

بررسی آزمایشگاهی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن نفت با استفاده از نانوذرات سیلیکا، آلومینا و تیتانیا

میثم ابراهیمی، ریاض خراط* و بابک مرادی

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۸ تاریخ پذیرش: ۹۶/۸/۲۲

چکیده

در سال‌های اخیر تحقیقاتی درخصوص استفاده از نانوذرات آبدوست سیلیکا (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و تیتانیا (TiO_2) به منظور تغییر ترشوندگی سنگ مخزن نفت جهت بهبود فرآیند سیلاب‌زنی و در نتیجه افزایش میزان برداشت نفت صورت گرفته که همگی مؤید تأثیر قابل توجه این نانوذرات است؛ اما میزان تغییر ترشوندگی، ازدیاد برداشت نفت و پایداری هر یک از این مواد در قیاس با دیگری مشخص نبوده و مقایسه یکپارچه آن‌ها ضروری به نظر می‌رسید. در این پژوهش، علاوه بر ارزیابی پایداری و قیمت این نانوذرات، اثرات آن‌ها بر ترشوندگی و ازدیاد برداشت نفت در نمونه‌های مغزه ماسه‌سنگی نفت‌دوست مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به ویژگی آبدوستی این نانوذرات، می‌توان انتظار داشت با تزریق نانوسیالات حاصل از آن‌ها، ترشوندگی نفت‌دوست سنگ به حالت آبدوست تغییر یابد. بدین منظور در این پژوهش، ۱۰ برش یکسان از نمونه‌های مغزه در ۱۰ غلظت مختلف از نانوسیالات قرار گرفته و تغییرات ترشوندگی آن‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس به روش قطره چسبیده در زمان‌های مختلف بررسی شده است. پس از آن، سه مغزه مشابه تحت سیلاب‌زنی آب (سیلاب‌زنی) و سیلاب‌زنی نانوسیالات قرار گرفته و میزان برداشت نفت حاصل از آن‌ها ارزیابی گردیده است. نتایج نشان دادند که نانوذرات تیتانیا، سیلیکا و آلومینا به ترتیب بیشترین تغییر را در ترشوندگی سنگ ایجاد کرده‌اند و با افزایش غلظت هر سه نوع نانوذرات، تغییرات ترشوندگی در جهت آبدوستی افزایش یافته است. پس از تزریق نانوسیالات تیتانیا، سیلیکا و آلومینا با غلظت بهینه ۱۰۰۰ ppm، میزان برداشت نهایی نفت نسبت به سیلاب‌زنی به ترتیب با ۱۸/۲۷، ۱۵/۶۶ و ۱۲/۳۸٪ افزایش همراه بوده است. با این وجود، چالش‌های به‌کارگیری این نانوذرات از جمله عدم پایداری و قیمت، در آلومینا و تیتانیا که نوعی نانوذرات اکسید فلزی می‌باشند، بیشتر از سیلیکا بوده است.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت نفت، تغییر ترشوندگی، نانوذرات، فناوری نانو، سیلاب‌زنی مغزه

مقدمه

همچنان در مخازن نفتی باقی می‌ماند. از این رو به‌کارگیری روش‌های ازدیاد برداشت جهت استحصال بیشتر از مخازن از مهم‌ترین مراحل تولید نفت خام به شمار می‌رود و یکی از روش‌های رایج آن در برداشت ثانویه، سیلاب‌زنی است.

فرآیندهای تولید نفت تا به امروز نشان داده‌اند که پس از برداشت اولیه، مقادیر عظیمی از نفت خام

تماس سیالات و سنگ ایجاد کرده، به طوری که به صورت تک لایه پخش شدن نانوسیال بر سطح را تسهیل می کند. به عنوان مثال، زاویه تماس صفر فاز آبی نشان دهنده پخش شدن کامل نانوسیال و سطح تماس قابل توجه آن با سنگ است. پس این نانوذرات انرژی سطحی بالایی در جذب شدن دارد و قادر است انرژی سطحی سنگ و ترشوندگی سیستم را تغییر دهد [۱۸]. در نتیجه با کاهش فشار موینگی و آزاد ساختن قطرات نفت به دام افتاده [۹]، تراوایی نسبی فاز نفت افزایش می یابد [۱۰]. بررسی خواص سطحی چنین سیستم هایی و آنالیز آن ها در مقیاس نانو با استفاده از مدل های محاسباتی توسعه یافته و تجهیزاتی مانند میکروسکوپ اتمی و طیف سنج فوتوالکترونی اشعه ایکس، نشان می دهد که در فرآیند ازدیاد برداشت از طریق تغییر ترشوندگی، اندازه نانوذرات نیز بسیار مهم است [۲۶]؛ به نحوی که با کاهش اندازه نانوذرات، راندمان جابه جایی^۴ و برداشت نفت افزایش می یابد [۲۶ و ۱۱].

علاوه بر اندازه نانوذرات، میزان پایداری آن ها در آب جهت تهیه نانوسیالات نیز اهمیت دارد. با توجه به این که آب موجود در مخازن عموماً حاوی نمک می باشد، به منظور سازگاری عملیات ازدیاد برداشت، جهت تهیه سیالات تزریقی معمولاً از آب شور استفاده می گردد؛ به همین دلیل، با وجود این که نانوذرات سیلیکا از پایداری کافی در آب شور برخوردار است [۱۷ و ۱۶، ۱۴-۱۱، ۹، ۸]، پایداری نانوذرات آلومینا و تیتانیا در آب شور دچار چالش جدی می شود [۲۰ و ۱۹]. همچنین در اثر تزریق غلظت های نامناسب نانوسیالات و ته نشینی بیش از حد نانوذرات بر روی سطوح محیط متخلخل، تراوایی مطلق و در نتیجه برداشت نفت کاهش می یابد [۱۹ و ۱۲، ۹، ۸].

کارآمد بودن عملیات سیلاب زنی به عوامل متعددی وابسته است [۱-۳]. برخی از این عوامل به ویژگی های سازند و برخی دیگر به خصوصیات سیالات مخزن مربوط می شوند. یکی از این عوامل، ویژگی ترشوندگی^۱ سنگ مخزن نفت، عبارت است از تمایل یک سیال برای پخش شدن و یا چسبیدن بر سطحی جامد، در حضور یک سیال غیرقابل امتزاج دیگر [۴]. ترشوندگی کنترل کننده جریان، توزیع و موقعیت سیال در محیط متخلخل است [۵ و ۴] و با بهبود آن به منظور ایجاد سهولت در حرکت نفت، انتظار می رود میزان برداشت نفت از مخازن افزایش یابد [۶].

در سال های اخیر تحقیقات متعددی در خصوص ازدیاد برداشت نفت از طریق تغییر ترشوندگی با استفاده از نانوذرات صورت گرفته که در اغلب آن ها از نانوذرات سیلیکا بهره گرفته شده است [۷-۱۷]. نانوذرات اکسید فلزی نیز در بعضی از تحقیقات مورد استفاده قرار گرفته است که نانوذرات آبدوست آلومینا و تیتانیا بیشتر مورد توجه بوده اند [۷، ۱۵ و ۱۸-۲۰]؛ هر چند از سایر نانوذرات اکسیدهای فلزی آبدوست نیز در مواردی استفاده شده است [۲۱ و ۷]. البته در برخی از این تحقیقات عواملی مانند کاهش گرانیروی نفت و نسبت تحرک^۲ [۷] و کاهش کشش سطحی نفت-آب [۱۴ و ۱۳] نیز به صورت متمرکز مورد بررسی قرار گرفته اند، ولی تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به منظور سهولت در جابه جایی نفت، عامل کلیدی مشترک این تحقیقات جهت ازدیاد برداشت است. تاکنون مکانیسم جابه جایی نفت در اثر تغییر ترشوندگی ناشی از نانوذرات دقیقاً مشخص نشده است، اما فشار انفصال ساختاری^۳ به عنوان مهم ترین عامل جابه جایی شناخته می شود. فشار انفصال ساختاری به توانایی سیال در پخش شدن روی سطح یک لایه در اثر عدم توازن نیروهای سطحی بین سنگ، نفت و آب مربوط می شود [۲۲-۲۵]. نانوذرات ترکیبات یکنواختی در نزدیکی سطح

1. Wettability

2. Mobility Ratio

3. Structural Disjoining Pressure

4. Displacement Efficiency

روش کار

نانوذرات

در این پژوهش برای نخستین بار از سه نوع نانوذرات آبدوست سیلیکا، آلومینا و تیتانیا بهره گرفته شده است. نانوذرات سیلیکا و آلومینا از نوع گاما، محصول شرکت تولیدی- تحقیقاتی نانومواد امریکا^۱ و نانوذرات تیتانیا از نوع آبروکسید پی ۲۵^۲، محصول گروه صنعتی اوونیک^۳ آلمان می‌باشند. انتخاب این نانوذرات آبدوست براساس اندازه ذرات به مقدار مشابه ۲۰ nm صورت پذیرفته و خلوص آن‌ها بیش از ۹۹٪ بوده است. قیمت نانوذرات آلومینا و تیتانیا که از نوع اکسید فلزی هستند، تقریباً سه و نیم برابر قیمت نانوذرات سیلیکا است. مشخصات نانوذرات در جدول ۱ نشان داده شده است.

سیالات

فاز نفت به کار رفته در این پژوهش، نفت خامی است از میدان نفت سنگین آزادگان که در جنوب غربی ایران قرار دارد. جدول ۲ خصوصیات فیزیکی نفت خام را نشان می‌دهد.

تحقیقات صورت گرفته نشان‌دهنده تأثیر مثبت نانوذرات آبدوست سیلیکا، آلومینا و تیتانیا در تغییر ترشوندگی و بهبود سیلاب‌زنی است، اما پتانسیل و چالش‌های هر یک از آن‌ها در مقایسه با دیگری مشخص نیست. در این پژوهش، تأثیر هر یک از نانوذرات در تغییر ترشوندگی نمونه‌هایی مشابه از یک سنگ مخزن ماسه‌سنگی نفت‌دوست در شرایط یکنواخت مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با استفاده از سناریوهای مشابه تزریق، پتانسیل هر یک از آن‌ها در ازدیاد برداشت نفت مشخص گردیده است. علاوه بر این، چالش‌های به‌کارگیری این نانوذرات از جمله پایداری و قیمت در ازدیاد برداشت نفت از طریق تزریق نیز مطرح گردیده است. این پژوهش، چشم‌اندازی واضح‌تر از به‌کارگیری این نانوذرات در ازدیاد برداشت نفت ترسیم می‌کند تا امکان استفاده از آن‌ها در این عرصه به‌صورت دقیق‌تر و کاربردی‌تر مشخص گردد.

جدول ۱ مشخصات نانوذرات

نانوذرات	فرمول شیمیایی	اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	چگالی توده (g/cm ³)
سیلیکا	SiO ₂	۲۰	۱۸۰-۱۰۰	۰/۰۸- ۰/۱۰
آلومینا	Al ₂ O ₃	۲۰	۶۵- ۹۰	۰/۰۹- ۰/۱۵
تیتانیا	TiO ₂	۲۰	۳۵- ۶۵	۰/۱۰- ۰/۱۸

جدول ۲ خصوصیات فیزیکی نفت خام در دمای ۱۹ °C

چگالی (g/cm ³)	گرانروی (cP)	وزن مخصوص (°API)
۰/۹۲	۱۸۶/۰۴	۲۲/۲

1. US Research Nanomaterials, Inc.
2. AEROXIDE® TiO₂ P 25
3. Evonik Industries AG

گردیده‌اند. پایداری نانوسیالات براساس میزان شوری و غلظت نانوذرات مورد بررسی بصری قرار گرفته است. عدم پایداری نانوسیالات تزریقی می‌تواند به نشست و انباشتگی نانوذرات در محیط متخلخل و انسداد گلوگاه‌ها و مسیرهای جریان منجر شود؛ در نتیجه با کاهش تراوایی محیط متخلخل، میزان برداشت نفت نیز کاهش می‌یابد. شکل ۱ نانوذرات موجود در آب شور ppm ۳۰۰۰۰ را قبل و بعد از توزیع آن‌ها به‌وسیله دستگاه فراصوت روبشی نشان می‌دهد. خصوصیات آب شور و نانوسیالات در جدول ۳ به نمایش درآمده است.

آب شور ppm ۳۰۰۰۰ به‌عنوان فاز پایه ساخت سیالات جهت بررسی ترشوندگی و سناریوهای تزریق، از طریق حل نمودن نمک کلرید سدیم در آب مقطر یون‌زدایی شده به‌وسیله دستگاه مهیا شده است. همچنین جهت ارزیابی پایداری نانوذرات، آب مقطر یون‌زدایی شده و آب شور با غلظت‌های ۱۰۰۰۰ و ppm ۲۰۰۰۰ نیز در کنار آب شور ppm ۳۰۰۰۰ فراهم گردیده است. هر یک از نانوسیالات سیلیکا، آلومینا و تیتانیا براساس توزیع ده میزان غلظت از نانوذرات شامل ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰، ۳۵۰۰ و ppm ۴۰۰۰ در آب شور به‌وسیله دستگاه فراصوت روبشی^۱ (۴۰۰ W، ۲۴ kHz) فراهم



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۱ نانوذرات الف) سیلیکا، ب) آلومینا و پ) تیتانیا قبل و بعد از توزیع آن‌ها در آب شور ppm ۳۰۰۰۰ با دستگاه فراصوت روبشی

جدول ۳ خصوصیات آب شور و نانوسیالات در دمای ۱۹ °C

سیال	غلظت (ppm)	چگالی (g/cm ³)	گرانروی (cP)	پتانسیل هیدروژن (pH)
آب شور	۱۰۰۰۰- ۳۰۰۰۰	۱/۰۲- ۱/۰۵	۱/۰۰۱- ۱/۰۰۳	۶/۴۱- ۶/۷۷
نانوسیال سیلیکا	۲۵۰- ۴۰۰۰	۱/۰۱- ۱/۰۲	۱/۰۲- ۱/۱۴	۶/۱۵- ۵/۲۳
نانوسیال آلومینا	۲۵۰- ۴۰۰۰	۱/۰۱- ۱/۰۲	۱/۰۳- ۱/۱۷	۶/۳۱- ۵/۴۵
نانوسیال تیتانیا	۲۵۰- ۴۰۰۰	۱/۰۱- ۱/۰۲	۱/۰۸- ۱/۲۱	۶/۲۴- ۵/۳۷

محیط متخلخل

سیستم، سیالات را از لوله‌های مربوطه انتقال می‌دهد. یک مبدل فشارسنج نیز جهت اندازه‌گیری اختلاف فشار دو سر مغزه طی فرآیند تزریق در نظر گرفته شده است.

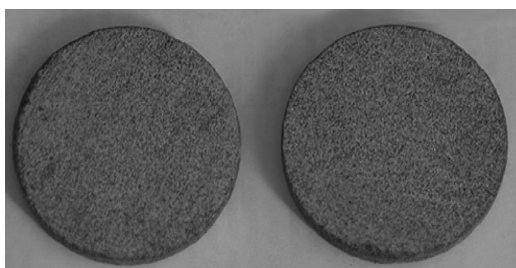
تعیین ترشوندگی

جهت تعیین ترشوندگی، از اندازه‌گیری زاویه تماس به روش قطره چسبیده^۳ بهره گرفته شده است. در این روش، اندازه زاویه تماس قطره نفت چسبیده به سطح سنگ از طریق آب (فازی که دارای چگالی بیشتر است) سنجیده می‌شود [۲۷]. بدین ترتیب که ابتدا ترشوندگی اولیه ۱۰ برش مغزه به صورت تعیین گردیده است؛ سپس با غوطه‌ور کردن هر یک از آن‌ها در ۱۰ غلظت نانوسیالات به مدت ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۹۶ hr، تغییرات ترشوندگی مورد بررسی قرار گرفته است.

سه مغزه مشابه با اندازه‌های یکسان از سازندی ماسه‌سنجی واقع در میدان نفت آزادگان جهت استفاده در سناریوهای تزریق تهیه شده است. همچنین مطابق با شکل ۲، تعداد ۱۰ برش به ضخامت ۱ cm از این سازند برای بررسی تغییرات ترشوندگی آماده گردیده است. مشخصات مغزه‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است. تمامی نمونه‌ها به وسیله دستگاه تخلیه سوکسله^۱ با محلول تولوئن و متانول کاملاً پاکسازی و سپس در خشک‌کن خشک گردیده‌اند. جهت ایجاد شرایط ترشوندگی اولیه نفت‌دوست قوی در مغزه‌ها و برش‌ها، به مدت ۲۰ روز در دمای °C ۹۰ در نفت خام غوطه‌ور شده‌اند.

تجهیزات سیل‌زنی مغزه

شکل ۳ طرح کلی سیستم تزریق را نشان می‌دهد. جهت تزریق از پمپ پربازده تفکیک‌کننده مایع^۲ استفاده شده است که با اتصال به اجزای مختلف

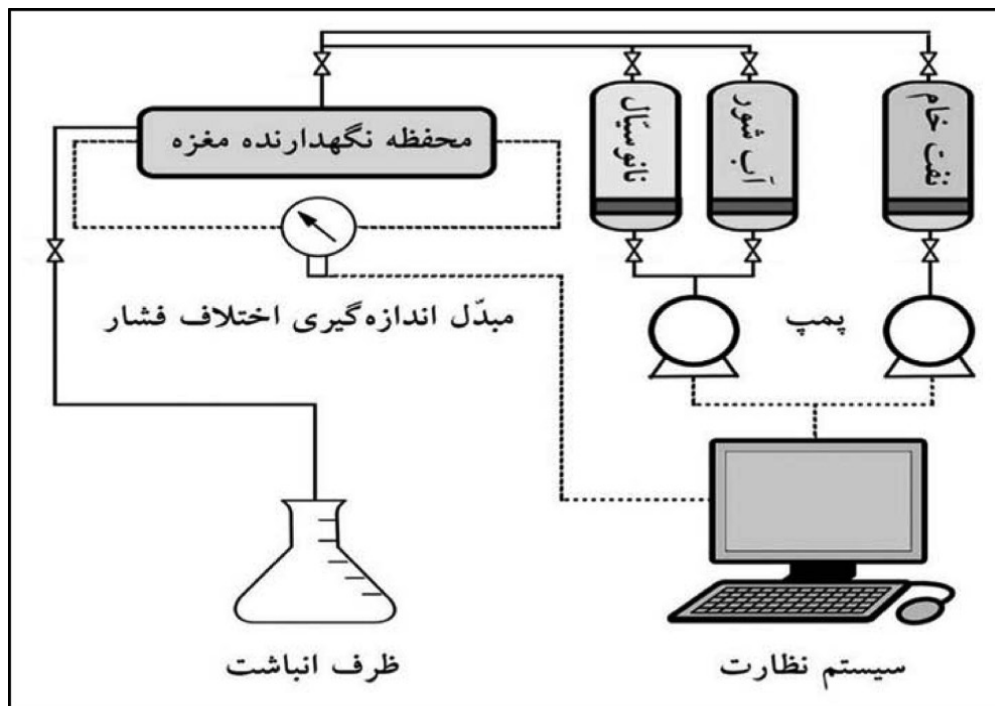


شکل ۲ برش‌هایی از نمونه‌های مغزه جهت تعیین ترشوندگی اولیه و تغییرات آن

جدول ۴ مشخصات مغزه‌ها

مغزه	مورد استفاده	وزن خشک (g)	قطر (cm)	ضخامت (cm)	حجم فضای خالی ^۴ (cm ³)	تخلخل (%)	تراوایی مطلق (mD)
۱	تزریق آب و نانوسیال سیلیکا	۲۷۸/۷	۱۱	۳/۸	۱۲/۹۰	۱۰/۱۲	۸۵/۶۲
۲	تزریق آب و نانوسیال آلومینا	۲۸۵/۲	۱۱	۳/۸	۱۲/۹۶	۱۰/۱۷	۸۲/۹۹
۳	تزریق آب و نانوسیال تیتانیا	۲۸۳/۹	۱۱	۳/۸	۱۳/۱۸	۱۰/۳۵	۷۹/۲۲

1. Soxhlet Extractor
2. High-Performance Liquid Chromatography (HPLT) Pump
3. Sessile Drop Technique
4. Pore Volume (PV)



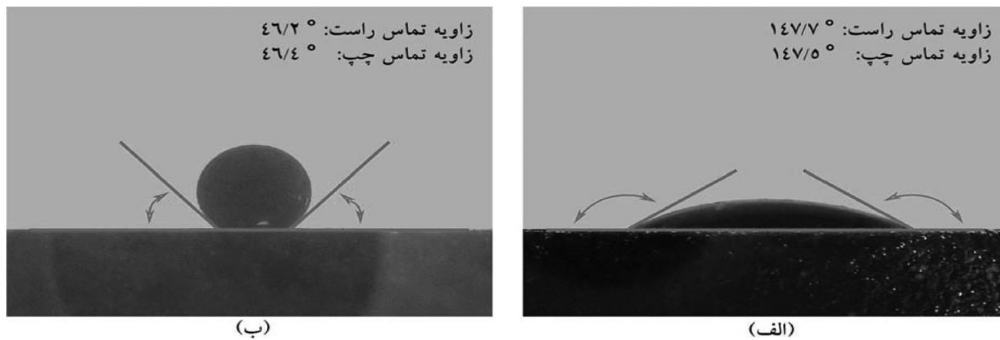
شکل ۳ طرح کلی تجهیزات سیل زنی مغزه

سناریوی به کار رفته در سیل زنی مغزه‌ها یا سناریوی تزریق در مغزه‌ها به این صورت است که ابتدا آب شور با غلظت 30000 ppm به میزان دو برابر حجم فضای خالی به هر یک از مغزه‌ها تزریق شده تا فرآیندهای برداشت اولیه و ثانویه نفت شبیه‌سازی گردد. پس از آن، نانوسیال با غلظت بهینه (که در بخش بعدی به مقدار آن اشاره خواهد شد) تا زمان اطمینان از عدم تولید نفت اضافی، به مغزه تزریق گردیده است. این سناریو برای هر سه مغزه که دارای مشخصات یکسان هستند، انجام پذیرفته است. دبی تزریق در تمامی فرآیندها تزریق معادل 0.2 cc/min بوده است. در طول تزریق سیالات، میزان انباشت آب شور/ نانوسیال و نفت تولیدی از روی استوانه‌های مدرج قرائت شده است. بدین ترتیب میزان برداشت نفت حاصل از تزریق آب و نانوسیال قابل محاسبه می‌باشد. همچنین با استفاده از اندازه‌گیری اختلاف فشار دو سر مغزه، روند افت فشار در طول تزریق سیالات نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

شکل ۴ نمونه‌هایی از اندازه‌گیری زاویه تماس جهت تعیین ترشوندگی اولیه و ترشوندگی متأثر از نانوسیال 1000 ppm آلومینا را پس از 48 hr نشان می‌دهد. پس از تعیین ترشوندگی هر یک از آن‌ها، غلظتی از نانوذرات که دارای بیشترین تغییر نسبی ترشوندگی و پایداری مناسب جهت عدم انسداد و گرفتگی خلل و فرج سنگ است، به‌عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شده تا در سناریوی تزریق مغزه‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

سیل زنی مغزه‌ها

فرآیندهای تزریق در دمای 26°C و فشار 1000 psi صورت پذیرفته است. ابتدا برای ایجاد شرایط اشباع اولیه در مغزه‌ها به منظور شبیه‌سازی حالت تعادلی که در مخزن نفت به‌صورت طبیعی وجود دارد، آب شور با دبی تزریق 0.2 cc/min به مغزه‌ها تزریق شده تا اشباع شوند. سپس نفت خام با همان دبی به میزان سه برابر حجم فضای خالی^۱ به آن‌ها تزریق گردیده، تا جایی که دیگر آبی از مغزه تولید نشده است؛ به عبارت دیگر، میزان اشباع آب در مغزه به حالت اولیه غیرقابل تحرک رسیده است.



شکل ۴ الف) ترشوندگی به شدت نفت دوست اولیه و ب) ترشوندگی به شدت آب دوست متأثر از نانوسیال ۱۰۰۰ ppm آلومینا

بحث و نتایج

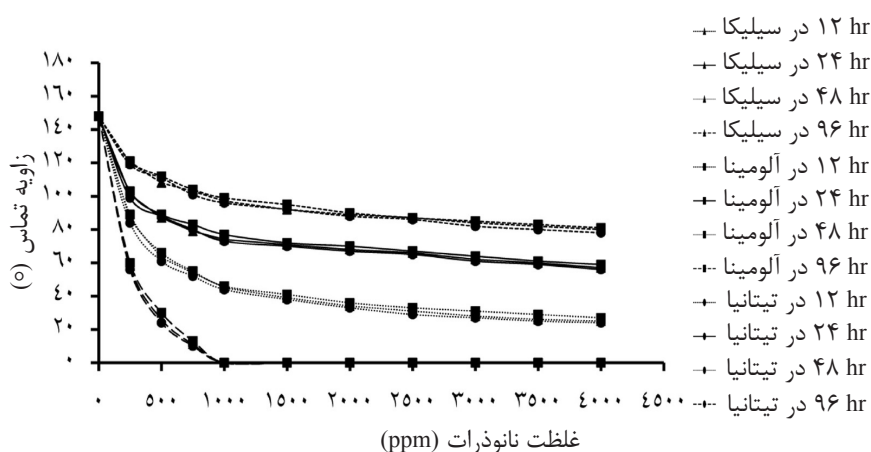
پایداری نانوسیالات

با بررسی بصری پایداری نانوذرات توزیع یافته در سیالات، مشخص می‌شود که با افزایش شوری آب و غلظت نانوذرات، پایداری نانوسیالات کاهش می‌یابد. همچنین نانوذرات آلومینا و تیتانیا که از نوع اکسید فلزی هستند، پایداری به مراتب کمتری از نانوذرات سیلیکا در آب شور از خود نشان داده‌اند. به‌عنوان مثال، در دمای 19°C و آب شور 30000 ppm ، غلظت 1000 ppm نانوسیال سیلیکا بعد از 48 hr همچنان پایدار بوده، ولی غلظت 1000 ppm نانوسیالات آلومینا و تیتانیا به ترتیب بعد از گذشت 5 hr و 7 hr پایداری خود را از دست داده و ته‌نشین شده‌اند. علت این عدم پایداری را باید در تأثیر نیروهای الکترواستاتیک نظیر بار سطحی جستجو کرد؛ اگر بار سطحی به اندازه کافی بزرگ باشد، نانوسیال پایداری خوبی از خود نشان می‌دهد. البته در این تحقیق با توجه به حجم کوچک مغزه‌ها، نانوسیالات در مدت زمان فرآیند تزریق پایدار بوده و اثری از انباشتگی و ته‌نشینی مشاهده نشده است. در نتیجه به منظور عدم تداخل مؤلفه‌های دیگر در مقایسه این نانوذرات، از سایر افزودنی‌ها استفاده نشده و نانوسیالات با همان ترکیب اولیه تزریق گردیده‌اند؛ ولی طبق نتایج فوق، برای پایداری نانوسیالات اکسید فلزی جهت عملیات تزریق در مقیاس صنعتی، استفاده از افزودنی‌هایی نظیر فعال‌کننده‌های سطحی و حلال‌های پایدارکننده

ضروری است.

تغییر ترشوندگی

شکل ۵ مقادیر زاویه تماس را که در هر غلظت به‌صورت میانگین از زوایای راست و چپ سه قطره چسبیده به سطح برش‌های مغزه به‌دست آمده است، نشان می‌دهد. اختلاف زوایای تماس اندازه‌گیری شده در هر مورد حداکثر ± 3 درجه بوده است. میانگین زاویه تماس در شرایط ترشوندگی اولیه 148° بوده که نشان از شرایط به شدت نفت دوست برش‌های مغزه داشته است. پس از به‌کارگیری نانوسیالات، زاویه تماس کاهش یافته، به طوری که مطابق با شکل ۵، با افزایش غلظت نانوذرات و همچنین افزایش زمان غوطه‌وری، کاهش زاویه تماس شدت گرفته است. به‌عنوان مثال، پس از غوطه‌وری نمونه به شدت نفت دوست در نانوسیال 1000 ppm آلومینا به مدت 48 hr ، میانگین زاویه تماس به 46° تقلیل یافته است؛ به عبارت دیگر، ترشوندگی سنگ به حالت آب دوست (نفت‌گریز) تغییر یافته است. علت تغییر ترشوندگی، برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله پیوند هیدروژن و اکسیژن (گروه هیدروکسیل) با نانوذرات جذب شده بر سطح سنگ و وجود نیروهای سطحی ساختاری، وان‌دروالس و الکترواستاتیک می‌باشد؛ به طوری که هر چه غلظت نانوذرات افزایش یافته، حالت آب دوست سنگ در اثر جذب بیشتر نانوذرات افزایش یافته است.



شکل ۵ تغییر ترشوندگی برش‌های مغزه پس از غوطه‌وری در نانوسیالات سیلیکا، آلومینا و تیتانیا

صورت گرفته است؛ به طوری که با تزریق نانوسیال سیلیکا به مغزه اول، ۱۵/۶۶٪، با تزریق نانوسیال آلومینا به مغزه دوم، ۱۲/۳۸٪ و با تزریق نانوسیال تیتانیا به مغزه سوم، ۱۸/۲۷٪ از نفت در جای اولیه تولید گردیده است. این نتایج میزان تأثیر نانوذرات در تغییر ترشوندگی سنگ‌ها را که به ترتیب در تیتانیا، سیلیکا و آلومینا بیشتر بود، تأیید می‌کند. به عبارت دیگر، تغییر ترشوندگی محیط متخلخل نفت‌دوست شدید به حالت آب‌دوست، موجب تسهیل در حرکت نفت و افزایش راندمان جابه‌جایی نفت شده است؛ به نحوی که جذب سطحی نانوذرات نفوذ آب را در خلل و فرج ریز مغزه‌ها که قبلاً غیرقابل دسترس بودند، امکان‌پذیر و نفت موجود در این حفرات ریز را جابه‌جا نموده است. در حقیقت پس از سیلاب‌زنی، فشار موینگی به‌عنوان یک مانع در برابر جابه‌جایی نفت در محیط متخلخل عمل می‌کرد، اما اثر منفی آن به موجب تأثیر نانوذرات بر ترشوندگی سنگ کاهش یافته است. در نتیجه این نانوذرات از پتانسیل خوبی جهت تغییر ترشوندگی سطوح نفت‌دوست به آب‌دوست برخوردار هستند و با جابه‌جایی مقادیر بیشتری از نفت باقی‌مانده، برداشت نفت را به میزان مطلوبی افزایش می‌دهند. شکل ۶ میزان برداشت نفت را در طول این آزمایش‌ها نشان می‌دهد.

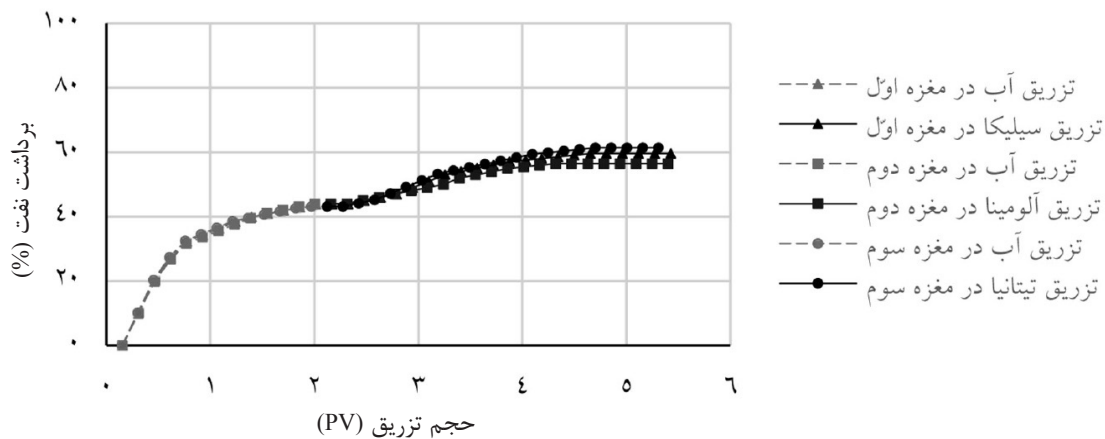
نانوذرات تیتانیا و سیلیکا به ترتیب پتانسیل بیشتری در تغییر ترشوندگی نسبت به نانوذرات آلومینا از خود نشان داده‌اند؛ اما نکته جالب روند تقریباً یکسان تغییر ترشوندگی است؛ چنان که در هر سه مورد تا غلظت ۱۰۰۰ ppm، زاویه تماس با بیشترین شدت کاهش یافته و بعد از آن، از شدت تغییر ترشوندگی کاسته شده است. بنابراین بیشترین تغییر ترشوندگی نسبت به غلظت در میزان ۱۰۰۰ ppm از نانوذرات رخ داده است. از این رو، غلظت ۱۰۰۰ ppm که در آن نانوذرات از پایداری مناسبی نیز برخوردار بوده و سیل‌زنی مغزه‌ها با مشکل گرفتگی و مسدود شدن فضای متخلخل مواجه نمی‌شود، به‌عنوان غلظت بهینه جهت تزریق در نظر گرفته شده است.

برداشت نفت

نتایج تولید نفت در طول سناریوهای تزریق در جدول ۵ به نمایش در آمده است. پس از تزریق آب به میزان دو برابر حجم فضای خالی، برداشت نفت در هر سه مغزه تقریباً یکسان بوده است و در مغزه اول، دوم و سوم به ترتیب ۴۳/۹۴، ۴۴/۰۶ و ۴۳/۱۵٪ از نفت درجا تولید شده است. هر چند طبق نتایج بیشترین برداشت نفت در این مرحله رخ داده است، ولی با توجه به پیش‌بینی‌های قبلی و شرایط به شدت نفت‌دوست مغزه‌ها، این میزان در حد مطلوب نمی‌باشد. پس از آن با تزریق نانوسیالات، بهبود قابل ملاحظه‌ای در برداشت نفت

جدول ۵ میزان برداشت نفت حاصل از تزریق آب و نانوسیالات در مغزه‌ها

مغزه	اشباع نفت درجا (%)	برداشت نفت حاصل از تزریق آب (%)	برداشت نفت حاصل از تزریق نانوسیال (%)	مجموع برداشت نفت (%)	اشباع نفت باقی مانده (%)
۱	۹۱	۴۳/۹۴	۱۵/۶۶	۵۹/۶۰	۴۰/۴
۲	۹۰/۵	۴۴/۰۶	۱۲/۳۸	۵۶/۴۴	۴۳/۵۶
۳	۹۰/۲	۴۳/۱۵	۱۸/۲۷	۶۱/۴۲	۳۸/۵۸



شکل ۶ میزان برداشت نفت در طول سناریوی تزریق

جاروب^۲ و ازدیاد برداشت نفت یاد کرد. تغییر گرانیوی نفت نیز بعد از تزریق نانوسیال سیلیکا ناچیز است [۱۱ و ۱۲]، ولی بعد از تزریق نانوسیالات آلومینا و تیتانیا، گرانیوی نفت تا حدودی کاهش می‌یابد [۷ و ۱۹]. پتانسیل هیدروژن نیز با افزایش غلظت نمک در آب شور افزایش و با افزایش غلظت نانوذرات در نانوسیالات کاهش یافته است. با کاهش پتانسیل هیدروژن نیز احتمال رسوب آسفالتین و کاهش تراوایی محیط متخلخل وجود دارد؛ اما تزریق غلظت بهینه نانوسیالات تا حدی مانع بروز این مشکل می‌شود. تاکنون تحقیقاتی در خصوص میزان وابستگی نتایج به نوع نفت در ازدیاد برداشت از طریق تغییر ترشوندگی صورت نگرفته است و نتایج به‌دست آمده در تحقیقات پیشین نیز بر پیچیدگی وابستگی نتایج به نوع نفت می‌افزاید.

تفاوت در میزان برداشت، علاوه‌بر تفاوت در میزان تغییرات ترشوندگی، به دلایل دیگری از جمله تغییرات کشش سطحی، پتانسیل هیدروژن هر یک از مواد و واکنش‌های احتمالی آن‌ها با سنگ یا سیال درون آن نیز وابسته است. تغییرات فیزیکی و رئولوژیکی سیالات تزریقی و نفت نیز پس از به‌کارگیری نانوذرات قابل بحث است؛ به‌عنوان مثال، اختلاف چگالی و گرانیوی سیالات تزریقی و تولیدی در محیط متخلخل در میان‌شکن^۱ آب و برداشت نفت تأثیر می‌گذارد؛ هر چه نسبت چگالی و گرانیوی سیال تزریقی بیشتر از سیال تولیدی باشد، نسبت تحرک کاهش یافته و میزان برداشت نفت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نانوذرات در نانوسیالات، چگالی و گرانیوی افزایش یافته است (در عین حال با افزودن نانوذرات به آب شور، چگالی آن کاهش یافته است)؛ ولی در مقایسه با چگالی و گرانیوی نفت در حدی نیست که بتوان از آن به‌عنوان عامل بهبود راندمان

1. Breakthrough
2. Sweep Efficiency

فشار قابل رؤیت است. پس از میان‌شکن، تثبیت دبی تزریق در طول مغزه‌ها و تولید نفت منجر به افزایش اشباع آب و در نتیجه کاهش افت فشار در خلل و فرج شده است. پس از تزریق آب به میزان ۲ برابر حجم فضای خالی، به دلیل تعویض سیال تزریقی و دقیقاً در همان بدو تعویض، یک شوک فشاری مشاهده شده است. پس از آن مجدداً تا تثبیت دبی جریان، افت فشار افزایش و بعد از آن با تولید سیالات در اثر تزریق حجم‌های بیشتری از نانوسیالات و افزایش اشباع آن‌ها در مغزه‌ها، افت فشار کاهش یافته و سپس به دلیل وجود روندی یکنواخت در تزریق و تولید، افت فشار به میزان تقریباً ثابتی باقی مانده است. لازم به ذکر است که به دلیل استفاده از غلظت بهینه نانوسیالات در تزریق مغزه‌ها، هیچ آسیبی در اثر نشست نانوذرات در حفرات و گلوگاه‌های مغزه صورت نگرفته و در نهایت سیستم با افزایش ممتد افت فشار مواجه نبوده است.

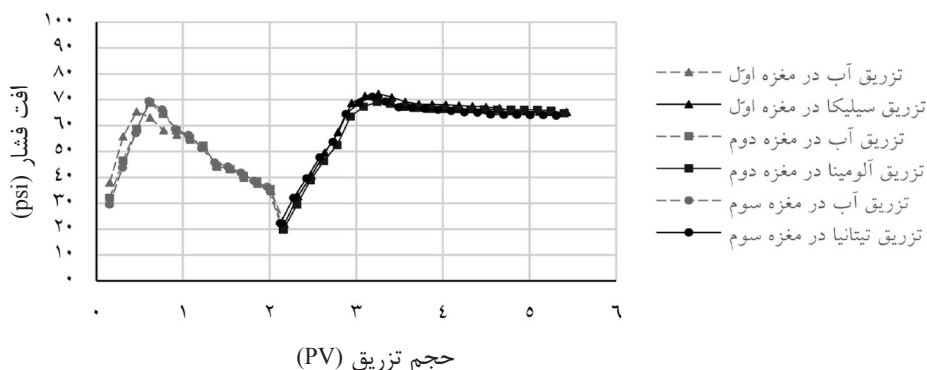
توجیه اقتصادی

قیمت نانوذرات مورد استفاده که به صورت غیر عمده خریداری گردیده است، به ازای هر گرم سیلیکا ۰/۰۱۰، آلومینا ۰/۰۳۸ و تیتانیا ۰/۰۳۳ دلار آمریکا بوده است. با توجه به جدول ۶ که در آن میزان نانوذرات به کار رفته و حجم ازدیاد برداشت حاصل از آن قید شده است، هزینه تولید هر بشکه نفت اضافی با استفاده از سیلیکا ۳۲/۸۲، آلومینا ۱۴۴/۹۹ و تیتانیا ۱۰۴/۹۳ دلار آمریکا می‌باشد.

در حقیقت، به دلیل پیوند رفتار رئولوژیک نفت با مکانیسم‌های دیگر کاربرد نانوذرات (یعنی کاهش کشش سطحی آب-نفت، کاهش گرانیروی نفت و نسبت تحرک)، وابستگی نتایج به نوع نفت در آن‌ها مشخص‌تر از مکانیسم تغییر ترشوندگی است و با توجه به این که در این پژوهش صرفاً به مکانیسم تغییر ترشوندگی پرداخته شده است، تعیین دقیق وابستگی نتایج تغییر ترشوندگی به نوع نفت، نیازمند تحقیقات بیشتر (با در نظر گرفتن سایر عوامل) می‌باشد.

افت فشار

شکل ۷ افت فشار حاصل از سناریوی تزریق را در طول مغزه‌ها نشان می‌دهد. در طول تزریق آب، اختلاف فشار در طول مغزه‌ها تا زمان میان‌شکن به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد؛ بدین دلیل که آب (سیال جابه‌جاکننده^۱) با گرانیروی کمتری نسبت به نفت (سیال جابه‌جاشونده^۲) در حال جابه‌جایی و جایگزینی فاز نفت است؛ به عبارت دیگر، دبی تزریق در سراسر طول مغزه‌ها تثبیت نشده است. بنابراین قبل از میان‌شکن، دو عامل بر منحنی افت فشار تأثیرگذار بوده است؛ نخست، افزایش افت فشار در اثر تلاش برای تثبیت دبی جریان؛ دوم، کاهش آن در اثر جابه‌جایی و جایگزین شدن فاز نفت با آب. در واقع همان‌طور که فاز آب فضای بزرگتری از منافذ را اشغال می‌کند، افت فشار در طول نمونه‌ها کاهش یافته است. از آنجایی که قبل از میان‌شکن، عامل اول غالب می‌باشد، یک روند افزایشی در منحنی افت



شکل ۷ میزان افت فشار در طول سناریوی تزریق

1. Displacing Fluid
2. Displaced Fluid

جدول ۶ هزینه ازدیاد برداشت نفت حاصل از تزریق نانوسیالات

مغزه	نانوذرات	قیمت خرید (US \$/g)	وزن به کار رفته (g)	حجم ازدیاد برداشت نفت (cm ³)	افزایش هزینه به ازای هر بشکه نفت (US \$/bbl)
۱	سیلیکا	۰/۰۱۰	۰/۰۳۲	۱/۵۵	۳۲/۸۲
۲	آلومینا	۰/۰۳۸	۰/۰۳۰	۱/۲۵	۱۴۴/۹۹
۳	تیتانیا	۰/۰۳۳	۰/۰۳۶	۱/۸۰	۱۰۴/۹۳

- برداشت نهایی نفت با تزریق غلظت بهینه نانوسیالات سیلیکا، آلومینا و تیتانیا به ترتیب با بهبود ۱۵/۶۶، ۱۲/۳۸ و ۱۸/۲۷٪ بهبود نسبت به برداشت ثانویه از طریق سیلاب زنی (تزریق آب) همراه بوده است.

- روند کیفی داده‌های افت فشار ناشی از تزریق آب و نانوسیالات در هر ۳ مغزه تقریباً مشابه بوده است. نتایج به دست آمده مؤید عدم آسیب یا مسدود شدن فضای محیط متخلخل در طول تزریق نانوسیالات (به دلیل انتخاب غلظت بهینه جهت تزریق) می‌باشد.

- هر چند نانوذرات تیتانیا بیشترین تأثیر را در تغییر ترشوندگی و ازدیاد برداشت نفت داشته است، اما نانوذرات سیلیکا در مقابل چالش‌های دیگری از جمله پایداری و قیمت مناسب‌تر بوده است.

- نظر به همه جوانب این پژوهش، نانوذرات سیلیکا علاوه بر این که در تغییر ترشوندگی و ازدیاد برداشت نفت تأثیر مطلوبی داشته است، نسبت به نانوذرات تیتانیا و آلومینا دارای چالش‌های کمتر و توجیه اقتصادی بیشتر بوده و استفاده از آن به عنوان یک ماده افزودنی به آب جهت ازدیاد برداشت از طریق تغییر ترشوندگی، قبل از اجرای پروژه‌های دیگر ازدیاد برداشت یا به جای آن‌ها توصیه می‌شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاران به دلیل همکاری در انجام آزمایش‌ها سپاس‌گزاری می‌گردد.

هر چند این مبالغ بدون احتساب هزینه توزیع نانوذرات به منظور تهیه نانوسیالات و هزینه‌های مرتبط دیگر محاسبه شده است، ولی در صورت ساخت یا تهیه این نانوذرات در مقیاس عمده صنعتی جهت ازدیاد برداشت نفت از میادین، قیمت تمام شده از قیمت‌های ذکر شده در این پژوهش بسیار کمتر خواهد بود. در غیر این صورت، به کارگیری نانوذرات آلومینا و تیتانیا در ازدیاد برداشت نفت از طریق تغییر ترشوندگی به هیچ وجه مقرون به صرفه نخواهد بود.

نتیجه‌گیری

- نانوذرات آب‌دوست سیلیکا، آلومینا و تیتانیا قادر بوده‌اند ترشوندگی سطوح به شدت نفت‌دوست نمونه‌های مغزه ماسه‌سنگی را به حالت آب‌دوست تغییر دهند. تیتانیا و آلومینا به ترتیب دارای بیشترین و کمترین تأثیر بوده‌اند.

- در هر سه مورد با افزایش غلظت نانوذرات، تا غلظت ۱۰۰۰ ppm شدت تغییر ترشوندگی افزایش یافته؛ پس از آن از شدت تغییر کاسته شده است. همچنین پایداری غلظت ۱۰۰۰ ppm در طول آزمایش‌ها مناسب بوده است. از این رو به عنوان غلظت بهینه جهت تزریق در نظر گرفته شده است. - پایداری نانوذرات آلومینا در آب کمتر از تیتانیا و پایداری این دو نوع نانوذرات اکسید فلزی کمتر از نانوذرات سیلیکا بوده است. با افزایش میزان شوری، غلظت نانوذرات و زمان، از میزان پایداری آن‌ها کاسته شده است.

مراجع

- [1]. Aurel C., "Applied enhanced oil recovery," 1st ed., Prentice Hall, 1992.
- [2]. Green D. W. and Willhite G. P., "Enhanced oil recovery," Vol. 6 of SPE Textbook Series, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [۳]. چهارده چریک م., "بررسی اثر تغییر ترشوندگی در افزایش ضریب بازیافت در مخازن شکاف دار," پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ایران، ۱۳۹۰.
- [4]. Craig F. F. J., "The reservoir engineering aspects of waterflooding," Vol. 3 of SPE Monograph Series, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers of AIME, 1971.
- [5]. Anderson W. G., "Wettability literature survey part 5: the effects of wettability on relative permeability," Journal of Petroleum Technology, Vol. 39, No. 11, pp. 1453-1468, 1987.
- [6]. Morrow N. R., "Wettability and its effect on oil recovery," Journal of Petroleum Technology, Vol. 42, No. 12, pp. 1476-1484, 1990.
- [7]. Ogolo N. A., Olafuyi O. A. and Onyekonwu M. O., "Enhanced oil recovery using nanoparticles," SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia, 2012.
- [8]. Maghzi A., Mohammadi S., Ghazanfari M. H., Kharrat R. and Masihi M., "Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation," Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 40, pp. 168-176, 2012.
- [9]. Li S., Hendraningrat L. and Torsaeter O., "Improved oil recovery by hydrophilic silica nanoparticles suspension: 2-phase flow experimental studies," International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, 2013.
- [10]. Ju B. and Fan T., "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media," Powder Technology, Vol. 192, No. 2, pp. 195-202, 2009.
- [11]. Hendraningrat L., Li S. and Torsaeter O., "Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: an experimental investigation," SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, 2013.
- [12]. Hendraningrat L., Li S. and Torsaeter O., "Enhancing oil recovery of low-permeability berea sandstone through optimized nanofluids concentration," SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013.
- [13]. Roustaei A., Moghadasi J., Bagherzadeh H. and Shahrabadi A., "An experimental investigation of polysilicon nanoparticles recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration," SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 2012.
- [14]. Shahrabadi A., Bagherzadeh H., Roustaei A. and Golghanddashti H., "Experimental investigation of HLP Nanofluid potential to enhance oil recovery: a mechanistic approach," SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 2012.
- [15]. Sedaghat M. H., Mohammadi H. and Razmi R., "Application of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles to enhance the efficiency of polymer-surfactant floods," Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Vol. 38, No. 1, pp. 22-28, 2016.
- [۱۶]. فجری ز., "استفاده از نانوتکنولوژی در فرآیند ازدیاد برداشت نفت (استفاده از نانوذرات SiO₂ در مرحله

سیلابزنی آبی و نحوه تأثیر آن روی تغییرات ترشوندگی مخازن و میزان برداشت نفت)،" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ایران، ۱۳۸۹.

[۱۷]. نجاتی‌نژاد ع.، "مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی بهبود ازدیاد برداشت از مخازن نفت در فرآیند تزریق آب حاوی ذرات نانوسیلیکا،" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ایران، ۱۳۹۱.

[18]. Giraldo J., Benjumea P., Lopera S., Cortés F. B. and Ruiz M. A., "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy Fuels*, Vol. 27, No. 7, pp. 3659-3665, 2013.

[19]. Ehtesabi H., Ahadian M. M., Taghikhani V. and Ghazanfari M. H., "Enhanced heavy oil recovery in sandstone cores using TiO_2 nanofluids," *Energy Fuels*, Vol. 28, No. 1, pp. 423-430, 2014.

[20]. Kiani S., Mansouri Zadeh M., Khodabakhshi S., Rashidi A. and Moghadasi J., "Newly prepared nano gamma alumina and its application in enhanced oil recovery: an approach to low-salinity waterflooding," *Energy Fuels*, Vol. 30, No. 5, pp. 3791-3797, 2016.

[21]. Karimi A., Fakhroueian Z., Bahramian A., Pour Khiabani N., Babaei Darabad J., Azin R. and Arya S., "Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications," *Energy Fuels*, Vol. 26, No. 2, pp. 1028-1036, 2012.

[22]. Wasan D. T. and Nikolov A. D., "Spreading of nanofluids on solids," *Nature*, Vol. 423, pp. 156-159, 2003.

[23]. Chengara A., Nikolov A. D., Wasan D. T., Trokhymchuk A. and Henderson D., "Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, No. 1, pp. 192-201, 2004.

[24]. Wasan D., Nikolov A. D. and Kondiparty K., "The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 16, No. 4, pp. 344-349, 2011.

[25]. Rahbar M., Ayatollahi S. and Ghatee M. H., "The Roles of Nano-Scale intermolecular forces on the film stability during wettability alteration process of the oil reservoir rocks," *Trinidad and Tobago Energy Resources Conference*, Port of Spain, Trinidad and Tobago, 2010.

[26]. Ayatollahi S. and Zerafat M. M., "Nanotechnology-assisted EOR techniques: new solutions to old challenges," *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, Noordwijk, The Netherlands, 2012.

[27]. Donaldson E. C. and Alam W., "Wettability," *Gulf Publishing Company*, 2008.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018(June-July), Vol. 28, No. 99. 38-42

DOI: 10.22078/pr.2017.2816.2310

Experimental Investigation of Wettability Alteration in Reservoir Rock Using Silica, Alumina and Titania Nanoparticles

Meysam Ebrahimi, Riyaz Kharrat* and Babak Moradi

Department of Petroleum Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad

University, Tehran, Iran

kharrat@put.ac.ir

Received: April/28/2017

Accepted: November/13/2017

Abstract

In recent years, several studies have been conducted regarding wettability alteration in petroleum reservoir rock using hydrophilic Silica (SiO_2), Alumina (Al_2O_3) and Titania (TiO_2) nanoparticles in order to improve waterflooding process that results in enhanced oil recovery (EOR). The studies have showed the significant role of these nanoparticles; however, their potential in wettability alteration and enhanced oil recovery as well as stability of them compared to each other have not been cleared yet; thus, an integrated comparison of them seems necessary. In this study, in addition to evaluating stability and price of these nanoparticles, their impacts on wettability alteration and EOR were investigated on oil-wet sandstone core samples. By injecting the nanofluids prepared from these nanoparticles, it could be expected to alter the rock wettability condition from oil-wet to water-wet due to their hydrophilic properties. For this purpose in this research, ten similar slices of the core samples were floated in ten different concentrations of the nanofluids; and their wettability alterations were determined by measuring the contact angles through sessile drop technique at different aging times. Then, brine and the nanofluids were injected to the three similar core samples to evaluate oil recovery caused by injection scenario. The results indicated that Titania, Silica and Alumina nanoparticles, respectively, had the most impacts on wettability alteration in the rock and their impacts incremented by increasing the nanoparticles concentration. After the injections of Titania, Silica and Alumina nanofluids with the optimum concentration at 0.1 wt%, the ultimate oil recovery is enhanced up to 18.27, 15.66 and 12.38 %, respectively, compared to the waterflooding. However, challenges of the use of these nanoparticles including the lack of stability and price of Alumina and Titania which are types of metal oxide-based nanoparticles were more than Silica.

Keywords: Enhanced Oil Recovery, Wettability Alteration, Nanoparticles, Nanotechnology, Core Flooding.

Introduction

In recent years, several studies have been conducted in attempts to enhance oil recovery through wettability alteration in reservoir rock using Nanoparticles (NPs); and Silica NPs have been used in most of them [1-9]. Also, metal oxide-based NPs have been used in a number of researches in which hydrophilic Alumina and Titania NPs have received more attention than others [1, 9-12]. Although other hydrophilic metal oxide-based NPs have been used in some researches [1, 13]. It should be noted in some of the studies, factors such as oil viscosity reduction and consequently, mobility ratio reduction [1] and oil-water interfacial tension reduction [7-8] have been investigated as well; however wettability alteration is the common key factor among them in order to facilitate oil displacement and enhance oil recovery.

In this study, impacts of three hydrophilic Silica, Alumina and Titania NPs on wettability alteration in ten similar oil-wet sandstone slices have been investigated in homogenous conditions. Also, by using similar injection scenarios, potential of each one of them have been determined in EOR. In addition, challenges of using these NPs in EOR through water/Nanofluid flooding have been discussed. This study draws a clearer perspective of the application of these NPs to make it possible to specify their use in EOR in a more detailed and intelligible form.

Methodology

To determine wettability, contact angles was measured through sessile drop technique. In this method, contact angle of a sessile oil drop on rock surface is measured through water (the denser phase) [14]. In this way, first, initial wettability of

the ten core slices was determined in average; then, wettability alterations were surveyed by aging each one of them in ten Nanofluids concentrations for 12, 24, 48 and 96 hours. After determining the wettability of each one of them, to ensure non-blockage of porous medium, a concentration of NPs with highest relative changes of wettability and adequate stability was considered as the optimum concentration to be used in core flooding scenarios.

Also, to create initial saturation conditions in three similar cores for simulating the equilibrium state which is naturally present in reservoir, brine 30000 ppm was injected to them by injection rate 0.2 cc/min to saturate them. After that, 3 PV of the crude oil was injected to the cores with the same injection rate until no water was produced from the cores; in another word, the water saturations in the cores were reached to the initial irreducible state.

According to the injection scenarios, first, 2 PV of the brine was injected to each one of the cores to simulate the primary and secondary oil recovery processes. Then, each one of Nanofluids prepared from the NPs with optimum concentration (which its amount will be described in the next section) were injected to one of the cores, until no excessive oil was produced from them. This scenario was used for all three cores which have same specifications. Injection rate in the all flooding processes was equivalent to 0.2 cc/min. The amounts of accumulated brine/Nanofluid and produced oil were measured from scaled cylinders during the injection scenarios. Hence, oil recovery due to injecting water and Nanofluid could be calculated. In addition, by measuring the pressure difference across the cores, pressure drop was measured during injection processes.

Results and Discussion

Stability of Nanofluids

Visual evaluation of stability of the distributed NPs in fluids was showed that by increase in saline and NPs concentration, stability of the Nanofluids decreases. In addition, Alumina and Titania NPs which are types of metal oxide-based NPs were showed far less stability than Silica NPs in the brine. For example, in temperature 19°C and brine 30000 ppm, Nanofluid 1000 ppm Silica was stable after 48 hours; but Nanofluids Alumina and Titania with 1000 ppm concentration were lose their stability and deposited after 5 and 7 hour, respectively. The cause of this instability should be sought in impact of electrostatic forces such as surface charge; if surface charge is sufficiently large, the Nanofluid will show a desirable stability. However in this research, due to small volume of cores, the Nanofluids were remained stable during the injection scenario and no signs of deposition and accumulation were observed. As a result, to ensure no intervention of other factors in comparing these NPs, no other additives were used and the NPs were injected with the same initial synthetic; but, according to the above-mentioned results, for stability of metal oxide-based Nanofluids for flooding processes in industrial scale, it is necessary to use additives such as surfactants and stabilizer solutions.

Wettability Alteration

At initial wettability condition, the average of the contact angle measurements of the core slices was 148° that revealed their strong lipophilic wettability. After using the Nanofluids, the contact angle decreased; by increase in NPs concentration as well as increase in aging time, the contact angle decrease was intensified. In

another word, the rock wettability was changed into hydrophilic (lipophobic) state. The cause of wettability alteration was physical/chemical interactions including hydrogen-oxygen (hydroxyl group) bound with the NPs absorbed on the rock surface and existence of structural surface, van der Waals and electrostatic forces; and as the NPs concentration was increased, hydrophilic state of the rock was increased as a result of more absorption of the NPs. Titania and Silica NPs, respectively, were shown more potential than Alumina NPs in wettability alteration; however, the interesting point of this survey was similar trend of wettability alteration compared to each other; so that in each one of them, wettability was decreased intensively until concentration 1000 ppm and after that, the wettability alteration intensity was reduced. Therefore, the highest wettability alteration in terms of concentration was occurred for 1000 ppm of the NPs. For this reason, concentration 1000 ppm of NPs, in which they also had suitable stability and where cores floodings did not encounter with the blockage problem and closure of porous medium, was considered as the optimum concentration for injection.

Oil Recovery

After injecting 2 PV of the water, oil recoveries in all three cores were almost the same; and in first, second and third cores, respectively, 43.94, 44.06 and 43.15 % of in-situ oil was produced. Although, according to the results, the highest amounts of oil recovery were occurred in this process, due to previous predicts according to strong lipophilic conditions of the cores, these amounts were not in desirable form. After injecting the Nanofluids, considerable improvement was occurred in oil recovery; as

by injecting Silica Nanofluids to the first core, 15.66 %, by Alumina Nanofluids injection to the second core, 12.38% and by injecting Titania Nanofluids to third cores, 18.27% of initial in-situ oil was produced. These results are in agreement with the measure of the wettability alteration due to NPs which were higher in Titania, Silica and Alumina, respectively. In another word, changes in strong lipophilic porous medium to hydrophilic conditions, were led to facilitating oil flow and an increase in the displacement and sweep efficiencies; in an extent that absorption of the NPs was led to water penetration in the small pores and throats which were inaccessible before; and was displaced the oil contents in those small pores. Actually, after waterflooding process, capillary pressure was acted as a barrier for displacement of oil in the porous medium; however, its negative effect was decreased due to the impacts of NPs on rock wettability. As a result, these NPs had a good potential in changing the lipophilic conditions into hydrophilic wettability; and by displacing larger amounts of remaining oil, the NPs were enhanced oil recovery favorably. The difference in amount of oil recoveries, in addition to difference in measure of wettability alterations, is related to other reasons such as changes in interfacial tension, pH of each one of the materials and their possible reactions with the rock or the fluid inside the cores. The density and viscosity of injected fluids were increased by an increase in NPs concentration. The difference in density and viscosity of injected and produced fluids in porous medium, affect the water breakthrough and oil recovery; as the ratio of the density and viscosity of the injected fluid becomes higher than produced fluid, the mobility ratio lowers and the oil recovery

increases proportionally. Also, pH was increased by an increase in salt concentration in the brine, and was decreased by an increase in the NPs concentration in the Nanofluids. By decrease in pH, there will be the possibility of asphaltene deposition and consequently, permeability reduction of porous medium; however, injecting optimum concentration of NPs prevents such problems in some extent.

Conclusions

1. Silica, Alumina and Titania hydrophilic NPs were able to alter the wettability of strong lipophilic sand stone core samples into hydrophilic state. Titania and Alumina had the highest and lowest impacts, respectively.
2. In all three cases, by increase in NPs concentration to 1000 ppm, wettability alteration was increased; after that, its intension was reduced. In addition, the stability of 1000 ppm concentration during tests was suitable. For this reason, it was considered as optimum concentration for injection scenarios.
3. Stability of Alumina NPs in brine was less than Titania and stability of these two types of metal oxide-based NPs was less than Silica NPs. By increase in salinity, concentration of NPs and time, their stability was reduced.
4. Ultimate oil recovery by injecting optimum concentration of Silica, Alumina and Titania NPs, was enhanced by a factor of 15.66, 12.38 and 18.27 %, respectively, in comparison to secondary recovery through waterflooding.
5. Pressure drop data trend due to water and Nanofluids injection was almost similar in all three cores. The results were indicate no damage or blockage of porous medium during Nanofluids injection (due to use of optimum concentration

for injection).

6. Although Titania NPs was showed highest impacts in wettability alteration and increase in oil recovery, Silica NPs was proved more suitable in terms of other challenges including stability and price.

7.

References

- [1]. Ogolo N. A., Olafuyi O. A. and Onyekonwu M. O., "Enhanced oil recovery using nanoparticles," SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia, 2012.
- [2]. Maghzi A., Mohammadi S., Ghazanfari M. H., Kharrat R. and Masihi M., "Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 40, pp. 168-176, 2012.
- [3]. Li S., Hendraningrat L. and Torsaeter O., "Improved oil recovery by hydrophilic silica nanoparticles suspension: 2-phase flow experimental studies," *International Petroleum Technology Conference*, Beijing, China, 2013.
- [10]. Ju B. and Fan T., "Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media," *Powder Technology*, Vol. 192, No. 2, pp. 195-202, 2009.
- Hendraningrat L., Li S. and Torsaeter O., "Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: an experimental investigation," *SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition*, Abu Dhabi, UAE, 2013.
- [12]. Hendraningrat L., Li S. and Torsaeter O., "Enhancing oil recovery of low-permeability berea sandstone through optimized nanofluids concentration," *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013.
- [13]. Roustaei A., Moghadasi J., Bagherzadeh H. and Shahrabadi A., "An experimental investigation of polysilicon nanoparticles recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration," *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, Noordwijk, The Netherlands, 2012.
- [8]. Shahrabadi A., Bagherzadeh H., Roustaei A. and Golghanddashti H., "Experimental investigation of HLP Nanofluid potential to enhance oil recovery: a mechanistic approach," *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, Noordwijk, The Netherlands, 2012.
- [15]. Sedaghat M. H., Mohammadi H. and Razmi R., "Application of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles to enhance the efficiency of polymer-surfactant floods," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 38, No. 1, pp. 22-28, 2016.
- [10]. Giraldo J., Benjumea P., Lopera S., Cortés F. B. and Ruiz M. A., "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy Fuels*, Vol. 27, No. 7, pp. 3659-3665, 2013.
- [12]. Kiani S., Mansouri Zadeh M., Khodabakhshi S., Rashidi A. and Moghadasi J., "Newly prepared nano gamma alumina and its application in enhanced oil recovery: an approach to low-salinity waterflooding," *Energy Fuels*, Vol. 30, No. 5, pp. 3791-3797, 2016.
- [13]. Karimi A., Fakhroueian Z., Bahramian A., Pour Khiabani N., Babaee Darabad J., Azin R. and Arya S., "Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications," *Energy Fuels*, Vol. 26, No. 2, pp. 1028-1036, 2012.