°C تنظیم شد. در نهایت، از روش مرکزگریزی برای حذف پلیمرها و مواد آلی جذب‌شده فیزیکی به نانوذرات سیلیس در محلول به‌دست آمده استفاده شد، نانوذرات در اتانول پراکنده و دوباره تحت مرکزگریزی قرار گرفتند [۱۷]. سه نوع سیلیس اصلاح‌شده شامل نانوذرات اصلاح‌شده با PEG1/C3S، PEG2/C3S و PEG1 برای اصلاح زیرلایه‌ها آماده شدند که در ادامه با همین اختصارها به کار گرفته شدند.

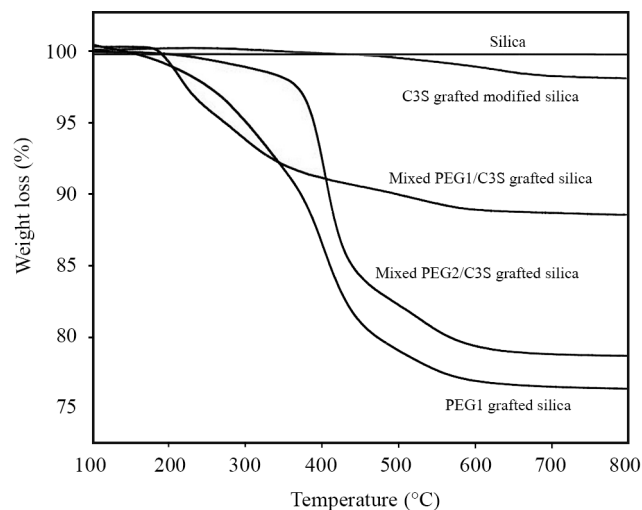
اصلاح سطح دانه‌های شیشه‌ای

پیش از اصلاح سطح با نانوسیال‌ها، دانه‌های شیشه‌ای به کمک حمام فراصوت درون استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۳۰ min شسته شده و سپس درون گرم‌خانه خشک شدند. برای به‌دست آوردن سطحی آب‌گریز، دانه‌های شیشه‌ای درون محلول پیرانا، (مخلوط ۳:۱ اسید سولفوریک ۹۸٪ و هیدروژن پراکسید ۳۰٪) در دمای ۲۵۰°C به مدت ۲۴ h قرار گرفتند [۲۴]. از آنجا که محلول پیرانا ترکیبی از مواد اکسنده قوی است، بیشتر مواد آلی زیرلایه را از بین می‌برد و نیز سطح‌های استفاده‌شده را هیدروکسیل‌دار کرده و آن‌ها را بسیار آب‌دوست می‌کند [۲۵]. سپس، دانه‌های شیشه‌ای با آب مقطر و اتانول شسته شده و درون گرم‌خانه خشک شدند. دانه‌های شیشه‌ای اصلاح‌شده با محلول پیرانا در محلول ۰/۱ M نرمال هگزان- پالمیتیک اسید غوطه‌ور شده و در دمای ۹۰°C به مدت ۲۴ h بازروانی شدند. سرانجام، دانه‌های شیشه‌ای آب‌گریز با اتانول و آب مقطر شسته شدند تا باقی مانده اسید چرب جذب فیزیکی شده روی سطح دانه‌های شیشه‌ای حذف شود و در نهایت درون گرم‌خانه خشک شدند.

در محدوده $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل گروه‌های آلیفاتیک زنجیر کربنی است [27]. در طیف سیلیس اصلاح شده با C3S (شکل 1) به جز پیک‌های اصلی سیلیس، دو پیک در $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد که مربوط به C3S است [28]. وجود این پیک‌ها، واکنش شیمیایی میان C3S و سیلیس را تأیید می‌کند.

طیف FTIR ترکیب PEG عامل دار شده با گروه سیلانی (شکل 1) دو پیک حاصل از حلقه اپوکسی GPTMS را در 890 و 1250 cm^{-1} (شکل 1) نشان داد. همچنین، پیک‌های جدیدی حدود $1500-1250$ و 1100 cm^{-1} ظاهر شدند که مربوط به PEG است. پیک حدود 1100 cm^{-1} مربوط به گروه‌های Si-O-C و C-O-C است. بدین ترتیب، عامل دار شدن پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر (PEG1 یا PEG2) با گروه‌های سیلان تأیید شد [25]. همان‌طور که در شکل 1 مشخص شده است، پس از اصلاح سیلیس با PEG عامل دار شده، پیک جدیدی حدود $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده که مربوط به اتصال PEG به سطح سیلیس است.

با توجه به شباهت پیک‌های C3S، PEG1 و PEG2، از روش FTIR برای مطالعه مخلوط پلیمرهای پیوندخورده به سیلیس نمی‌توان استفاده کرد. بنابراین، از آزمون TGA برای مطالعه ساختار سیلیس اصلاح شده با مخلوط پلیمر استفاده شد. منحنی‌های TGA سیلیس و سیلیس اصلاح شده با پلیمرها در شکل 2 نشان داده شدند. دیده می‌شود، وزن سیلیس از 100°C تا 800°C ثابت است. اصلاح نانوذرات سیلیس در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، سطح



شکل 2- منحنی TGA: (a) سیلیس و سیلیس پیوندخورده با C3S (b)، PEG1 (c)، PEG2 (d)، C3S و PEG1 (e).
Fig. 2. TGA curve: (a) silica, and silica grafted with (b) C3S, (c) PEG1 and C3S, (d) PEG2 and C3S, and (e) PEG1.

شد. میانگین اندازه‌گیری‌ها به‌عنوان زاویه تماس نمونه مطالعه شده در نظر گرفته شد. برای بررسی جذب نانوذرات اصلاح شده روی زیرلایه‌ها، منحنی کالیبره کردن با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) به دست آمد. اندازه‌گیری‌ها با طیف‌نورسنج UV-Vis در 400 nm انجام شد. مقدار جذب نانوذرات از معادله (1) به دست آمد:

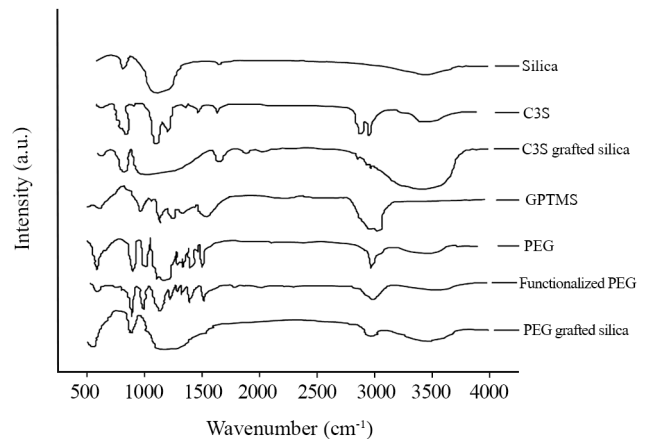
$$q(t) = (C_i - C_x) V \times M^{-1} \quad (1)$$

در این معادله، C_i و C_x غلظت اولیه و نهایی نانو سیال‌ها (mg/L)، V حجم محلول، M مقدار جرم زیرلایه‌ها و $q(t)$ مقدار میلی‌گرم نانوذرات جذب روی زیرلایه‌ها (میلی‌گرم بر گرم شیشه) هستند. در آزمایش‌ها، V و M به ترتیب 20 mL و 20 g بودند.

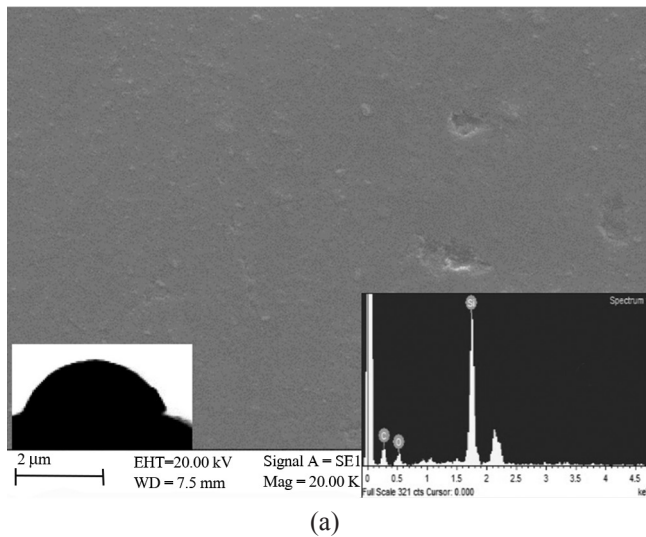
نتایج و بحث

شناسایی سیلیس اصلاح شده با پلیمر با FTIR و TGA

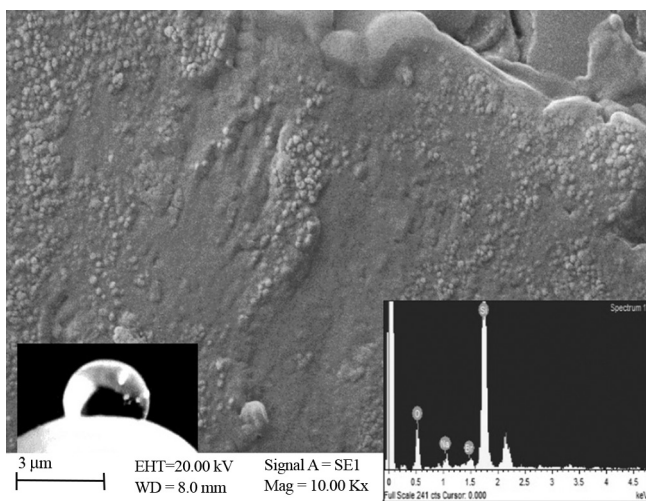
طیف‌های FTIR سیلیس، پلیمرها و سیلیس اصلاح سطحی شده با پلیمر در شکل 1 نشان داده شده است. پیک 887 cm^{-1} سیلیس، گروه Si-OH را نشان می‌دهد. در طیف C3S، پیک‌های ظاهر شده در 798 و 1230 cm^{-1} مربوط به گروه Si-C بوده و پیک‌های 887 و 1604 cm^{-1} نشانگر وجود گروه‌های Si-OH و Si-OC هستند. پیک‌ها



شکل 1- طیف‌های FTIR سیلیس، C3S، GPTMS، PEG، PEG عامل دار شده و سیلیس پیوندخورده با پلیمر و PEG عامل دار شده (C3S یا PEG عامل دار شده).
Fig. 1. FTIR spectra of silica, C3S, GPTMS, PEG, functionalized PEG and polymer (C3S or functionalized PEG) grafted silica.



(a)



(b)

شکل ۳- نتایج SEM، EDS و زاویه تماس: (a) دانه شیشه‌ای و (b) دانه شیشه‌ای آب‌گریز.

Fig. 3. Result of SEM, EDS and contact angle of: (a) glass bead and (b) hydrophobic glass bead.

اثر غلظت نانوسیال‌ها بر ترشده‌گی و جذب زیرلایه‌ها

برای به دست آوردن عملکرد مناسب، اثر عامل‌های مختلف بر ترشده‌گی و جذب زیرلایه‌ها بررسی شده است. از آنجا که نانوذرات اثر زیادی بر تغییر ترشده‌گی و جذب زیرلایه‌ها دارند، انتخاب غلظت مناسب در EOR بسیار مهم است. انتخاب غلظت بهینه به واسطه ویژگی‌هایی محدود می‌شود که برای اثربخشی مناسب نانوذرات ضروری است. غلظت زیاد نانوذرات ($< 20000 \text{ ppm}$) نفوذپذیری نانوذرات در سنگ مخزن را کاهش می‌دهد [۱۴]. همچنین، پایداری کلوئیدی نانوذرات با افزایش غلظت آن‌ها به‌طور چشمگیری کاهش

سیلیس با C3S و در مرحله دوم، سطح نانوذرات سیلیس اصلاح شده با C3S، به کمک PEG1 یا PEG2 اصلاح شده است. از این‌رو، آزمون TGA روی سیلیس اصلاح شده با C3S در نبود PEG برای تعیین مقدار پلیمر C3S روی سطح سیلیس انجام شد. منحنی TGA در شکل ۲ (b)، مقدار C3S را حدود ۲٪ و شکل‌های ۲ (c) و (d)، مقدار PEG1 و PEG2 را روی سطح سیلیس اصلاح شده با C3S به ترتیب تقریباً ۱۱٪ و ۲۱٪ نشان می‌دهند. افزون بر این، مقدار PEG1 روی سطح نانوذرات سیلیس بدون C3S حدود ۲۳٪ تخمین زده شد (منحنی e) که مقداری بیشتر از PEG1/C3S و PEG2/C3S است. برای PEG1/C3S به دلیل وجود C3S روی سطح نانوذرات در اولین مرحله اصلاح سطح، در مقایسه با سیلیس اصلاح شده با PEG1، مقدار پلیمرها کاهش یافته است. وجود C3S روی سطح سیلیس موجب افزایش دافعه فضایی و کاهش مقدار PEG1 روی آن شده است. مقدار پلیمر در PEG2/C3S، بیشتر از PEG1/C3S اما تقریباً شبیه به سیلیس اصلاح شده با PEG1 است. این نتیجه به دلیل وزن مولکولی بیشتر PEG2 در مقایسه با PEG1 بوده که مقدار PEG2 را روی سطح سیلیس اصلاح شده با C3S نزدیک به سیلیس اصلاح شده با PEG1 کرده است. برای سیلیس‌های اصلاح شده، مقدار پلیمرها کمتر از ۲۵٪ بود. مقدار نسبتاً کم پلیمرها روی سطح سیلیس به دلیل روش پیوندزنی به (grafting to) بوده که برای تهیه آن‌ها استفاده شده است. با توجه به سازوکار دافعه فضایی زنجیرهای پلیمری، این روش نسبت به پیوندزنی از (grafting from) موجب پیوند خوردن مقدار پلیمر کمتری می‌شود [۲۹].

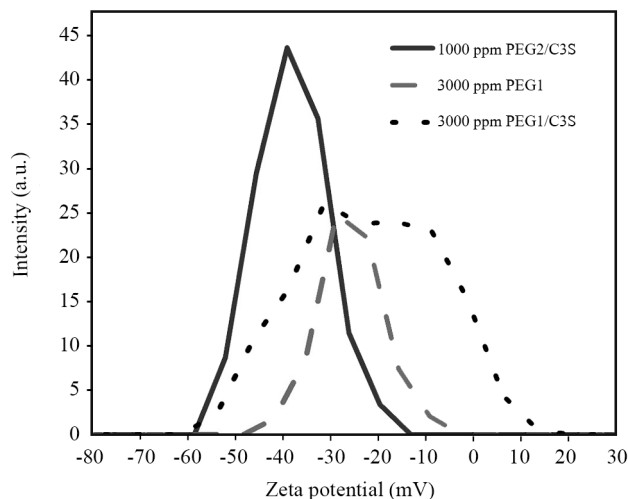
بررسی زیرلایه‌ها

در شکل ۳ نتایج آزمون‌های SEM، EDS و زاویه تماس (θ) زیرلایه دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز (اصلاح شده با پالمیتیک اسید) نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ (a)، مقدار زاویه تماس شیشه ۶۲° محاسبه شد که پس از اصلاح با اسید چرب، به ۱۱۴° افزایش یافت (شکل ۳ (b)). نتایج آزمون EDS زیرلایه دانه شیشه‌ای، زیرلایه دانه شیشه‌ای اصلاح شده با محلول پیرانا و زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با پالمیتیک اسید در جدول ۱ آمده است. بر اساس نتایج، مقدار کربن موجود در سطح زیرلایه دانه شیشه‌ای اصلاح شده با پالمیتیک اسید (زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز) ۵۲/۵° است که نشان می‌دهد، پالمیتیک اسید روی سطح زیرلایه دانه شیشه‌ای به مقدار زیادی جذب شده است. برای بررسی جذب پلیمر و مخلوط پلیمرهای پیوندیافته با نانوذرات سیلیس، از زیرلایه دانه شیشه‌ای و زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز استفاده شد.

برای PEG1 تقریباً ثابت ماند، در حالی که برای PEG1/C3S و PEG2/C3S افزایش یافت. این موضوع به دلیل وجود برهم‌کنش آب‌گریز-آب‌گریز میان C3S سیلیس اصلاح‌شده با اسید چرب زیرلایه دانه شیشه‌ای است که موجب بازده بیشتر PEG1/C3S و PEG2/C3S شده است. نتایج نشان داد، افزایش غلظت نانوسیال‌ها اثر معنی‌داری بر کاهش θ دارد. این روند با مطالعات پیشین درباره غلظت نانوذرات سیلیس روی کلسیت و زیرلایه دانه شیشه‌ای [۱۱،۳۱،۳۲] و جذب سیلیس اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول روی مواد معدنی رس سازگار است [۳۳]. افزون بر این می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش آب‌گریزی زیرلایه‌ها، جذب نانوذرات سیلیس پوشش‌یافته با مخلوط پلیمری نیز افزایش می‌یابد. بیشتر سنگ‌های مخزن به‌شدت آب‌گریز هستند و این حالت ترش‌دگی نه تنها موجب کاهش جذب این نانوذرات نمی‌شود، بلکه به دلیل افزایش برهم‌کنش آب‌گریز-آب‌گریز می‌تواند موجب افزایش جذب این نانوسیال‌ها نیز شود.

اثر شوری بر خیس‌شدن و جذب زیرلایه‌ها

نتایج نشان داد، غلظت بهینه نانوسیال‌ها برای کاهش θ ، ۳۰۰۰ ppm برای PEG1 و PEG1/C3S و ۱۰۰۰ ppm برای PEG2/C3S است. این غلظت‌ها برای بررسی اثر شوری بر جذب زیرلایه‌ها انتخاب شدند. شکل ۴ پتانسیل زتای نانوسیال‌ها را نشان می‌دهد. پتانسیل‌های زتا برای غلظت ۳۰۰۰ ppm نانوسیال‌های PEG1 و PEG1/C3S و ۱۰۰۰ ppm برای PEG2/C3S به ترتیب -۲۶، -۲۲ و -۳۸ mV به دست آمد. پتانسیل زتا به پایداری کلئیدی نانوسیال‌ها مرتبط بوده و مقدار کم آن نشانگر ناپایداری نانوسیال است. مطالعات اخیر نشان



شکل ۴- پتانسیل زتای نانوذرات اصلاح‌شده با پلیمر.

Fig. 4. Zeta potential of modified nanoparticles with polymer.

جدول ۱- مواد روی سطح دانه شیشه‌ای، دانه شیشه‌ای اصلاح‌شده با محلول پیرانا و دانه شیشه‌ای آب‌گریز.

Table 1. Material on the surface of glass bead, treated glass bead by Piranha solution, and hydrophobic glass bead.

Element (wt%)	Glass bead	Treated glass bead by piranha	Hydrophobic glass bead
C	-	-	52.36
O	41.21	45.1	18.66
Si	52.09	54.9	28.98
Br	3.66	-	-
Na	3.04	-	-

می‌باید [۳۰]. افزون بر دلیل‌های اشاره‌شده، هزینه‌های اقتصادی برای استفاده از نانوسیال‌ها نیز باید به حداقل برسد [۷]. بنابراین، رسیدن به کمترین غلظت نانوذرات لازم است تا بیشترین بازده را بر کاهش θ سنگ‌های مخزن داشته باشد. در جدول ۲ داده‌های اثر غلظت نانوسیال‌ها طی مدت ۲ h اصلاح سطح روی ترش‌دگی و جذب زیرلایه دانه شیشه‌ای و زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز آمده است. θ اولیه زیرلایه دانه شیشه‌ای 62° اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، کمترین غلظت نانوذرات اصلاح‌شده با بیشترین بازده در کاهش θ زیرلایه دانه شیشه‌ای، ۳۰۰۰ ppm برای PEG1 و PEG1/C3S است. این مقدار می‌تواند به‌عنوان غلظت بهینه برای PEG1 و PEG1/C3S در نظر گرفته شود. در این غلظت، θ زیرلایه دانه‌های شیشه‌ای برای PEG1 و PEG1/C3S به ترتیب ۲۵ و 22° کاهش یافت. برای PEG2/C3S کمترین غلظت این نانوسیال‌ها با بیشترین بازده در کاهش θ (از 62° تا 24°) در ۱۰۰۰ ppm به دست آمد. مقدار جذب PEG2/C3S روی زیرلایه دانه شیشه‌ای بیشتر از PEG1 و PEG1/C3S بود. این واقعیت به دلیل میانگین وزن مولکولی بیشتر پلی‌اتیلن گلیکول این نانوسیال‌هاست. انرژی اصلی برای جذب، براساس افزایش آنتروپی در ارتباط با دفع مولکول‌های حلال آب برای هر مولکول پلیمری جذب شده است و با افزایش وزن مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول می‌توان این انرژی را افزایش داد [۲۶].

PEG1 آب‌گریزی زیرلایه دانه شیشه‌ای ($\theta=114^\circ$) را به حالت میانه ($\theta=72^\circ$) در ۳۰۰۰ ppm تغییر داده است. PEG2/C3S و PEG1/C3S عملکرد بهتری داشتند و توانسته‌اند زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز را به حالت آب‌دوست (55°) برای PEG2/C3S و 54° برای PEG1/C3S به ترتیب در ۱۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ ppm تغییر دهند. با تغییر زیرلایه‌ها از حالت آب‌دوست به حالت آب‌گریز، مقدار جذب

جدول ۲- اثر غلظت نانوسیال‌ها بر زاویه تماس (θ) و جذب ($q(t)$) زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز (۲ h زمان اصلاح سطح در 25°C).
 Table 2. Effect of nanofluids concentrations on the contact angle (θ) and adsorption ($q(t)$) of glass bead and hydrophobic glass bead substrates (2 h surface modification time at $\sim 25^\circ\text{C}$).

Substrate	Nanofluid	Nanofluid concentration (ppm)														
		1000			2000			3000			4000			5000		
		θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})			
Hydrophobic glass bead	PEG1	80.2±3.6	0.1	74.3±4.4	0.5	72.5±2.3	0.7	70.3±3.3	0.7	69.3±3.3	0.8					
	PEG1/C3S	70.3±3.3	1.2	60.5±5.4	1.3	53.7±1.7	1.5	50.8±5.2	1.6	47.9±4.1	1.8					
	PEG2/C2S	55.2±5.1	2	50.8±3.6	2.2	45.8±2.4	2.7	39.7±4.1	3	34.5±2.2	3.4					
Glass bead	PEG1	36.8±3.4	0.09	31±3.1	0.5	25±2.2	0.6	23.5±2.4	0.7	22.9±2.4	0.7					
	PEG1/C3S	30.3±4.2	0.02	27.5±4.3	0.1	22.1±1.1	0.3	20.5±2.3	0.5	19.9±1.5	0.7					
	PEG2/C2S	25.2±4.1	0.5	23.6±5.1	0.9	20.4±1.7	1.4	17.5±2.7	1.6	14.5±3.1	2					

جدول ۳- اثر غلظت نمک بر زاویه تماس (θ) و جذب ($q(t)$) زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز (۲ h زمان اصلاح سطح در 25°C و PEG1/C3S و PEG2/C3S ۱۰۰۰ ppm).

Table 3. Effect of salt concentrations on the contact angle (θ) and adsorption ($q(t)$) of glass bead and hydrophobic glass bead substrates (2 h surface modification time at $\sim 25^\circ\text{C}$, 3000 ppm).

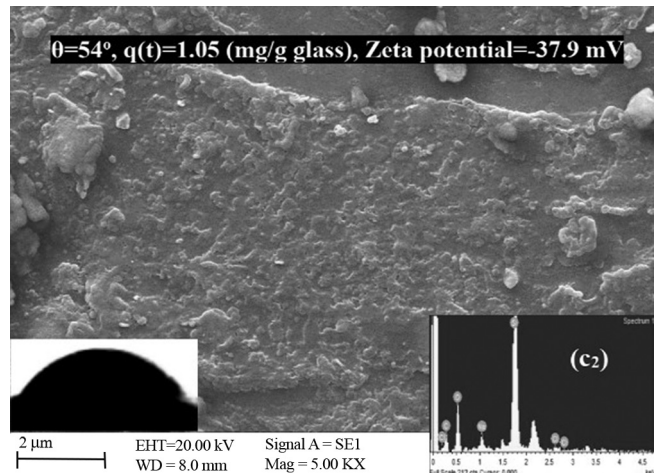
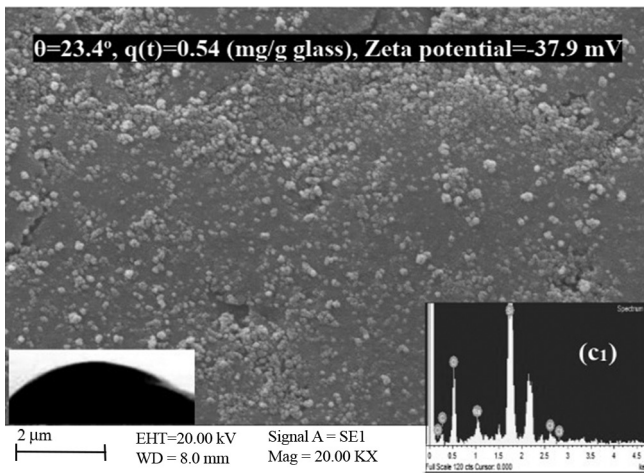
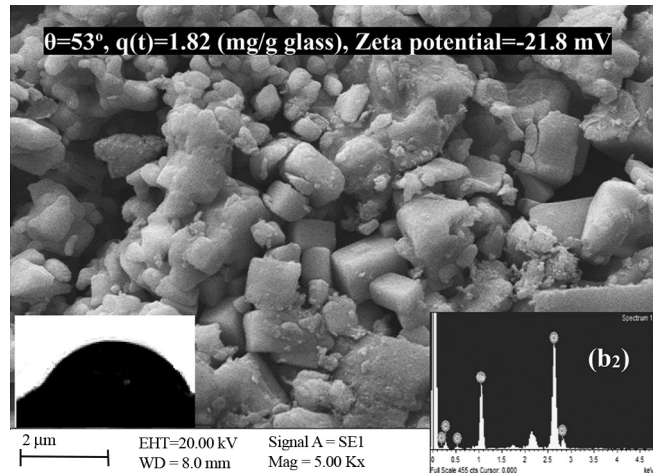
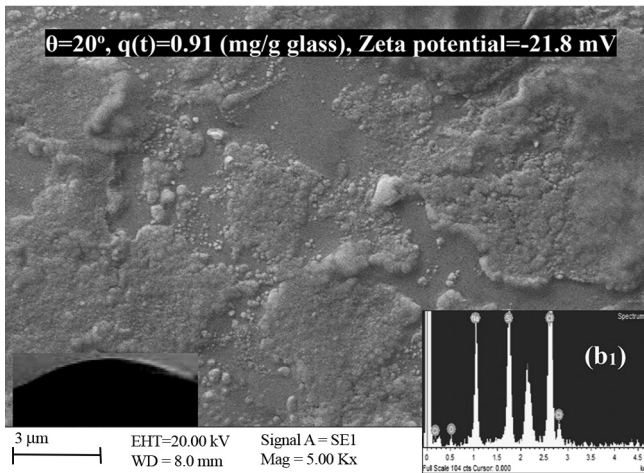
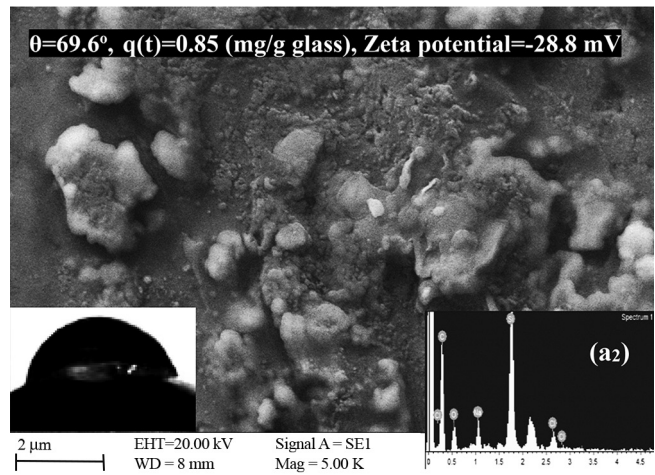
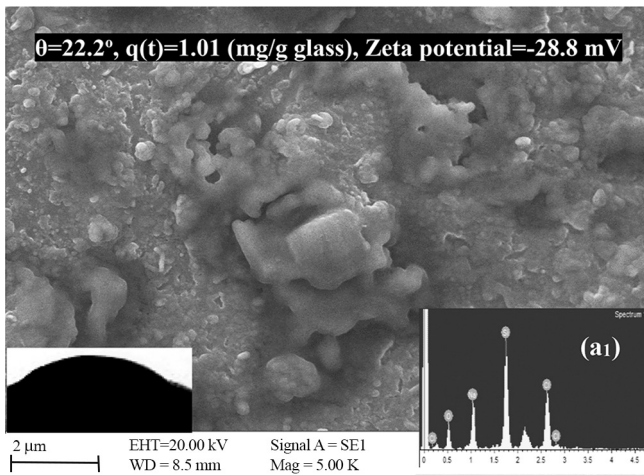
Substrate	Nanofluid	Salt concentration (ppm)																	
		5000		10000		20000		25000		30000		35000		40000		45000			
		θ (°)	$q(t)^*$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})	θ (°)	$q(t)$ (mg/g _{glass})		
Hydrophobic glass bead	PEG1	71.9±3.3	0.73	70.1±4.1	0.78	69.6±4.7	0.85	69.3±6.2	0.87	68.7±5.8	0.9	68±6.1	0.92	69±6.5	0.9	71±7	0.8		
	PEG1/C3S	53.8±3.4	1.6	53.5±4.6	1.6	53±4.1	1.82	55±5.2	1.7	57.9±4.9	1.6	59.5±5.5	1.4	62.1±4.9	1.3	62.9±5.9	1.2		
	PEG2/C2S	55.5±3.1	2	55±5.2	2.01	54±4.2	2.05	54.3±4.9	2.07	53.8±4.1	2.08	54.2±5.9	2.01	54.9±5	1.98	56.8±6.1	1.93		
Glass bead	PEG1	23.9±2.4	0.95	23.2±3.1	0.98	22.2±3.3	1.01	22.2±3.1	1.05	22±2.2	1.1	22.8±3.1	1.06	23.9±2	1	25.5±4.2	0.98		
	PEG1/C3S	21.5±1.7	0.83	21±2.2	0.89	20±3.1	0.91	22±2.7	0.8	24±3.1	0.77	24.8±2.7	0.7	23.5±1.1	0.68	25±5.1	0.62		
	PEG2/C2S	24.6±3	0.5	24.3±1.7	0.52	23.4±2.7	0.54	23.1±1.9	0.57	22.7±3.1	0.6	22.4±3.5	0.59	22.3±3.6	0.61	24.4±4.7	0.53		

PEG1 and PEG1/C3S, 1000 ppm PEG2/C3S.

* $q(t)$:mg/g_{glass}

داد، پتانسیل زتای بیش از مقدار مطلق ۲۵ mV می تواند سبب پایداری نانوسیال شود [۳۴]. با توجه به نتایج پتانسیل زتا، نانوسیال

بیشتر PEG2/C3S غلظت کمتر و نیز میانگین وزن مولکولی بیشتر PEG2/C3S پایدارتر از سایر نانوذرات اصلاح شده است. دلیل پایداری



شکل ۵- نتایج عکس‌های SEM، EDS، و زاویه تماس دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با نانوذرات در غلظت شوری ۲۰۰۰۰ ppm (۲ h زمان اصلاح سطح در ۲۵°C، ۳۰۰۰ ppm PEG1 و PEG1/C3S و ۱۰۰۰ ppm PEG2/C3S).

Fig. 5. Result of SEM, EDS, and contact angle images of treated glass bead and hydrophobic glass bead by modified nanoparticles at 20000 ppm salt concentration (2 h surface modification time at ~25°C, 3000 ppm PEG1 and PEG1/C3S, and 1000 ppm PEG2/C3S).

به وسیله نانوسیال‌های سیلیس [V] و نیز ماده سطح فعال مطابقت دارد [۲۹،۳۸].

شکل ۵ نتایج آزمون‌های SEM، EDS و اندازه‌گیری زاویه تماس زیرلایه دانه شیشه‌ای و نیز زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با نانوسیال‌ها را در ppm ۲۰۰۰۰ غلظت سدیم کلرید نشان می‌دهد. شکل‌های ۵ (a1)، (b1) و (c1) به ترتیب مربوط به زیرلایه دانه شیشه‌ای اصلاح شده با PEG1، PEG1/C3S و PEG2/C3S هستند. شکل‌های ۵ (a1) و (b1) ساختار مکعبی شکلی را روی لایه جذب شده نشان می‌دهند، کمر موجود برای نمونه PEG1 و PEG1/C3S به ترتیب ۲۲/۶۲ و ۴۹/۷۹ است (جدول ۴). این نتیجه حاکی از وجود سدیم کلرید در زیرلایه دانه شیشه‌ای است. به دلیل افزایش برهم‌کنش فیزیکی-شیمیایی، جذب PEG1 و PEG1/C3S با وجود نمک به ترتیب ۴۰٪ و ۶۳٪ افزایش یافت [۳۱]. از سوی دیگر، پایداری بیشتر PEG2/C3S موجب کاهش درصد کلر (۰/۶۵٪) روی زیرلایه دانه شیشه‌ای شد. زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با PEG1، PEG1/C3S و PEG2/C3S در شکل ۵ (a2، b2 و c2) نشان داده شدند. در شکل ۵ (b2) ساختار مکعبی سدیم کلرید مشخص بوده و کلر در سطح ۲۲/۳۹٪ است. نکته شایان توجه، برخلاف زیرلایه دانه شیشه‌ای، مقدار کلر (۱/۴۲٪) روی سطح زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با PEG1 کم است. این ممکن است، به دلیل مقدار بار منفی متفاوت سطح زیرلایه دانه شیشه‌ای و سطح زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز باشد [۳۹]. پالمیتیک اسید روی سطح شیشه در زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای آب‌گریز، بار منفی سطح را کاهش می‌دهد که موجب کاهش برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی سطح شیشه‌ای با سدیم و کلر می‌شود. برای زیرلایه‌های دانه شیشه آب‌گریز در مقایسه با زیرلایه دانه شیشه‌ای، درصد نمک

پلی اتیلن گلیکول متیل اتر نسبت به PEG1 و PEG1/C3S است. شوری مخزن‌های نفتی اثر مستقیمی بر پایداری نانوسیال‌های تزریقی و جذب نانوذرات روی سنگ مخزن دارد [۳۵]. عامل اصلی برای پایداری نانوذرات در حالت تعلیق، نیروهای دافع الکتروستاتیک میان نانوذرات است. در پژوهش‌ها مشخص شده است، برخی از نمک‌ها نه فقط نیروهای دافعه را کاهش می‌دهند، بلکه موجب تجمع و رسوب‌دهی نانوسیال‌ها می‌شوند [V]. با وجود این، جالب توجه است که شوری زیاد به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی می‌تواند سبب افزایش جذب نانوذرات شود [۳۶]. مطابق داده‌های جدول ۳، هنگامی که غلظت سدیم کلرید افزایش می‌یابد، θ برای همه زیرلایه‌ها (دانه‌های شیشه‌ای یا دانه‌های شیشه‌ای آب‌گریز) کاهش می‌یابد. این ممکن است، به جذب افزایش یافته نانوذرات اصلاح شده روی زیرلایه‌ها مربوط باشد [۳۷]. افزایش غلظت سدیم کلرید می‌تواند به دلیل کاهش دافعه بارهای منفی میان زیرلایه دانه شیشه‌ای و نانوذرات، موجب افزایش جذب و کاهش θ زیرلایه‌ها شود. از سوی دیگر، در غلظت زیاد سدیم کلرید، نیروی دافعه به همان اندازه که در نانوذرات اصلاح شده و زیرلایه‌ها ضعیف می‌شود، میان نانوذرات نیز کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند موجب کاهش پایداری کلونیدی نانوسیال و کاهش جذب روی زیرلایه شود. برای اصلاح سطح زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای با PEG1/C3S، زاویه تماس دانه شیشه‌ای با افزایش غلظت سدیم کلرید به ppm ۲۰۰۰۰ از 22° به 20° کاهش یافت. پس از این مرحله، زاویه تماس در غلظت ppm ۴۰۰۰۰ نسبت به ppm ۲۰۰۰۰ افزایش یافت. در نتیجه، محدوده بهینه‌ای (برای PEG1/C3S از ppm ۲۰۰۰۰ تا ppm ۴۰۰۰۰) برای غلظت سدیم کلرید در کاهش زاویه تماس زیرلایه‌ها وجود دارد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات پیشین برای اصلاح سطح کلسیت

جدول ۴- مواد روی سطح دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز اصلاح شده با نانوذرات در غلظت ppm ۲۰۰۰۰ نمک (۲ h زمان اصلاح سطح در 25°C ، ppm ۳۰۰۰ PEG1 و PEG1/C3S، ppm ۱۰۰۰ PEG2/C3S).

Table 4. Material on the surface of treated glass bead and hydrophobic glass bead by modified nanoparticles at 20000 ppm salt concentration (2 h surface modification time at $\sim 25^\circ\text{C}$, 3000 ppm PEG1 and PEG1/C3S, and 1000 ppm PEG2/C3S).

Element (wt%)	Glass bead			Hydrophobic glass bead		
	PEG1	PEG1/C3S	PEG2/C3S	PEG1	PEG1/C3S	PEG2/C3S
C	-	-	44.71	68.54	62.18	47.07
O	33.96	9	30.34	17.43	2.73	30.68
Si	27.46	21.18	22.91	10.04	-	20.28
Na	15.96	20.09	1.39	2.58	12.69	1.63
Cl	22.61	49.73	0.65	1.42	22.39	0.34

افزایش یافت. زنجیر آب‌گریز C3S روی سطح نانوذرات موجب جذب بیشتر نانوسیال‌ها روی زیرلایه‌های آب‌گریز شد. زنجیرهای پروپیل برهم‌کنش آب‌گریز-آب‌گریز میان نانوذرات و زیرلایه‌ها ایجاد می‌کنند. سازوکار جذب PEG2/C3S روی زیرلایه کمتر تحت تأثیر شوری قرار دارد. اگرچه، جذب PEG1 و به‌ویژه PEG1/C3S به‌دلیل افزایش برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی در مجاورت شوری روی زیرلایه افزایش یافت. بررسی شکل‌شناسی و ترکیب مواد زیرلایه‌های با اصلاح سطح به‌وسیله PEG1 و PEG1/C3S حاکی از وجود سدیم و کلر در لایه جاذب بود. با توجه به برهم‌کنش فیزیکی-شیمیایی، شوری موجب جذب بیشتر PEG1 و PEG1/C3S شد. همچنین، از لحاظ عملکردی PEG2/C3S بهتر از PEG1 و PEG1/C3S بود. نانوذرات پیوندخورده با مخلوط پلیمرها عملکرد بهتری در مقایسه با نانوذرات پیوندخورده با پلیمر به‌ویژه در سامانه آب‌گریز نشان دادند. انتخاب پلیمرها با وزن مولکولی و خاصیت ترشدهگی مناسب می‌تواند ثبات کلئیدی و جذب را برای نانوذرات اصلاح‌شده با پلیمرها هم‌زمان افزایش دهد. استفاده از دو نوع پلیمر با خواص متنافر روی سطح نانوذرات در این پژوهش موجب شد، نه فقط پایداری این مواد به‌ویژه با وجود شوری موجب شود، آب‌دوستی پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر حفظ شود، بلکه به‌دلیل آب‌گریزی تری‌متوکسی پروپیل سیلان، جذب این مواد به‌ویژه روی زیر لایه آب‌گریز افزایش یابد. غلظت بهینه نانوسیال PEG2/C3S در محدوده شوری ۲۰۰۰۰-۴۰۰۰۰ ppm برای کاهش زاویه تماس زیرلایه‌های دانه شیشه و دانه شیشه‌ای آب‌گریز به‌ترتیب از ۶۲° به ۲۳° و ۱۱۴° به ۵۴° بود. نتایج امیدوارکننده پژوهش حاضر نشان داد، این نانوسیال قابلیت مناسب برای کاربرد در فرایندهای عملی در حوزه ازدیاد برداشت نفت را دارد.

قدردانی

از شرکت توسعه و کاربرد فناوری‌های نو (تک‌فن) به‌دلیل حمایت مالی در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Alnarabiji M.S. and Husein M.M., Application of Bare Nanoparticle-Based Nanofluids in Enhanced Oil Recovery, *Fuel*, **267**, 117262, 2020.
2. Kazemzadeh Y., Shojaei S., Riazi M., and Sharifi M., Review on Application of Nanoparticles for EOR Purposes: A Critical Review of the Opportunities and Challenges, *Chin. J. Chem.*

برای PEG1/C3S، PEG1 و PEG2/C3S به‌ترتیب ۹۴، ۴۵ و ۴۸٪ کاهش یافت. این نتیجه نشان می‌دهد، بار سطحی عامل مهمی برای جذب زیرلایه‌ها با وجود نمک است. برای PEG2/C3S، مقدار کلر در زیرلایه دانه شیشه‌ای آب‌گریز (۰/۳۴٪ کلر) نزدیک به زیرلایه دانه شیشه‌ای (۰/۶۵٪ کلر) بود. این نتیجه بسیار مهم است، زیرا شوری موجود در مخزن‌های نفتی می‌تواند فرایند جذب را تحت تأثیر قرار دهد. در نانوذرات اصلاح‌شده با مخلوط پلیمرها (PEG2/C3S)، شوری اثر کمتری بر سازوکار و مقدار جذب داشته است. این به‌دلیل پایداری زیاد کلئیدی این نانوسیال در مقایسه با سایر است. اگرچه، پایداری زیاد می‌تواند جذب را کاهش دهد، زنجیرهای آب‌گریز C3S موجب برهم‌کنش آب‌گریز-آب‌گریز شده و در نتیجه جذب نانوسیال‌ها را افزایش می‌دهند. به‌طور کلی، انتخاب پلیمرها با وزن مولکولی و خاصیت ترشدهگی مناسب می‌تواند ثبات کلئیدی و جذب را برای نانوذرات اصلاح‌شده با پلیمرها هم‌زمان افزایش دهد. مهم است، نقش جذب و رسوب در کاهش زاویه تماس زیرلایه‌ها نشان داده شود. در پژوهش حاضر با وجود شوری، جذب PEG2/C3S روی دانه شیشه‌ای و دانه‌های شیشه‌ای آب‌گریز دلیل اصلی کاهش زاویه تماس بود. برخلاف PEG2/C3S، برای PEG1 و به‌ویژه PEG1/C3S، رسوب نقش مهمی در کاهش زاویه تماس و جذب زیرلایه‌های دانه شیشه‌ای و دانه شیشه‌ای آب‌گریز دارد.

نتیجه‌گیری

نانوذرات اصلاح‌شده با مخلوط پلیمرها به‌عنوان روشی جدید برای افزایش استخراج نفت از سنگ‌های مخزن در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش مطالعه جامع نانوذرات اصلاح‌شده با پلیمرها بر اساس عامل‌های مؤثر از جمله غلظت نانوذرات و شوری انجام شد. نتایج نشان داد، جذب نانوذرات اصلاح‌شده همراه با افزایش غلظت نانوسیال‌ها افزایش و زاویه تماس کاهش یافت. با افزایش وزن مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر، نیز جذب نانوسیال روی زیرلایه

- Eng.*, **27**, 237-246, 2019.
3. Guo K., Li H., and Yu Z., In-Situ Heavy And Extra-Heavy Oil Recovery: A Review, *Fuel*, **185**, 886-902, 2016.
 4. Sun Y., Yang D., Shi L., Wu H., Cao Y., and He Y., Properties of Nanofluids and Their Applications in Enhanced Oil Recovery: A Comprehensive Review, *Energ Fuel.*, **34**, 1202-1218, 2020.
 5. Li Z., Xu D., Yuan Y., Wu H., Hou J., and Kang W., Advances of Spontaneous Emulsification and Its Important Applications in Enhanced Oil Recovery Process, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **277**, 102119, 2020.
 6. Liu F. and Wang M., Review of Low Salinity Waterflooding Mechanisms: Wettability Alteration and Its Impact on Oil Recovery, *Fuel*, **267**, 117112, 2020.
 7. Al-Anssari S., Barifcani A., Wang S., Maxim L., and Iglauer S., Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate by Silica Nanofluid, *J. Colloid Interface Sci.*, **461**, 435-442, 2016.
 8. Zargartalebi M., Kharrat R., and Barati N., Enhancement of Surfactant Flooding Performance by the Use of Silica Nanoparticles, *Fuel*, **143**, 21-27, 2015.
 9. Ehtesabi H., Ahadian M.M., Taghikhani V., and Ghazanfari M. H., Enhanced Heavy Oil Recovery in Sandstone Cores Using TiO₂ Nanofluids, *Energ. Fuel.*, **28**, 423-430, 2014.
 10. Hendraningrat L. and Torsæter O., Metal Oxide-Based Nanoparticles: Revealing Their Potential to Enhance Oil Recovery in Different Wettability Systems, *Appl. Nanosci.*, **5**, 181-199, 2015.
 11. Ranka M., Brown P., and Hatton T.A., Responsive Stabilization of Nanoparticles for Extreme Salinity and High-temperature Reservoir Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19651-19658, 2015.
 12. Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic, 2011.
 13. Songolzadeh R. and Moghadasi J., Stabilizing Silica Nanoparticles in High Saline Water by Using Ionic Surfactants for Wettability Alteration Application, *Colloid. Polym. Sci.*, **295**, 145-155, 2017.
 14. Hendraningrat L., Shidong L., and Torsæter O., A Glass Micromodel Experimental Study of Hydrophilic Nanoparticles Retention for EOR Project, *SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition*, Society of Petroleum Engineers, Moscow, 16-18 October, 2012.
 15. Rabiee A., Langroudi A. E., Jamshidi H., and Gilani M., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 406-414, 2013.
 16. ShamsiJazeyi H., Miller C.A., Wong M.S., Tour J.M., and Verduzco R., Polymer-coated Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40576, 2014.
 17. Jang H., Lee W., and Lee J., Nanoparticle Dispersion with Surface-Modified Silica Nanoparticles and Its Effect on the Wettability Alteration of Carbonate Rocks, *Colloid. Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **554**, 261-271, 2018.
 18. Maurya N.K., Kushwaha P., and Mandal A., Studies on Interfacial and Rheological Properties of Water Soluble Polymer Grafted Nanoparticle for Application in Enhanced Oil Recovery, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **70**, 319-330, 2017.
 19. Ershad L.A. and Azadi N., Effects of Adding Nanosilica on Acrylic and Siloxane Hydrophobic Coatings to Protect Calcite Stones, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 15-29, 2019.
 20. Zhang Z., Maji S., da Fonseca Antunes A.B., De Rycke R., Hoogenboom R., and De Geest B.G., Salt-Driven Deposition of Thermoresponsive Polymer-Coated Metal Nanoparticles on Solid Substrates, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **128**, 7202-7206, 2016.
 21. Riley J.K., Matyjaszewski K., and Tilton R.D., Electrostatically Controlled Swelling and Adsorption of Polyelectrolyte Brush-grafted Nanoparticles to the Solid/Liquid Interface, *Langmuir*, **30**, 4056-4065, 2014.
 22. Banat I.M., Biosurfactants Production and Possible Uses in Microbial Enhanced Oil Recovery and Oil Pollution Remediation: A Review, *Bioresour. Technol.*, **51**, 1-12, 1995.
 23. Bodratti A.M., Sarkar B., and Alexandridis P., Adsorption of Poly(ethylene oxide)-Containing Amphiphilic Polymers on Solid-Liquid Interfaces: Fundamentals and Applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **244**, 132-163, 2017.
 24. Behzadi A. and Mohammadi A., Environmentally Responsive Surface-Modified Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery, *J. Nanopart Res.*, **18**, 266, 2016.
 25. Arslan G., Özmen M., Gündüz B., Zhang X., and Ersöz M., Surface Modification of Glass Beads with an Aminosilane Monolayer, *Turk. J. Chem.*, **30**, 203-210, 2006.
 26. Mader-Arndt K., Kutelova Z., Fuchs R., Meyer J., Staedler T., Hintz W., and Tomas J., Single Particle Contact Versus Particle Packing Behavior: Model Based Analysis of Chemically Modified Glass Particles, *Granul. Matter.*, **16**, 359-375, 2014.
 27. Roustaei A. and Bagherzadeh H., Experimental Investigation

- of SiO₂ Nanoparticles on Enhanced Oil Recovery of Carbonate Reservoirs, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, **5**, 27-33, 2015.
28. Rostami M., Mohseni M., and Ranjbar Z., Investigating the Effect of pH on the Surface Chemistry of an Amino Silane Treated Nano Silica, *Pigm. Resin Technol.*, 2011.
29. Rubio N., Au H., Leese H.S., Hu S., Clancy A.J., and Shaffer M.S., Grafting from Versus Grafting to Approaches for the Functionalization of Graphene Nanoplatelets with Poly(methyl methacrylate), *Macromolecules*, **50**, 7070-7079, 2017.
30. Al-Anssari S., Wang S., Barifcani A., Lebedev M., and Iglauer S., Effect of Temperature and SiO₂ Nanoparticle Size on Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite, *Fuel*, **206**, 34-42, 2017.
31. Munshi A., Singh V., Kumar M., and Singh J., Effect of Nanoparticle Size on Sessile Droplet Contact Angle, *J. Appl. Phys.*, **103**, 084315, 2008.
32. Nikolov A., Kondiparty K., and Wasan D., Nanoparticle Self-structuring in a Nanofluid Film Spreading on a Solid Surface, *Langmuir*, **26**, 7665-7670, 2010.
33. Omurlu C., Pham H., and Nguyen Q., Interaction of Surface-Modified Silica Nanoparticles with Clay Minerals, *Appl. Nanosci.*, **6**, 1167-1173, 2016.
34. Mondragon R., Julia J.E., Barba A., and Jarque J.C., Characterization of Silica-Water Nanofluids Dispersed with an Ultrasound Probe: A Study of Their Physical Properties and Stability, *Powder Technol.*, **224**, 138-146, 2012.
35. Parfitt R. and Greenland D., The Adsorption of Poly(ethylene glycols) on Clay Minerals, *Clay Miner.*, **8**, 305-315, 1970.
36. Cheraghian G. and Hendraningrat L., A Review on Applications of Nanotechnology in the Enhanced Oil Recovery Part B: Effects of Nanoparticles on Flooding, *Int. Nano Lett.*, **6**, 1-10, 2016.
37. Salager J.L., Marquez N., Graciaa A., and Lachaise J., Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation, *Langmuir*, **16**, 5534-5539, 2000.
38. Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., and Goddard III W.A., Alkyl Polyglycoside Surfactant-Alcohol Cosolvent Formulations for Improved Oil Recovery, *Colloid. Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **339**, 48-59, 2009.
39. Watson H., Norström A., Torrkulla Å., and Rosenholm J., Aqueous Amino Silane Modification of E-Glass Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 136-146, 2001.