

مدل سازی اثر نانوذرات بر روی بهینه سازی فرآیند انحلال و خود انحرافی اسید در مخازن کربناته و مقایسه آن با اسید معمولی

پیمان بهمنی^۱، سیاوش ریاحی*، بابک امین شهیدی^۲ و میثم پورنیک^۳

۱- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۳- دانشکده مهندسی نفت و زمین‌شناسی، دانشگاه اوکلاهوما، نورمن، ایالات متحده آمریکا

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۳۰

چکیده

سیالات در مناطق پرتراوا به نسبت محیط کم تراوا تحرک بیشتری دارند. بنابراین اسید بیشتر به سمت این مناطق می‌رود اما واضح است که مناطق کم تراوا نیازمند عملیات اسیدکاری هستند پس نیاز به یک عامل منحرف کننده مانند نانوذرات است. انجام آزمایشات برای حالات و شرایط خاص در آزمایشگاه نیازمند زمان و هزینه است و چه بسا گاهی برای بهبود نتایج، یک آزمایش نیز چند بار تکرار شود. همچنین تاثیر پارامترهای خاص بر یکدیگر و نتایج آزمایش نیز مشخص نیست پس به این دلایل نیاز به کار مدل‌سازی محسوس است و باید انجام گیرد. در این کار ابتدا شبیه‌سازی اسید متعارف انجام شده است تا میزان حجم مورد نیاز برای رسوخ اولیه بدون ایجاد انحراف در اسید به دست آید. سپس اثر نانوذرات از قبیل تحرک نانوذره در محیط با توجه به تئوری حرکت تصادفی ذرات در محیط مورد بررسی قرار گرفت و همچنین از مدلی برای اتصال و جدایش ذرات از سطوح نیز استفاده گردید. نهایتاً ژل با ایجاد مقاومت در مقابل لایه های پرتراوا باعث هدایت اسید به سمت مناطق کم تراوا می‌شود. برای میزان ژله‌ای شدن اسید باید به ترم ایجاد تجمعات پرداخت. در انتها نیز با استفاده از مدل گرانیروی کریگر میزان تغییر در گرانیروی سیال به دست می‌آید و اسید ماهیت هدایت به سمت مناطق کم تراوا را به دست می‌آورد. با توجه به نتایج، اسید نانوذره‌ای باعث می‌شود در حجم تزریق کمتری به رسوخ رسیده و این بدین معنا است که به نسبت اسید معمولی عملیات بهینه‌تری وجود داشته است. در ادامه این نکته که افزودن نانوذرات به طور میانگین حجم رسوخ را تا ۵۰٪ کاهش می‌دهد به دست می‌آید.

کلمات کلیدی: رسوخ، تئوری حرکت تصادفی ذرات، مدل دومقیاسی، اسید، نانوذره.

مقدمه

برخورد ذرات و سطح از روش تقوی و همکاران [۷] استفاده می‌شود.

عامل منحرف کننده اسید را به سمت مناطق کم تراواتر سوق می‌دهد و به تبع آن راندمان^۱ تحریک چاه نیز بالا رود و عملیات به خوبی انجام گیرد. واضح است که اگر عاملی وجود نداشته باشد که اسید را به مناطق کم تراوا سوق دهد عملاً عملیات تحریک چاه باعث بهبودی آنچنانی نخواهد شد.

در این تحقیق اسید متعارف نیوتونی ابتدا به مناطق پرتراوا نفوذ می‌کند. همراه با جریان سیال نانوذرات ابتدا در مناطق پرتراوا حرکت می‌کنند. طی فرآیند انحلال pH سیال در این مناطق بالا رفته و باعث می‌شود pH به نقطه بار سطحی صفر ذرات نزدیک‌تر شود و با از بین رفتن نیروهای دافعه بین ذرات ژل مقاومی در این مناطق تشکیل شود. با وجود ژل مقاوم اسید وارد مناطق کم تراواتر نیز می‌شود. البته از طرفی دیگر باید دقت کرد که اسید ژلی از نوع سیالات رقیق شده برشی^۲ است یعنی هرچه سرعت برشی^۳ وارده بر آن بیشتر شود گرانشی کاهش می‌یابد واضح است که در مناطق پرتراوا به علت سرعت برشی کمتر نسبت به مناطق کم تراوا گرانشی بالاتری مشاهده می‌شود. نانوذرات در اسید باعث می‌شوند که اسید رفتاری شبیه اسیدهای ژل شونده درجا پیدا کنند که در یک محدوده pH مشخص تشکیل ژل در آنها رخ می‌دهد و در واقع نوعی خود انحرافی^۴ مشاهده می‌شود.

مبانی تئوری

مدل توسعه یافته روابط پانگا برای اسیدهای ژلی توسط معادله

نانوذرات به دلیل سطح مخصوص بالا جایگاه ویژه‌ای بین ذرات دیگر پیدا کرده‌اند. سطح مخصوص بالا هم در واکنش‌های بین ذره-ذره و هم در واکنش‌های بین ذره و سطح، خود را محسوس‌تر نشان می‌دهد به عنوان نمونه اگر ذرات در اندازه میکرون باشند به دلیل عدم تراکنش و تشکیل بار سطحی مناسب واکنش بین ذره‌ای به وجود نمی‌آید. اسیدهای نانوذره‌ای مانند اسیدهای پلیمری باعث ایجاد خودانحرافی در اسید می‌شوند. از دیگر پدیده‌های ایجاد انحراف نیز می‌توان به فرآیندهای مکانیکی مانند تعبیه ابزار خاص در سر یا ته چاه اشاره کرد. نانوذره در اسید مانند پلیمر و مونومرهای موجود در اسید پلیمری عامل خود انحرافی است. در پانگا و همکاران مدلی برای مطالعه اسیدکاری مغزه‌های کربناته با اسید هیدروکلریک ارائه کردند که در آن با در نظر گرفتن معادلات در دو مقیاس دارسی و منافذ فرآیند انحلال در محیط متخلخل را بررسی کردند. این روش به مدل دو مقیاسی^۱ معروف است [۱]. بعدها درک شد که حضور اسیدهای ژلی باعث می‌شود کرمچاله‌ها به صورت شاخه شاخه‌تر^۲ به وجود آیند و انحلال یکنواخت‌تر به نسبت اسیدهای نیوتونی داشته باشیم [۲] در اسیدهای ژل شونده درجا،^۳ افزایش یون‌های کلسیم با روند انحلال باعث خنثی‌سازی سایت‌های سطحی گروه عاملی سیلانول^۴ می‌شود و نیرو دافعه کاسته و یک نیرو بین مونومرهای سورفکتانت ایجاد می‌شود تا یک مایسل میله‌ای شکل^۵ ایجاد شود [۳] اما با معرفی اسیدهای ژل شونده درجا^۶ با استفاده از محدوده pH اتصال رشته‌های پلیمری مشاهده می‌شود و نهایتاً ژل در اسید تشکیل می‌شود [۴].

نانوذرات در نقطه بار سطحی صفر خود شروع به تشکیل ژل می‌کنند [۵] دستیابی به یک مدل برای انتقال ذرات در یک محیط متخلخل هتروژن مدیون روش‌های لاگرانژی و در راس آنها روش ردیابی حرکت تصادفی ذرات^۷ است [۶] برای تعیین نتیجه

1. Two-Scale Mode (TSC)

2. More Branching

3. In-situ Self-Diverting

4. Silanol

5. Rod-shape Micelle

6. In Situ Cross-Linking

7. Random Walking Particle Tracking

8. Efficiency

9. Shear Thinning

10. Shear Rate

11. Self-Diverting

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{Da N_{ac} A_v c_f}{\left(1 + \frac{\phi^2 r}{Sh}\right)} \quad (5)$$

که Da عدد دامکوهلر، N_{ac} ظرفیت اسید، A_v سطح مخصوص محیط متخلخل، ϕ^2 ماژول تیلی در مقیاس منافذ، Sh عدد شروود و c_f غلظت اسید است.

مدل در مقیاس منافذ^۳

(الف) روابط خواص ساختمانی: انحلال، پیوسته ساختمان محیط متخلخل را تغییر می‌دهد همبستگی تغییرات تراوایی محلی به نسبت تغییرات تخلخل در طول اسیدکاری مشکل است ما از روابط نیمه تجربی که خواص محیط را به تخلخل محلی مرتبط می‌سازند استفاده می‌کنیم. افزایش نسبی تراوایی، شعاع متوسط منافذ و مساحت واحد حجم به توجه به مقادیر اولیه آنها با استفاده از روابط زیر به تخلخل ربط داده شده است

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0(1-\varepsilon)} \right)^{2\beta} \quad (6)$$

$$\frac{r_p}{r_0} = \sqrt{\frac{K \varepsilon_0}{K_0 \varepsilon}} \quad (7)$$

$$\frac{a_v}{a_0} = \frac{\varepsilon r_0}{\varepsilon_0 r_p} \quad (8)$$

(ب) ثابت انتقال جرم: ثابت انتقال جرم تعیین کننده رژیم واکنش برای یک اسید خاص است. ثابت انتقال جرم به ساختمان منفذی محلی، سرعت واکنش و سرعت محلی سیال وابسته است برای جریان درون یک منفذ مستقیم با سطح مقطع خاص، نشان داده شده است که یک تخمین خوب برای عدد شروود (ثابت بی بعد انتقال جرم) به صورت رابطه ۹ است:

$$Sh = \frac{2k_c r_p}{D_m} = Sh^\infty + 0.35 \left(\frac{D_h}{x} \right)^{0.5} Re_p^{(1/2)} Sc_c^{(1/3)} \quad (9)$$

که در آن k_c ثابت انتقال جرم، r_p شعاع منفذ و D_m انتشار

سیالات پاور لا^۱ به دست می‌آید:

$$\left| \mu \right|^{n-1} u = \frac{k}{\mu_{eff}} \cdot \nabla P \quad (1)$$

که اثر ژلی شدن در قالب اثرات غیرنیوتونی در ترم μ_{eff} خود را نشان می‌دهد دقت کنید که n اندیس توانی مدل و k تانسور تراوایی و u نیز سرعت دارسی است. معادله موازنه جرم برای سیالات در یک المان محدود (معادله پیوستگی) توسط رابطه ۲ بیان می‌شود:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

ترم اول معادله ۲ نمایانگر تغییر در تخلخل به وسیله انحلال ناشی از اسید است در پایین دو معادله انتقال یکی برای اسید پایه و دیگری برای عامل ژلی شدن در نظر گرفته می‌شود واضح است که ترم انحلال تنها در معادله انتقال اسید پایه نمایان می‌شود و عامل ژلی شدن فقط نقش انحراف را ایفا می‌کند $[\lambda]$:

$$\frac{\partial (\varepsilon C)}{\partial t} + \nabla \cdot (UC) = \nabla \cdot (\varepsilon D_e \cdot \nabla C) - k_c a_v (C - C_s) \quad (3)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon C_p)}{\partial t} + \nabla \cdot (UC_p) = \nabla \cdot (\varepsilon D_{ep} \cdot \nabla C_p) \quad (4)$$

C و C_p به ترتیب غلظت‌های اسید (غلظت پروتون) و افزودنی ژله‌ساز (پلیمر یا نانوذرات یا ...) است. k_c نیز ضریب انتقال جرم یون پروتون است. D_e تانسور انتشار موثر، a_v مساحت در دسترس برای واکنش به ازای یک واحد حجم از محیط و ε تخلخل است. مابقی معادلات مشابه معادلات اسید معمولی^۲ است و تنها اندیس موثر به آنها اضافه می‌شود با این وجود برای حل این مجموعه معادلات دو حالت نرخ تزریق ثابت و افت فشار ثابت وجود دارد. به دلیل تنظیم راحت تر نرخ دبی تزریقی، معمولاً در آزمایشگاه و مخزن حالت نرخ تزریق ثابت حالتی منطقی تر و متداول تر است.

معادله ۵ نیز افزایش تخلخل ناشی از واکنش شیمیایی را توصیف می‌کند:

1. Power Law
2. Conventional Acid
3. Pore Scale

در راستای عرضی و چه در راستای طولی به دست آورد. در این مدل باید میدان سرعت را داشته باشیم و به نوعی میدان سرعت مجهولی است که برای استفاده از تئوری ردیابی حرکت تصادفی ذرات باید از قبل تعیین شود [۷].

مدل گرانروی^۶

در بین مدل‌های گرانروی ناشی از ایجاد تجمعات^۷ نانوذرات، مدل کریگر^۸ نتایج قابل قبولی را ارائه داده است [۹]. در این مدل با داشتن درصد حجمی میزان تجمیع ذرات^۹ در هر بلوک و فرض ذرات کروی گرانروی در هر بلوک داده می‌شود که قاعدتا به دلیل تجمیع قوی‌تر ذرات مقابل مناطق پرتراوا گرانروی بالاتر از مناطق کم تراوا خواهد بود و بدین ترتیب طبق رابطه سیالات غیرنیوتونی مقاومت جریانی بالا خواهد رفت و در حالت ایده آل به مقاومت جریانی معادل در مقابل مناطق کم تراوا و حتی بیشتر خواهد رسید.

بر اساس رابطه کریگر، گرانروی یک کلویید تجمع یافته^{۱۰} در این مدل بر اساس رابطه ۱۳ داده می‌شود:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_a}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (13)$$

که ϕ_m درصد حجمی ماکزیممی است که از آن به بالا دیگر نانوسیال جریان نمی‌یابد و این حد معمولاً برابر ۰/۶۳ فرض می‌شود کریگر فرض کرد که توان رابطه بالا را می‌توان برابر ۱/۵۱۲۵- فرض کرد [۹]. ϕ_a درصد حجمی^{۱۱} تجمیع ذرات است. که به راحتی طبق مدل تئوری ردیابی حرکت تصادفی ذرات با داشتن توزیع هر دسته اندازه تجمیع ذرات و نسبت آن با بقیه ذرات و خوشه‌ها

1. Advection
2. Diffusion
3. Drift Term
4. Drift Vector
5. Hybrid Eulerian-Lagrangian Particle (HELP)
6. Viscosity
7. Aggregation
8. Krieger
9. Aggregates
10. Aggregated Colloid
11. Volume Fraction of Aggregate

مولکولی، Sh^∞ عدد شروود مجانب برای منفذ، Re_p عدد رینولدز منفذ، D_H قطر هیدرولیک منافذ، x فاصله از ورودی منفذ و Sc عدد اشمیت است ($Sc=v/Dm$) که در آن v ویسکوزیته جنبشی سیال است [۱].

معادلات مکان ذره با توجه به مدل تئوری ردیابی حرکت تصادفی ذرات (RWPT)

کل حرکت یک نانوذره ناشی از تحرک همرفت^۱ و نفوذ^۲ است که ترم همرفت ناشی از سرعت سیال و ضریب نفوذ طولی است و ترم نفوذ ناشی از ضریب نفوذ عرضی و حرکت براونی است [۶].

در روش تئوری ردیابی حرکت تصادفی ذرات، اجرام درون سوسپانسیون به تعداد زیادی ذره تقسیم‌بندی کرده و نهایتاً پدیده انتقال را شبیه‌سازی می‌کنند. حرکت یک ذره توسط ترم جریان^۳ به حرکت افقی سیال بستگی دارد و ترم نفوذ به حرکت براونی و نفوذ عرضی بستگی دارد. جابه‌جایی یک ذره در دو بعد توسط دو مجموعه معادلات ۷ و ۸ توصیف می‌شود:

$$x_p(t+Dt) = x_p(t) + u[x_p(t), t]Dt + Z\sqrt{2a_L|u(x_p(t), t)|}Dt \quad (10)$$

$$y_p(t+Dt) = y_p(t) + \frac{\partial D_y}{\partial y}Dt + Z'\sqrt{2a_T|u(x_p(t), t)|}Dt \quad (11)$$

$$u(x_p(t), t) = V_w(x_p(t), t) + \frac{\partial D_{Wnp}^h}{\partial x} \quad (12)$$

که Δt بازه زمانی و $x_p(t)$ مکان ذره در زمان t در جهت محور x است. u بردار واقعی جریان^۴ است که با توجه به مکان هر ذره در هر قسمت از بلوک مخصوصش تعیین می‌شود. Z و Z' دو تابع تصادفی با توزیع نرمال هستند که میانگین صفر و واریانس برابر یک دارند در روش ترکیبی اولری لاگرانژی^۵ که برای ردیابی حرکت تصادفی ذرات استفاده می‌شود از روش لاگرانژی برای بررسی ترم همرفت و از روش اولری برای ترم انتشار یا همان نفوذ استفاده می‌شود. روشن است که با روش تئوری ردیابی حرکت تصادفی ذرات می‌توان مکان هر ذره را چه

$$E_{vdW-NN} = \frac{-A_{131}}{6} \times \left(\frac{2a_1a_2}{D(2a_1+2a_2+D)} + \frac{2a_1a_2}{D^2+2a_1D+2a_2D+4a_1a_2} + \ln \left(\frac{D(2a_1+2a_2+D)}{D^2+2a_1D+2a_2D+4a_1a_2} \right) \right) \quad (15)$$

$$E_{vdW-NC} = \frac{-A_{132}a_1}{6D} \left(1 + \frac{14D}{l} \right)^{-1} \quad (16)$$

$$E_{EDL-NN} = \frac{64pe_0e_rk_B^2T^2a_1a_2}{e^2z^2} * \tanh \left(\frac{zeypl}{4k_B T} \right) * \tanh \left(\frac{zeyp2}{4k_B T} \right) * \frac{\exp(-kD)}{a_1+a_2+D} \quad (17)$$

$$E_{EDL-NC} = \delta \varepsilon_0 \varepsilon_r a_p \left(\zeta_p^2 + \zeta_c^2 \right) \left[\frac{2}{\zeta_p^2 + \zeta_c^2} \ln \left(\frac{1 + \exp(-kD)}{1 - \exp(-kD)} \right) + \ln(1 - \exp(-2kD)) \right] \quad (18)$$

که E_{vdW-NN} انرژی واندروالسی بین ذرات است و E_{vdW-nc} نیز انرژی جذبه ای بین ذره و جاذب جمع کننده^۳ است همچنین E_{EDL-NP} انرژی دافعه الکترواستاتیکی بین دو ذره می باشد و نهایتاً E_{EDL-NC} نیز انرژی بین ذره و جاذب جمع کننده است. k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق محیط ε_0 گذردهی محیط آزاد و ε_r ثابت نسبی دی الکتریک آب، ψ_p پتانسیل کاهش یافته ذرات و ζ نیز پتانسیل الکتریکی است. می توان تخمینی از این پارامترها به صورت زیر ارائه داد [۱۵]:

$$\psi_p = \frac{ze\zeta}{k_B T} \quad (19)$$

$$\zeta_{oi} = \frac{2.303k_B T}{e} (pH_{p.z.c.i-pH})$$

$$\varepsilon_r = 78.5 \varepsilon_0 = 8.85 * 10^{-12} \frac{C}{(V/m)}$$

$$k_B = 1.3805 * 10^{-23} \frac{j}{k} \quad (20)$$

اگر ضریب راندمان بین نانوذره - نانوذره مطرح باشد (α_{pp}) آنگاه:

$$E_T = E_{vdW-NN} + E_{EDL-NN} \quad (21)$$

و اگر ضریب راندمان بین نانوذره-سطح (α_{pc}) مطرح شود [۱۶]:

می توان درصد حجمی تجمع ذرات را در هر بلوک پیدا کرد. مدل کریگر اثر تجمیع ذرات را در نظر می گیرد و می توان آن را برای سیستم های کلوئیدی تا درصدهای حجمی بالای نانوذرات نیز به کار برد. برای کلوئیدهایی که به خوبی پراکنده و رقیق شده اند^۱ رابطه اخیر را می توان به رابطه انیشتین تغییر داد که در این حالت گر انرژی ذاتی برابر ۲/۵ فرض می شود [۱۰]. درصد حجمی تجمع ذرات در واقع نسبت حجم میزان تجمیع ذرات به حجم فضای خالی یک بلوک در هر بلوک است البته می توان گفت این مقدار برابر نسبت $\frac{\varphi_a}{\varphi_{pa}}$ نیز می باشد:

$$\varphi_{pa} = \frac{\text{حجم مجموعه تک ذرات در بلوک}}{\text{حجم کل تجمیع ذرات}}$$

$$\varphi = \frac{\text{حجم مجموعه تک ذرات در بلوک}}{\text{حجم یک بلوک}}$$

$$\varphi_a = \frac{\text{حجم کل تجمیع ذرات}}{\text{حجم خالی یک بلوک}}$$

راندمان برخورد بین ذرات

α یا همان راندمان چسبندگی^۱ در مواقع وجود نیروهای دافعه ای و جاذبه ای تعریف می شود. قابل توجه است که این دو انرژی باعث می شوند ۱۰٪ برخوردها باعث چسبندگی و اتصال^۲ نشوند در حضور نیروهای دافعه ای الکترواستاتیکی و جاذبه واندروالسی راندمان چسبندگی به شکل رابطه ۱۴ بیان می شود [۱۱ و ۱۲].

$$\alpha = \left(\frac{\exp\left(\frac{E_T}{K_B T}\right)}{S^2} \int_{R_i+R_j}^{\infty} ds \right)^{-1} \quad (14)$$

که E_T مجموع انرژی های دافعه ای و جاذبه ای است. روابطی به ترتیب برای محاسبه این نیروها در قالب معادلات ۱۲ تا ۱۵ آورده شده است [۱۳ و ۱۴]:

1. Sticking Efficiency
2. Attachment
3. Collector

ترم واکنش بین ذره - ذره و ذره با سطح

واکنش بین ذره و سطح^۷: چسبیدن یا آزاد شدن نانوذرات از سطح با توجه به روش تقوی [۷] تشریح می شود بدین گونه که ابتدا دو مقدار احتمالی P_p^{att} و P_p^{det} برای اتصال و جدایش^۸ ذرات به صورت دو معادله ۲۸ و ۲۹ تعریف می شود:

$$P_p^{att} = k_{att} \phi_{att} \Delta t \quad (28)$$

$$P_p^{det} = k_{det} \Delta t \quad (29)$$

که k_{att} ثابت اتصال ذرات به سطح، k_{det} ثابت جدایش ذرات از سطح، ϕ_{att} شاخص ظرفیت جذب محیط متخلخل است. عددی تصادفی برای هر ذره (توزیعی یونیفرم از ۰ تا ۱) تعریف می شود ذراتی که احتمال چسبیدن یا آزاد شدن آنها از عدد تصادفی بیشتر شود به ترتیب ذراتی چسبیده به سطح یا معلق محسوب می شوند.

ثابت اتصال توسط رابطه ۳۰ تعریف می شود:

$$k_{att} = \frac{3(1 - q_w) V_w}{2 d_c} \alpha_{pc} \cdot h_0 \quad (30)$$

که d_c نمایانگر قطر بستر و α_{pc} راندمان برخورد بین ذرات است و نمایانگر درصدی از برخوردها است که باعث جذب روی سطح می شود. η_0 نیز بازدهی تماس بستر است که تابع خواص فیزیکی است و طبق روابط زیر بیان می شود:

$$\eta = 2.4 A_s^{1.3} N_R^{-0.081} N_{pe}^{-0.715} N_{vdw}^{0.052} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} \quad (31)$$

$$N_R = \frac{d_p}{d_c} \quad N_{vdw} = \frac{A}{k_B T} \quad N_{Pe} = \frac{U_w d_c}{D_p} \quad (32)$$

$$N_A = \frac{A}{3\pi\mu_p^2 U_w} \quad N_G = \frac{d_p (\rho_p - \rho_w) g}{18 \mu_w U_w} \quad (33)$$

$$A_s = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6} \quad \gamma = (I - \Phi)^{1/3} \quad (34)$$

1. Ionic Strength
2. Hydrogen Activity Coefficient
3. Haymaker Constant
4. Debye Length
5. Low Salinity Water
6. Diffuse Layer
7. Particle-Collector Interaction
8. Detachment

$$E_T = E_{vdw-NC} + E_{EDL-NC} \quad (22)$$

در حالت ایده آل برای تعیین pH هر بلوک می توان از غلظت یون هیدروژن استفاده کرد و نهایتاً رابطه ۲۳ را به کار برد:

$$pH = -\log(C_{H^+}) \quad (23)$$

I را قدرت یونی^۱ می نامند و طبق رابطه ۲۴ حاصل می شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (24)$$

که Z ظرفیت یون منظور و C نیز غلظت آن می باشد. البته واضح است که باید میزان فعالیت یون هیدروژن در حضور بقیه یون ها که در قالب ترم ضریب اکتیویته یون هیدروژن^۲ بیان می شود استفاده گردد. رابطه ۲۵ مربوط به تعیین فعالیت هیدروژن است و رابطه ۲۶ مربوط به تعیین pH با توجه به قدرت یونی است [۱۷]:

$$\gamma_{H^+} = \exp \left[\frac{42.10^5}{(\epsilon T)^2} \sqrt{I} \right] \quad (25)$$

$$pH = -\log(\gamma_{H^+}) \quad (26)$$

k^{-1} نیز مجموع نیروهای دافعه ای و جاذبه ای است که تابع قطر و پتانسیل سطحی ذره و سطح و همچنین غلظت یونی و ثابت همکر^۳ است. k^{-1} در واقع یک انرژی فعال سازی برای برخوردها است ذراتی که بر این انرژی فائق آیند می توانند جذب سطح شوند به بیانی دیگر انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوندهای سابق و ایجاد پیوندهای جدیدی است. k^{-1} یا همان طول دبای^۴ نیز اثر مهمی را روی راندمان برخورد دارد. k^{-1} نشانگر ضخامت لایه دوگانه است. در غلظت های یونی کم این عدد زیاد است (مثل آب با شوری کم^۵) و دافعه الکتریکی در فاصله های دور نیز احساس می شود و چون تراکنش لایه های دوگانه الکتریکی از روی هم قرار گرفتن لایه های نفوذ^۶ نتیجه می شود پس اثر این ترم نیز باید روی راندمان برخورد بررسی شود [۱۸]:

$$k = \left(\frac{2000 e^3 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r K T} \right)^{1/2} \quad (27)$$

$$h(i, j) = \frac{2 k_B T}{3 m} \left(\frac{d_{p(i)} + d_{p(j)}}{d_{p(i)} d_{p(j)}} \right)^2 \quad (35)$$

در محاسبه قطر کلاستر جدید ناشی از تجمیع ذرات برای قطر هیدرودینامیک کلاستر سایز i داریم که:

$$d_{p(i)} = \left(\frac{1}{i^{D_f}} \right) d_{p(i=1)} D_f = 1.9 \quad (36)$$

در جدول ۱ برخی از پارامترهای آزمایشگاهی نیز آورده شده است.

نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا نتایج مدل پایه که همان مدل اسید دو مقیاسی است بحث می‌گردد سپس بخش‌های بعدی نتایج حاصل از اسید نانوذره‌ای و قیاس آن با حالت اسید معمولی به دست آمده است. نتایج آزمایشگاهی در این بخش توسط گروه بنگ و همکاران در دانشگاه اوکلاهوما تهیه شده است [۱۹].

اثر اسید خالص

در ابتدا اثر اسید خالص (اسید هیدروکلریک) در دو غلظت متفاوت و در چندین نرخ تزریق دست می‌آید.

جدول ۱ پارامترهای موثر [۱۹]

پارامترهای با توجه به آزمایشگاه	مقدار
تراوایی میانگین اولیه محیط	۳ mD
تخلخل میانگین اولیه محیط	۰/۱۴
طول مغزه	۱۵ cm
قطر مغزه	۳/۸۱ cm
قطر اولیه ذرات سیلیکا	۷ nm
قطر اولیه ذرات آلومینا	۱۳ nm
قدرت انحلال اسید	۵۰ g/mol
چگالی سنگ	۲۷۰۰ g/cc
دما	۹۰ °C
گرانروی ذاتی	۲/۵
درصد حجمی ماکزیمم سیالیت	۰/۶۳
ضریب پراکندگی طولی و عرضی	۰/۰۰۲ و ۰/۰۲

که A_s ضریب تصحیح هیل^۱ و N_R نسبت قطر ذرات به قطر جاذب است و N_{pe} عدد پکلت و N_{vdw} عدد واندروالس و A و k_B و T به ترتیب ثابت هماکر^۲ ثابت بولتزمن و دما است و N_A عدد جاذبه^۳ است و N_G عدد گراویتی است. μ_w و U_w و ρ_p و ρ_w نیز به ترتیب ویسکوزیته و سرعت ظاهری آب و چگالی ذره و چگالی فاز آب است [۷].

واکنش بین ذره و ذره^۴: با توجه به رابطه‌ای که برای رشد تجمعات ذرات با اندازه k داشتیم در اینجا فقط اتصال خوشه‌ها به هم را در نظر می‌گیریم. مشابه پاراگراف قبلی یک احتمال برای اتصال در خوشه‌ها با اندازه i و زبه صورت معادله ۳۴ تعریف می‌شود:

$$P_{p-p(j)}^{agg} = -\frac{dn_i}{n_i} = \alpha_{pp} h(i, j) n_j Dt \quad (34)$$

که α_{pp} راندمان برخورد بین ذره-ذره، h_{ij} ثابت اتصال مرتبه دوم است. یک عدد تصادفی برای هر جفت ذره همسایه تعریف کرده، جفت ذراتی که تابع احتمالشان از عدد تصادفی بیشتر باشد بهم متصل^۵ می‌شوند و خوشه با اندازه جدید $i+j=k$ حاصل می‌شود [۷].

h_{ij} را می‌توان با توجه به رابطه مشتق شده از معادله stokes - Einstein یافت:

1. Happel Correction Factor
2. Hamaker
3. Attraction Number
4. Particle-Particle Interaction
5. Clustered

مقایسه آن با حالت آزمایشگاهی، سه حالت با تغییر غلظت اسید و نانوذره و همچنین تغییر نرخ تزریق در زیر آورده شده است قابل توجه است که نتایج تجربی نیز در کنار هر قسمت آمده است:

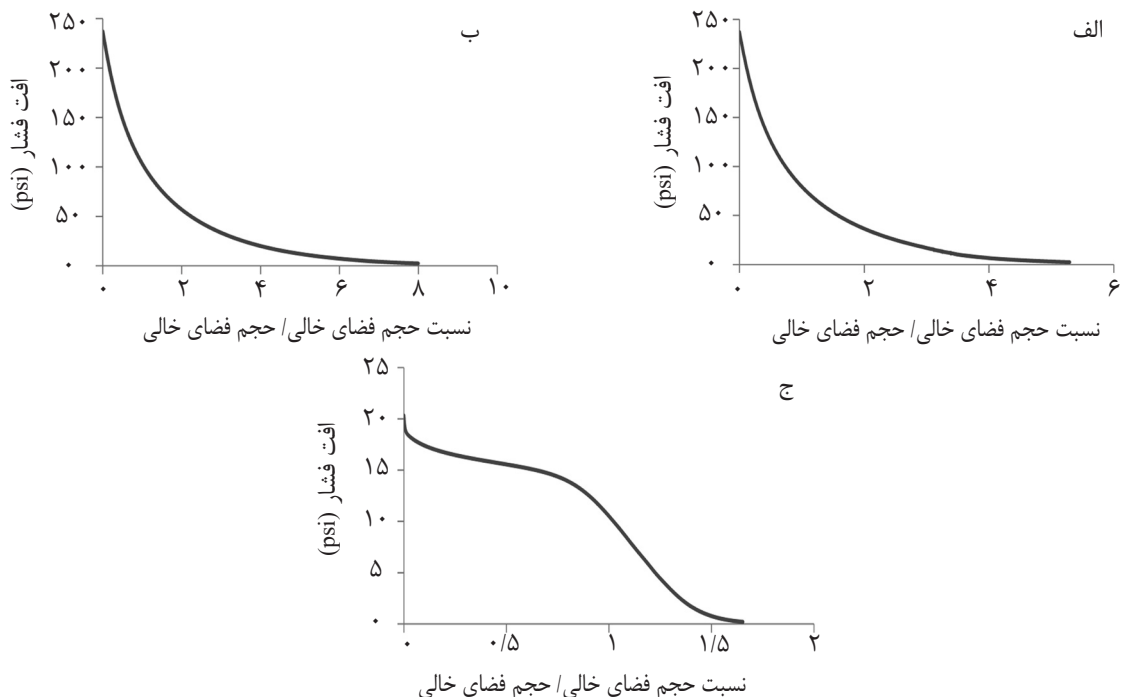
حالت اول- در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min با اسید ۱۰٪ در درصد حجمی ۲۵٪ آلومینا:

pH محلهایی که توسط اسید معمولی با غلظت ۱۵ درصد وزنی تحت خوردگی قرار گرفته‌اند معمولاً فراتر از ۵ نمی‌رود [۲۰]. پس می‌توان دریافت که در آلومینا اختلاف pH محیط از iep^۱ به نسبت ذرات سیلیکا بیشتر است و ذرات نیروهای دافعه‌ای بیشتری را به نسبت ذرات سیلیکا تجربه می‌کنند به تبع این مهم بر خوردگی کمتری منتج به تجمع ذرات می‌شوند. اگر نرخ تزریق را به صورت دفعی اعمال کنیم در نمودار فشار بر حسب میزان تزریق ابتدا یک روند کاهشی مشاهده می‌شود این تغییر مربوط به غالب بودن اثر انحلال اسید با در نظر گرفتن دیگر اثرات دخیل در روند افت فشار است.

در غلظت ۱۰٪ و نرخ تزریق ۳/۵ cc/min به دلیل اثر کند انحلال اسید زمان رسوخ^۱ تقریباً ۱ hr می‌باشد و حجم رسوخ تقریباً ۸ برابر حجم فضای خالی است همچنین در غلظت ۱۵٪ و همان نرخ تزریق ۳/۵ cc/min این زمان به ۴۵ min کاهش پیدا می‌کند که حجم رسوخ آن تقریباً ۵/۸ برابر حجم فضای خالی به دست می‌آید را می‌دهد. این زمان در اسید ۱۵٪ با نرخ تزریق ۰/۳ cc/min تقریباً برابر ۱۶۰ min است که با توجه به نرخ تزریق برابر حجم رسوخ آن برابر ۱/۶۵ است (شکل ۱). در ادامه فرآیند تزریق اسید، برای اسید ۱۵٪ در دو نرخ تزریق ۱ و ۲ cc/min زمان رسوخ به ترتیب تقریباً برابر ۹۰ و ۷۲ min است که معادل حجم رسوخی تقریباً ۳/۲ و ۵ برابر حجم فضای خالی به دست می‌دهد. در نرخ تزریق‌های پایین به عنوان نمونه ۰/۱ cc/min حجم رسوخ تقریباً ۲/۱۵ برابر حجم فضای خالی است. نهایتاً نرخ تزریق ۰/۳ cc/min نرخ تزریق بهینه‌تر و مطلوب‌تری است.

نتایج ناشی از اسید زلی

برای بررسی نتایج ناشی از انحراف در اسیدکاری و



شکل ۱ نتایج ناشی از تزریق اسید معمولی در نرخ‌ها و غلظت‌های مختلف اسید الف- اسید ۱۵٪ در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min - حالت ب- اسید ۱۰٪ در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min - حالت ج- اسید ۱۵٪ در نرخ تزریق ۰/۳ cc/min

1. Breakthrough Time
2. Isoelectric Point

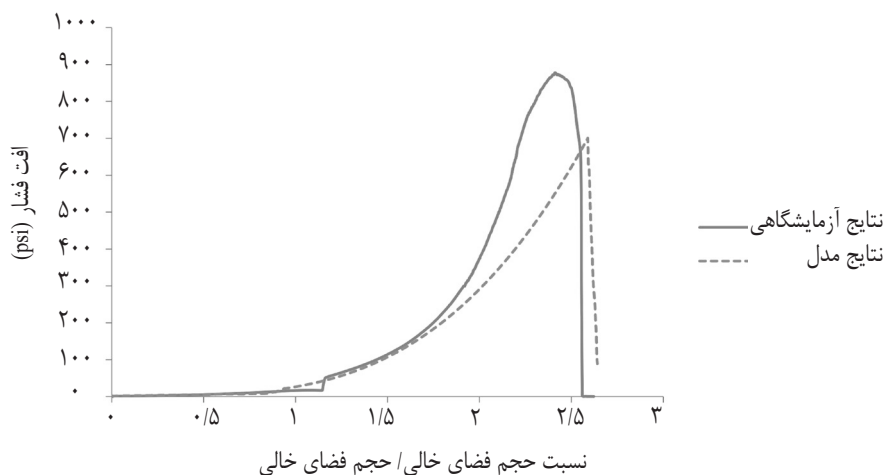
حجم رسوخ کمتری می‌شود. دقت کنید که ذرات آلومینا و سیلیکا به دلیل داشتن بار مخالف معمولا یکدیگر را می‌ربایند و ذرات سیلیکا با چسبیدن به ذرات آلومینا باعث خنثی شدن بار سطحی آلومینا می‌شوند البته در حالتی که نرخ تزریق به آرامی از ۰ تا ۳/۵ cc/min رسانده می‌شود نتایج شکل ۳ حاصل می‌شود قابل توجه است که در نتایج تجربی افت اولیه ناشی از غالب شدن، اثر افزایش تراوایی ناشی از انحلال اسید بر کلیه پارامترهای بالا برنده افت فشار است.

حالت سوم) در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min با اسید ۱۰٪ در درصد حجمی ۱/۰٪ سیلیکا:

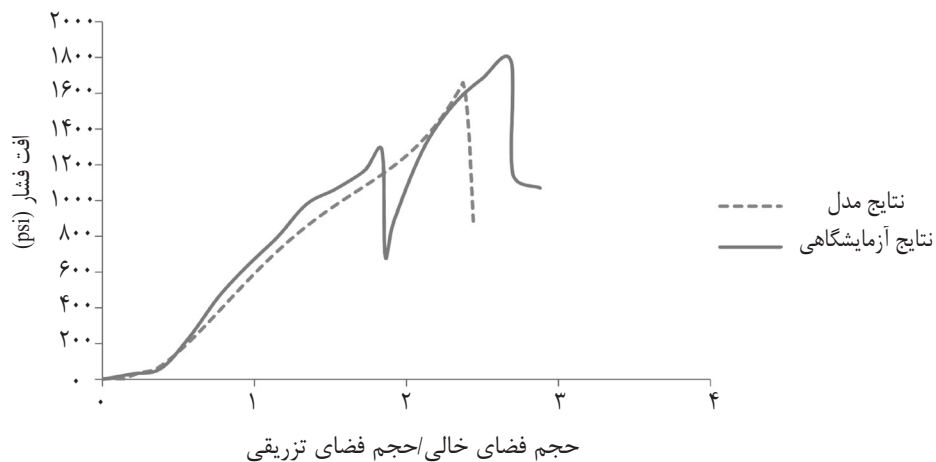
قطر کم ذرات سیلیکا باعث می‌شود که این ذرات سطح مخصوص نسبتا بزرگی را به نسبت آلومینا داشته باشند و این سطح مخصوص بزرگ باعث پراکندگی خوب یونها و بارها در سطح ذرات می‌شود و عملیاتی مانند واکنش‌های بین ذره‌ای و بین ذره و سطح نیز محسوس تر و ملموس تر انجام می‌شود و گاهی با شرایط مطلوب ژل قوی‌تری در مناطق پرتراوا نیز به وجود می‌آید. البته در شرایط مساوی با تفاوت در جنس ذرات دو محلول می‌توان نتیجه گرفت که محلول اسیدی حاوی سیلیکا به دلیل نقطه بار خنثی اسیدی تر حجم رسوخ کمتری نیز داشته باشد و در مناطق کم تراوا بهتر عمل می‌کند.

سپس روند افزایشی مشاهده می‌شود که مربوط به غلبه اثر افزایش گرانروی در مناطق پرتراوا بر اثر انحلالی اسید است. این عامل باعث می‌شود که افت فشار بالا رود این فرآیند تا جایی ادامه می‌یابد که ژل به مرحله رسوخ برسد و شروع به خروج از مغزه می‌کند. در این حالت (تا خروج کل عرض ژل) به دلیل خروج ژل با مقاومت بالا روند کاهش افت فشار مشاهده می‌شود در حالتی که نرخ تزریق به آرامی از ۰ تا ۳/۵ cc/min رسانده می‌شود و سپس ثابت می‌ماند، نمودار شکل ۲ به دست می‌آید. در این حالت به طور مستمر اثر افزایش افت فشار ناشی از افزایش سرعت بر انحلال اسید غالب است و باعث می‌شود که روند نزولی اولیه در شکل قبلی در اینجا خودنمایی نکند و تنها خروج ژل و اثر متعاقب آن یعنی کاهش افت فشار دیده شود. در این شکل دو منحنی مربوط به نتایج تجربی و شبیه‌سازی مشاهده می‌شود.

حالت دوم- در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min با اسید ۱۵٪ در درصد حجمی ۱٪ آلومینا و سیلیکا با نسبت ۳۰ به ۷۰: با ترکیب ذرات آلومینا و سیلیکا با توجه به میزان ترکیب درصد ذرات، نقطه بار سطحی صفر بین نقطه بار خنثی سیلیکا و نقطه بار خنثی آلومینا قرار می‌گیرد [۲۱]. مشخص است که در حالت یکسان این ترکیب به نسبت ترکیب سیال اسیدی که فقط آلومینا را در خود دارد ژلی مستحکم تر و با سرعت بیشتر تشکیل می‌دهد همچنین منتج به



شکل ۲ نتایج ناشی از تزریق اسید نانوذره ای در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min با اسید ۱۰٪ در درصد حجمی ۱/۰٪ آلومینا



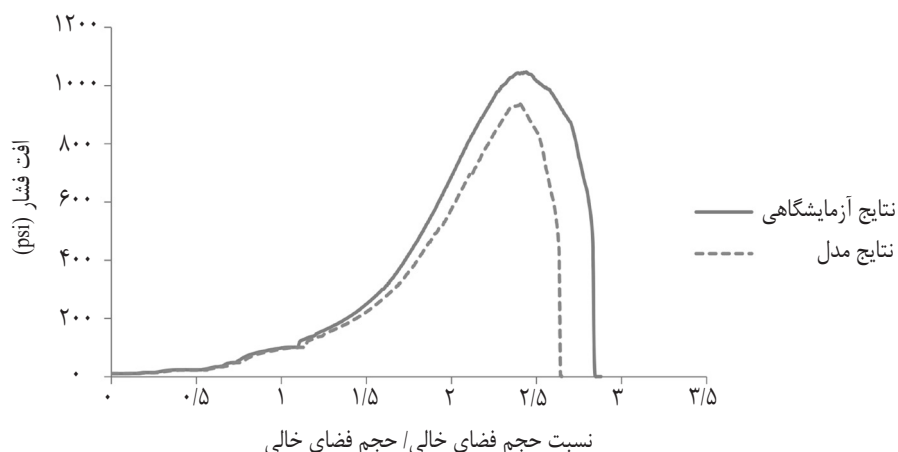
شکل ۳ نتایج ناشی از تزریق اسید نانوذره ای در نرخ تزریق $3/5 \text{ cc/min}$ با اسید 15% در درصد حجمی 1% آلومینا و سیلیکا با نسبت 30 به 70 .

تفاوت حجم رسوخ در نرخ تزریق متفاوت اسید در غلظت های یکسان نانوذرات و اسید

در دو نرخ تزریق متفاوت $0/3$ و $3/5 \text{ cc/min}$ و با غلظت یکسان 10% اسید و همچنین درصد حجمی $0/1$ سیلیکا، نتایج در جدول ۲ آمده است. دقت کنید که در اسیدهای غیر منحرف شونده^۱ نرخ تزریق $0/3 \text{ cc/min}$ نرخ تزریق بهینه تری است و در حجم تزریق کمتری رسوخ رخ می دهد. اسیدهای ژلی سیالاتی رقیق شده برشی اند یعنی این که اگر استرس بر آنها وارد نشود گرانیروی آنها بالا می رود و از طرفی در سرعت های برشی بالا نیز گرانیروی آنها نیز کاهش می یابد. حال افزایش نرخ تزریق و به تبع آن افزایش سرعت برشی باعث کاهش گرانیروی می شود که بدین ترتیب افت فشار کاهش می یابد. همچنین افزایش نرخ تزریق شانس اسید برای رسیدن به نقطه بار خنثی ذرات را کاهش می دهد. در نرخ تزریق بالا به نسبت نرخ تزریق کمتر، ژل با سرعت کمتری تشکیل می گردد روند خروج ژل و افت فشار ناشی از آن در نرخ تزریق کم نیز روندی آهسته تر است. در ستون سوم جدول ۲، نسبت ماکزیمم فشار نرمالایز شده در دو حالت تزریق در نرخ $0/3 \text{ mL/min}$ به تزریق $3/5 \text{ mL/min}$ مشاهده می شود، فشار نرمالایز شده و نوعی بی بعد است و بنسبت به فشار تزریق دفعی اولیه بدست می آید.

به دلیل سطح مخصوص بزرگتر ذرات سیلیکا و توزیع مناسب بار روی آن می توان از درصد کمتری رسوخ بیشتری طول بکشد اما آسیب کمتری نیز نتیجه می شود. به وضوح این درصد پایین نانوذرات تنها برای سیلیکا که نقطه بار سطحی صفر آن نزدیک به 4 است معتبر است و برای ذرات درشت تر مثل آلومینا (چون تعداد برخورد های کمتری منتج به تجمع ذرات می شود) این مقدار باید عدد بالاتری باشد. نتایج ناشی از افزایش نرخ تزریق از 0 تا $3/5 \text{ cc/min}$ و سپس ثابت شدن نرخ تزریق در شکل ۴ آمده است در اینجا هم طبق استدلال های قبلی حجم رسوخ کمتری نیاز است.

در حالت اول چون فقط از ذرات آلومینا استفاده شده است پس در مجموع به دلیل نقطه بار خنثی بسیار دور از pH محیط ماکزیمم فشار کمتری نیز به نسبت حالت دوم دیده می شود در مورد قسمت سوم نیز تجمع ذرات سریع تر به نسبت دو حالت قبل است تجمع ذرات باعث می شوند قطر ذرات بالا رود و ذرات با قطر بالا نیز کمتر جذب سطح می شوند و خود را بیشتر در خروجی نشان می دهند آسیبی که در حالت سوم به مغزه وارد می شود از دو حالت اول و دوم کمتر است. در حالت دوم نیز به دلیل درصد بالای ذرات ماکزیمم فشار از دو حالت الف و ج بیشتر است.



شکل ۴ نتایج ناشی از تزریق اسید نانوذره‌ای در نرخ تزریق ۳/۵ cc/min با اسید ۱۰٪ درصد حجمی، ۰/۱٪ سیلیکا

جدول ۲ تفاوت در نتایج ناشی از تغییر نرخ تزریق اسید نانوذره‌ای برای حالت سوم

نسبت ماکزیمم فشارهای نرمالایز شده	مدت زمان رسوخ (min)	نرخ تزریق (cc/min)
تقریبا ۴ برابر	۱۲۰	۰/۳
	۲۳	۳/۵

مقایسه بین اسید معمولی و اسید نانوذره‌ای

در قسمت الف تنها نتایج اسید معمولی ارائه شد. در نرخ‌های تزریق و غلظت‌های متفاوت اسید حجم‌های رسوخی برای هر حالت به دست آمده است، در قسمت (ب) هم نتایجی برای حالتی که اسید حاوی نانوذرات است حاصل شد. اکنون باید تفاوت در عملکرد این دو نوع اسید را نتیجه‌گیری کرد. عموماً اسیدی بهینه‌تر است که در حجم اسید کمتری رسوخ رخ دهد و در این بین مدت

زمان تزریق پارامتری مهم در ارزیابی بهینه بودن اسیدکاری تلقی نمی‌شود و تنها به میزان حجم رسوخ استناد می‌شود. نانو ذرات نیز مانند پلیمر با عملکرد بهینه‌سازی در اسید باعث کاهش حجم رسوخ شده و بدین ترتیب مانند اسیدهای پلیمری در اینجا نیز عملیاتی بهینه مشاهده می‌شود. در جدول ۳ تفاوت میزان حجم رسوخ بین دو حالت اسید نانوذره‌ای و اسید معمولی در سه حالت آورده شده است:

جدول ۳ اختلاف در حجم‌های رسوخ قسمت الف و ب

حالت سوم	حالت دوم	حالت اول	حالات مختلف
۵/۲	۲/۸	۵/۶	اختلاف حجم رسوخ بر مبنای حجم فضای خالی

نتیجه‌گیری

در مناطقی کم تراوا است که حجم اسید کمتری مصرف می‌شود. در قسمت نتایج مشخص شد که هرچه نقطه بار خنثی ذره اسیدی‌تر باشد به دلیل بهبود راندمان برخورد ذرات برخوردهای بیشتری منتج به تجمع ذرات می‌شود که باعث می‌شود ژل مستحکم‌تر و بهینه‌تری با درصد ذرات کمتری تشکیل شود. در ادامه این نکته مطرح می‌شود که هرچه نرخ تزریق افزایش یابد به دلیل میزان دسترسی سریع‌تر سطوح به اسید live مشاهده می‌شود که pH نمی‌تواند خود را به نقطه بار سطحی صفر برساند و بدین ترتیب ژل با سرعت کمتری تشکیل خواهد شد. البته که نرخ تزریق اسید اگر از یک میزان کمتر شود ممکن است از نرخ تزریق بهینه دور شده و حجم رسوخ بیشتری مصرف گردد.

- ضرورت مدل‌سازی و تایید آن: با توجه به اینکه بررسی آزمایشگاهی اثر نانو ذرات بسیار وقت گیر و هزینه بر است و برای هر بار تست مغزه در شرایط آزمایشگاهی باید هزینه و زمان زیادی مصرف شود و همچنین اثر پارامترهای موثر کاملاً نسبت به یکدیگر مشخص نیست نیاز به کار مدل‌سازی احساس می‌گردد که تاکنون صورت نگرفته است تنها کفایت مدل اعتبارسنجی گردد تا به شرایط دیگر تعمیم داده شود. با توجه به نزدیکی و همخوانی نتایج تجربی و مدل‌سازی، مدل اعتبارسنجی می‌شود و می‌توان مدل را در شرایط مختلف نیز اجرا کرد و نتایج قابل قبولی را به دست آورد. نزدیکی نمودارهای قسمت (ب) نتایج و بحث گواه این موضوع است.

علائم و نشانه‌ها

A_{131} : ثابت Hamaker بین ذره-ذره

A_{132} : ثابت Hamaker بین ذره-سطح

C_s : غلظت اسید در سطح جامد

C_f : غلظت بالک اسید

C_p : غلظت منحرف کننده

- تفاوت اسید نانو ذره‌ای با دیگر اسیدها و مکانیزم عملکرد: نانو ذرات در یک pH مشخص شروع به اتصال بهم می‌کنند و تجمعاتی را تشکیل می‌دهند در این وادی نانو ذره به عنوان منحرف کننده معرفی شده است دقت کنید که مشابه اسیدهای غیرنیوتونی که قبلاً با آن سر و کار داشتیم محلول اسیدی نانو ذرات نیز تنها در یک محدوده مشخص از pH شروع به ایجاد تجمعات می‌کند و گرانیروی را بالا می‌برد. به دلیل این که در اوایل انحرافی مشاهده نمی‌شود انحلال در مناطق پرتراوا بیشتر از مناطق کم تراوا است پس pH بازی تری به نسبت مناطق کم تراوا مشاهده می‌شود و این pH نزدیک‌تر به بار سطحی صفر ذرات است که در این نقطه تجمع ذرات رخ می‌دهد و بدین ترتیب گرانیروی سیال در مقابل مناطق پرتراوا از مناطق کم تراوا بیشتر می‌شود و این ایجاد مقاومت جریانی در مقابل مناطق پرتراوا باعث افزایش فشار و مایل شدن اسید به سمت مناطق کم تراوا می‌شود. تفاوت عمده بین اسیدهای پلیمری و اسیدهای نانو ذره‌ای در ترم آسیب ناشی از نانو ذرات در محیط متخلخل است. همان طور که در نتایج می‌بینید در اسیدهای نانو ذره‌ای حجم رسوخ کمتری مورد نیاز است که ناشی از انحراف اسید به سمت مناطق کم تراوا است و به نوعی بهینه خورده شدن محیط متخلخل را نشان می‌دهد. به طوری که میزان حجم برای رسوخ در اسیدهای ژله‌ای تا ۴ برابر کاهش یافته است.

- بهینه‌سازی اسید نانو ذره‌ای: طبق مدل‌سازی، افزودن نانو ذرات به اسید شاید مدت زمان تزریق اسید را افزایش دهد اما میزان حجم تزریقی برای رسوخ را کاهش می‌دهد به طور مثال با ۱۵٪ و ۱۰٪ هیدروکلریک اسید با نرخ تزریق ۳/۵ cc/min میزان حجم رسوخ به ترتیب تا ۶۵ و ۵۰٪ کاهش می‌یابد. البته که این کاهش، ناشی از سیر اسید

α_{pp} : ضریب بازدهی بین ذره و ذره	D_T : ثابت انتشار عرضی
γ_{H^+} : ضریب فعالیت یون هیدروژن	$D_{W,nP}^h$: ضریب نفوذ هیدرودینامیک ذره
ε_0 : تخلخل اولیه محیط	D_e : تانسور انتشار تراوایی
ε_p : میزان رسوب در واحد حجم محیط	D_x : ثابت انتشار طولی
p_p : چگالی ذرات	E_{EDL} : انرژی دافعه الکترواستاتیک
p_w : چگالی آب	E_{vdW} : انرژی جاذبه واندروالس
φ_{att} : شاخص ظرفیت جذب محیط متخلخل	K_B : ثابت بولتزمن
φ_m : درصد حجمی ماکزیمم برای flow	S_i^{NP} : غلظت ذره در فاز جامد (رسوب سطحی)
ψ_p : پتانسیل کاهش یافته سطح	V_p : سرعت وارده بر ذره
$[\eta]$: ویسکوزیته ذاتی	V_w : سرعت سیال حامل
e : بار الکترون	a_p, a_p, d_p : قطر ذره
I : شدت یونی	d_c : قطر collector
K : تراوایی محیط	k_{att} : ثابت اتصال ذرات به سطح
k : معکوس طول دبی	k_c : ثابت محلی انتقال جرم
L : طول مغزه	k_{det} : ثابت جدایش ذرات از سطح
P : فشار	k_s : ثابت سرعت واکنش اسید
$P.Z.C$, i_{ep} : نقطه بار سطحی صفر	n_i : غلظت عددی ذرات
T : دما	α_L : ضریب پراکندگی طولی
U : سرعت	α_T : ضریب پراکندگی عرضی
γ : پتانسیل سطحی	α_{pc} : ضریب بازدهی بین ذره و سطح

مراجع

- [1]. Panga M. K., Ziauddin M. and Balakotaiah V., "Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization," *AIChE Journal*, Vol. 51, pp. 3231-3248, 2005.
- [2]. Hill A. D. and Rossen W., "Fluid placement and diversion in matrix acidizing," in *University of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium*, 1994.
- [3]. Ratnakar R. R., Kalia N. and Balakotaiah V., "Modeling, analysis and simulation of wormhole formation in carbonate rocks with in situ cross-linked acids," *Chemical Engineering Science*, Vol. 90, pp. 179-199, 2013.
- [4]. Liu P., Xue H., Zhao L. Q., Fu Y., Luo Z. and Qu Z., "Analysis and simulation of rheological behavior and diverting mechanism of In Situ Self-Diverting acid," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 132, pp. 39-52, 2015.
- [5]. Ju B., Dai S., Luan Z., Zhu T., Su X. and Qiu X., "A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media," in *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2002.
- [6]. Salamon P., Fernández-García D. and Gómez-Hernández J. J., "A review and numerical assessment of the random walk particle tracking method," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 87, pp. 277-305, 2006.

- [7]. Taghavy A., Pennell K. D. and Abriola L. M., "Modeling coupled nanoparticle aggregation and transport in porous media: A Lagrangian approach," Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 172, pp. 48-60, 2015.
- [8]. El-Amin M., Sun S. and Salama A., "Modeling and simulation of nanoparticle transport in multiphase flows in porous media: CO₂ sequestration," in Mathematical Methods in Fluid Dynamics and Simulation of Giant Oil and Gas Reservoirs, 2012.
- [9] Dörr A., Sadiki A. and Mehdizadeh A., "A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction," Journal of Rheology, Vol. 57, pp. 743-765, 2013.
- [10]. Wang T., Ni M., Luo Z., Shou C. and Cen K., "Viscosity and aggregation structure of nanocolloidal dispersions," Chinese Science Bulletin, Vol. 57, pp. 3644-3651, 2012.
- [11]. Peker S. M. and Helvaci S. S., "Solid-liquid two phase flow," Elsevier, 2011.
- [12]. Zhang W., Crittenden J., K. Li and Chen Y., "Attachment efficiency of nanoparticle aggregation in aqueous dispersions: modeling and experimental validation," Environmental Science & Technology, Vol. 46, pp. 7054-7062, 2012.
- [13]. Bhattacharjee S., Elimelech M. and Borkovec M., "DLVO interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguin's approximation," Croatica Chemica Acta, Vol. 71, pp. 883-903, 1998.
- [14]. Bradford S. A. and Torkzaban S., "Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models," Vadose Zone Journal, Vol. 7, pp. 667-681, 2008.
- [15]. Bayat A. E., Junin R., Mohsin R., Hokmabadi M. and Shamshirband S., "Influence of clay particles on Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles transport and retention through limestone porous media: measurements and mechanisms," Journal of Nanoparticle Research, Vol. 17, pp. 1-14, 2015.
- [16]. Dunphy Guzman K. A., Finnegan M. P. and Banfield J. F., "Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles," Environmental Science & Technology, Vol. 40, pp. 7688-7693, 2006.
- [17]. Walstra P., "Physical chemistry of foods," CRC Press, 2002.
- [18]. Hotze E. M., Phenrat T. and Lowry G. V., "Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment," Journal of Environmental Quality, Vol. 39, pp. 1909-1924, 2010.
- [19]. Bang S., "Self-diverting nanoparticle based in-situ gelled acids for stimulation of carbonate reservoirs," PhD Dissertation, University of Oklahoma, United States, 2017.
- [20]. Liu P., Xue H., Zhao L. Q., Fu Y., Luo Z. and Qu Z., "Analysis and simulation of rheological behavior and diverting mechanism of In Situ Self-Diverting acid," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 132, pp. 39-52, 2015.
- [21]. Fisher M. L., Colic M., Rao M. P. and Lange F. F., "Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84, pp. 713-718, 2001.



Modeling Nanoparticles Effects on Optimization of Acid Dissolution Performance and Self-diverting in Carbonate Reservoirs and Compare it with Conventional Acid

Peyman Bahmani¹, Siavash Riahi^{*1}, Maysam pournik², and Babak Aminshahidy³

¹ Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

² Mewbourne Schole of Petroleum and Geological Engineering, University of Oklahoma, OK, USA

³ Department of Petroleum Engineering, AmirKabir University of Technology, Tehran, Iran

riahi@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2937.2374

Received: May/15/2018

Accepted: August/21/2018

INTRODUCTION

Fluid is more mobile in high permeable media than low permeable one; therefore, the movement and the forward is faster in the first one. This is important because low permeable media often require acidizing. At this stage, a diverter agent is felt to move the acid to the low permeable areas; consequently, the efficiency of well stimulating is enhanced, and the operation is done well.

EXPERIMENTAL PROCEDURE THEORETICAL FOUNDATIONS

In 2005, a model for studying the acidizing of carbonate cores with hydrochloric acid has been provided by Pangda et al. Moreover, the devel-

oped model for acid gels has been obtained by the power law fluid equation (Equation 1):

$$|u|^{n-1} u = \frac{k}{\mu_{eff}} \cdot \nabla P \quad (1)$$

The mass equilibrium equation for fluids in a finite element (continuity equation) is expressed by the following equation (Equation 2) [1].

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

Then, two transition equations are considered, one for the base acid and the other for the gelling agent (as seen in Equations 3 and 4). It is clear that the solubility term appears only in the base acid transfer equation and the gelation factor only plays a diversion role:

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} + \nabla \cdot (UC) = \nabla \cdot (\varepsilon D_e \cdot \nabla C) - k_c a_v (C - C_s) \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon C_p)}{\partial t} + \nabla \cdot (UC_p) = \nabla \cdot (\varepsilon D_{ep} \cdot \nabla C_p) \quad (4)$$

There are two modes of constant injection rate and constant pressure drop to solve this set of equations. Due to the easier adjustment of the injection rate, it is usually more logical and more common to conduct a constant injection rate in both laboratory and reservoir scale.

RANDOM WALKING PARTICLE TRACKING¹

Modeling the transport of nanoparticles in heterogeneous porous media relies on Lagrangian methods and in particular, Random Walking Particle Tracking method. Moreover, the transport of a nanoparticle is caused by advection and diffusion where the convection part is affected by fluid velocity and longitudinal dispersivity while the diffusion part is affected by transverse dispersivity and brownian motion. In this approach, the Lagrangian approach is used for investigating advection term. In addition, Eulerian approach is used for diffusion term. It is obvious that location of each particle can be obtained longitudinally and transversely by using RWPT method. [2]

STICKING EFFICIENCY

sticking efficiency is defined when there are repulsive and attractive forces between nanoparticle-nanoparticle and nanoparticle-surface. It is worth noting that these two energies may cause 100% of collisions not to stick or connect. In presentation of electrostatic repulsive force and van der waals attractive force, the sticking efficiency is expressed as (Equation 5):

$$\alpha = \left((R_i + R_j) \int_{R_i+R_j}^{\infty} \frac{\exp(\frac{E_T}{k_B T})}{S^2} ds \right)^{-1} \cdot \left((R_i + R_j) \int_{R_i+R_j}^{\infty} \frac{\exp(\frac{E_{vdw}}{k_B T})}{S^2} ds \right) \quad (5)$$

E_T is the sum of repulsive and attractive energies. If collision efficiency between a nanoparticle and another nanoparticle is obvious, then:

$$E_T = E_{vdW-NN} + E_{EDL-NN} \quad (6)$$

And if the collision efficiency between nanoparticle and collector is obvious, then:

$$E_T = E_{vdW-NC} + E_{EDL-NC} \quad (7)$$

where E_{vdW-NN} is the van der waals between a particle and another particle, E_{vdW-NC} is attractive energy between particle and collector, E_{EDL-NN} is the electrostatic repulsive energy between a particle and another particle, E_{EDL-NC} is energy between particle and collector, k_B is Boltzman constant, and T is the absolute temperature.

PARTICLE - COLLECTOR AND PARTICLE-PARTICLE INTERACTION

Particle-collector interaction: attaching or detaching the particles from the surface is explained by Dr. Taghavi's approach. In this way, first two possible parameters, i.e. P_p^{att} and P_p^{det} are defined for attachment and detachment of nanoparticles from the surface (as seen in the Equations 8 and 9):

$$P_p^{att} = k_{att} j_{att} Dt \quad (8)$$

$$P_p^{det} = k_{det} Dt \quad (9)$$

Then a random number is selected for each particle (from a uniform distribution ranging between 0 and 1). Those particles whose attachment-detachment probability exceeds the random number are labeled as retained-suspended in the next time-step calculation.

1. RWPT

PARTICLE - PARTICLE INTERACTION

The sticking of clusters together is considered only due to the relationship of aggregation of particles in k size. Similarly, only one aggregation probability is defined for cluster, with i and j size (as seen in Equation 10):

$$P_{P(i)-P(j)}^{agg} = -\frac{dn_i}{n_i} = a_{PP} h(i, j) n_j Dt \quad (10)$$

A random number is defined for each pair of particles. The pair whose function is higher than random number lead to bigger cluster with new $i + j = k$ size.

RESULTS AND DISCUSSION

EFFECT OF PURE ACID

Initially, the effect of pure acid (hydrochloric acid) is obtained at two different concentrations at constant injection rate. In addition, at a concentration of 10% and an injection rate of 3.5 ml/min due to the slow process of the acid dissolution, the breakthrough time is approximately one hour, and the breakthrough volume is about 8. Also, at a concentration of 15% and the same injection rate of 3.5 ml per minute, this time is reduced to 45 minutes, with a breakthrough volume of approximately 5.8. Moreover, breakthrough time in acid concentration of 15% and an injection rate of 0.3 ml/min is approximately 160 minutes, which according to the injection rate its breakthrough volume is equal to 1.65. Hence, it indicates that the injection rate is 0.3 ml/minute is more optimal and desirable injection rate.

ACID GEL

To investigate the results caused by diverting in acidizing, five cases by changing the concentration of acid and nanoparticles, as well as the variation

of the injection rate are given in the following. The results are completely independent in these three cases. Moreover, it is worth mentioning that the experimental results are also next to each section.

In alumina, the difference in pH-isoelectric point is higher than that of silica particles; therefore, the particles exhibit more repulsive forces than the silica particles. Less collisions result in particle aggregation, and consequently, the trend of increasing the pressure drop across the core, due to the latency of the gel formation by the alumina particles, starts later than when silica nanoparticles used for gelation. Therefore, in general, when the alumina particles are present in the Nanofluid, a longer latency is observed in the gelation, and the trend of pressure reduction due to the predominance of acid dissolution will be more time consuming.

In a mixture of alumina and silica particles with respect to the mixing percentage of particles, its zero surface charge point is placed between the iep of the silica and the iep of the alumina. It is clear that this mixture forms a stronger gel more rapidly rather than an acidic fluid containing only alumina, resulting in less breakthrough volume [3].

CONCLUSIONS

According to the results, nanoparticle acids require less breakthrough volume due to acid diverting toward low permeable regions.

REFERENCES

- [1]. El-Amin M., Sun S. and Salama A., "Modeling and simulation of nanoparticle transport in multiphase flows in porous media: CO₂ sequestration," in Mathematical Methods in Fluid Dy-

namics and Simulation of Giant Oil and Gas Reservoirs, 2012.

[2]. Taghavy A., Pennell K. D. and Abriola L. M., *“Modeling coupled nanoparticle aggregation and transport in porous media: A Lagrangian approach,”* Journal of contaminant hydrology, Vol. 172, pp. 48-60, 2015.

[3]. Bang S., *“Self-diverting nanoparticle based in-situ gelled acids for stimulation of carbonate reservoirs,”* PhD Dissertation, University of Oklahoma, United States, 2017.