

سنتز، معرفی و مطالعه خواص رئولوژیکی یک سورفکتانت پلیمری جدید و بررسی اثر آن بر کشش بین‌سطحی آب و نفت در شوری‌های متفاوت

الیاس قلعه‌گلاب^۱، سیاوش ریاحی^{۱*}، محمد وطن‌خواه ورنوسفادرانی^۲ و علی نخعی^۳

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

۲- گروه شیمی، دانشگاه کارولینای شمالی، چاپل هیل، کارولینای شمالی، آمریکا

۳- گروه مهندسی نفت، پردیس بین‌المللی کیش، دانشگاه تهران، کیش، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲۳

چکیده

تزریق هم‌زمان پلیمر و سورفکتانت باعث ایجاد برهم‌کنش بین سورفکتانت و پلیمر شده و سبب کاهش قابل ملاحظه‌ای در عملکرد آن‌ها می‌گردد. یکی از راه‌حل‌های برطرف نمودن این مشکل، استفاده از مواد جدیدی به‌نام سورفکتانت پلیمری است که می‌تواند جایگزین جذابی برای روش‌های موجود باشد. این مواد جدید علاوه‌بر اینکه اثرات هم‌زمان پلیمر و سورفکتانت مانند افزایش ویسکوزیته آب، کاهش کشش بین‌سطحی آب و نفت و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن را دارا هستند، می‌تواند موجب افزایش تولید نفت نسبت به سایر روش‌های سنتی نیز گردند. در این تحقیق ابتدا پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده و پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده به‌عنوان یک سورفکتانت پلیمری با استفاده از یک گروه آب‌گریز زویتری سنتز گردید. سپس اثر این دو پلیمر به‌تنهایی و نیز در حضور هم‌زمان چهار نمک CaCl_2 ، MgCl_2 و $\text{NaCl} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ بر روی پارامترهایی از قبیل کشش بین‌سطحی آب و نفت، ویسکوزیته و تنش برشی بررسی شد. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که استفاده از پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده باعث کاهش کشش بین‌سطحی تا $4/41 \text{ mN/m}$ می‌گردد در حالی که در شرایط مشابه پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده کشش بین‌سطحی را تا $13/65 \text{ mN/m}$ کاهش می‌دهد. همچنین ویسکوزیته در شوری $1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ برای پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده آب‌گریز برابر با 174 و برای پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده 62 cp بوده که نشان می‌دهد با افزایش غلظت نمک، پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده آب‌گریز عملکرد بهتری نسبت به پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده از خود نشان می‌دهد. در همین شوری، در نرخ برشی 400 s^{-1} ، ویسکوزیته پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده آب‌گریز و پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده به‌ترتیب برابر با $1/06$ و $0/14 \text{ cp}$ اندازه‌گیری شد.

کلمات کلیدی: سورفکتانت پلیمری، کشش بین‌سطحی، شوری، ویسکوزیته، نرخ برشی

*مسئول مکاتبات

riahi@ut.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3659.2670)

مقدمه

میزان فشار موینه می‌گردد. به این صورت که با تغییر ترشوندگی، فشار موینه‌گی نیز کاهش یافته و سبب کاهش مقاومت در برابر سیال جابه‌جا کننده برای ورود به خلل و فرج سنگ می‌شود [۸]. در فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی، استفاده هم‌زمان این مکانیسم‌ها (سورفکتانت و پلیمر یا آلكالین-سورفکتانت-پلیمر) نیز انجام می‌گیرد که البته در این حالت بایستی چند فاکتور کلیدی از جمله فعل و انفعالات مولکولی بین سورفکتانت و پلیمر، هرزروی سورفکتانت به دلیل حل شدن در فاز نفت و جذب سطحی بر روی سطح سنگ مخزن با توجه به بار یون‌های سنگ را مدنظر قرار داد [۳-۹].

با توجه به مزایا و محدودیت‌های مواد مورد استفاده در فرآیند تزریق پلیمر/سورفکتانت، اگر بتوان آثار مثبت پلیمرها و سورفکتانت‌ها را در یک جزء یا ماده ایجاد کرد، این سورفکتانت پلیمری جدید می‌تواند جایگزینی مناسب برای فرآیند سنتی ازدیاد برداشت شیمیایی باشد که نقش هر دو ترکیب را در مخزن ایفا می‌کند و طبیعتاً هزینه‌ها را نیز چه از نظر مواد و چه از لحاظ عملیاتی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. در واقع استفاده از سورفکتانت پلیمری که اثرات مثبت دو ماده را در خود دارد، می‌تواند ازدیاد برداشت نفت را به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش‌های کنونی بهبود ببخشد [۱۲-۲۰]. به منظور تولید سورفکتانت‌های پلیمری، به ساختار پلی‌اکریل‌آمید یک گروه آب‌گریز اضافه می‌شود. در این مواد، گروه‌های آب‌گریز به مقدار کمی به ستون اصلی پلیمر اضافه شده و از طریق ایجاد خواص غلیظ‌کنندگی^۱ باعث اصلاح خواص رئولوژیک پلیمر از جمله افزایش ویسکوزیته آن می‌شوند [۲۱ و ۲۲]. در این سیستم جدید قسمت آب‌دوست (قابل حل در آب)، بر روی ویسکوزیته اثر گذاشته و باعث افزایش آن می‌شود در حالی که بخش آب‌گریز خواص سطحی همچون IFT و ترشوندگی را تغییر می‌دهد [۲۳ و ۲۴].

روش‌های شیمیایی ازدیاد برداشت نفت شامل تزریق مواد شیمیایی از قبیل پلیمر، سورفکتانت و آلكالین به مخزن بوده که با هدف جابه‌جایی نفت‌های به تله افتاده مورد استفاده قرار می‌گیرند. در برخی موارد این مواد به صورت هم‌زمان به مخزن تزریق می‌شوند [۱-۵]. در این روش سورفکتانت‌ها به منظور کاهش کشش بین سطحی آب و نفت و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و پلیمرها با هدف افزایش ویسکوزیته آب تزریقی و در نتیجه کاهش تحرک‌پذیری آب و نزدیک شدن آن به تحرک‌پذیری نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵ و ۶]. آلكالین‌ها نیز با اسیدهای آلی موجود در نفت واکنش داده و یک نوع سورفکتانت طبیعی با عملکردی تقریباً مشابه سورفکتانت تولید می‌کنند [۱].

مکانیسم عمل پلیمرها در افزایش برداشت نفت، بر پایه کاهش نسبت تحرک‌پذیری آب و نفت از طریق کاهش تحرک‌پذیری آب استوار است. به عبارتی می‌توان گفت هنگامی که پلیمر به آب تزریقی (سیال جابه‌جا کننده) افزوده می‌شود ویسکوزیته آب را افزایش داده و همین امر موجب کاهش و نزدیک شدن تحرک‌پذیری آب به تحرک‌پذیری نفت (سیال جابه‌جا شونده) می‌گردد. این فرآیند سبب افزایش راندمان جاروبی نفت، جلوگیری از پدیده انگشتی شدن آب و در نتیجه افزایش برداشت نفت می‌گردد. برخی از ویژگی‌های مهم پلیمرهایی که به این منظور استفاده می‌شوند عبارتند از: وزن مولکولی بالا، مقاومت مناسب در برابر تخریب مکانیکی (تنش برشی)، تحمل شوری بالا، مقاومت دمایی کافی و همچنین حلالیت کامل در آب [۷]. در فرآیند سیلاب‌زنی توسط سورفکتانت‌ها، مکانیسم افزایش برداشت براساس کاهش کشش بین سطحی (IFT) و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن صورت می‌پذیرد که البته تاثیر IFT بیشتر از تغییر ترشوندگی است. کاهش IFT بین آب و نفت و تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوستی سبب تغییر در

1. Thickeners

نمک یا در حضور یک یا دو نمک) صورت گرفته است و کمتر به مقایسه آن با پلی اکریل آمید هیدرولیز شده، توجه شده است [۳۱-۳۹]. همچنین در مطالعات قبلی در زمینه تاثیر این مواد بر کاهش کشش بین سطحی آب و نفت پژوهش های مختصری انجام شده که اثر سورفکتانت پلیمری را به تنهایی یا فقط همراه با نمک کلرید سدیم بر کاهش IFT بررسی نموده اند [۳۱ و ۳۸].

در حال حاضر که اکثر مخازن نفتی کشور به نیمه دوم عمر خود رسیده اند استفاده از روش های افزایش برداشت به ویژه روش های نوین ضروری به نظر می رسد. در این پژوهش برای نخستین بار در کشور سنتز و بررسی اثر سورفکتانت پلیمری جدید در حضور نمک های متفاوت (چهار نوع نمک) بر نمونه ای از نفت یکی از مخازن جنوب غرب کشور بررسی و با پلی اکریل آمید هیدرولیز شده، مقایسه گردید. به همین منظور دو نوع پلیمر، شامل یک پلی اکریل آمید هیدرولیز شده با درجه هیدرولیز ۲۵٪ و یک پلی اکریل آمید هیدرولیز شده اصلاح شده با یک گروه آب گریز (با درجه هیدرولیز ۲۵٪) سنتز گردید. براساس آخرین جستجوهای انجام شده گروه آب گریز اضافه شده به پلیمر و نحوه سنتز آن برای اولین بار گزارش و مورد استفاده قرار می گیرد. پلیمرهای پلی اکریل آمید هیدرولیز شده و پلی اکریل آمید اصلاح شده آب گریز سنتز شده تحت آزمایش های مربوط به ویسکوزیته و تنش برشی قرار گرفت. در مرحله بعد تاثیر این دو نوع پلیمر بر روی کشش بین سطحی آب و نفت در حضور و بدون حضور چهار نوع نمک NaCl و K_2SO_4 ، MgCl_2 ، CaCl_2 بررسی شد.

سورفکتانت های پلیمری، درشت مولکول هایی هستند که در ساختار خود هر دو بخش آب گریز و آب دوست را دارند. در مقایسه با سورفکتانت های معمولی ساختار درشت مولکول این مواد به آن ها اجازه می دهد که ساختارهای بسیار متنوع تری داشته باشند. سورفکتانت های پلیمری توسط پلیمریزاسیون منومرهای با سطح فعال یا توسط پلیمریزاسیون یک شاخه آب دوست و آب گریز ساخته می شوند [۲۵]. این مواد جدید در یک غلظت خاص (CAC)، شبیه غلظت بحرانی مایسل^۲ (CMC) سورفکتانت عمل می کنند. در این غلظت خاص، گروه های آب گریز به واسطه فعل و انفعالات بین مولکولی تمایل به تجمع در محلول آبی را به صورت هم زمان دارند. این امر باعث ایجاد تجمع های پلی مولکولاری شده که در نهایت سبب افزایش قابل توجه ضخامت مولکول می شود [۲۳، ۲۶ و ۲۷].

افزایش مقدار کمی نمک به محلول آبی پلی اکریل آمید اصلاح شده آب گریز کمک می کند تا پلاریزاسیون محلول افزایش یافته و سبب تقویت ارتباط، اتصال و تجمع گروه های آب گریز می گردد. در نتیجه این واکنش سایز هیدرودینامیکی پلیمر افزایش یافته و محلول آبی دارای خواص رئولوژی مناسبی می شود به طوری که هم پایداری بیشتری در برابر شوری پیدا می کند و هم ویسکوزیته سیستم را افزایش می دهد. بنابراین این نوع پلیمرهای دارای ترکیبات آب گریز پتانسیل خوبی برای کنترل تحرک پذیری سیال جابه جا کننده در مخازن با میزان شوری بالا و غلظت بالای یون های یک و دو ظرفیتی دارند [۲۳، ۲۸ و ۳۰]. در بررسی برخی از مقالات منتشر شده در رابطه با سورفکتانت های پلیمری، مشاهده گردید که در اکثر مطالعات تنها به سنتز این مواد پرداخته شده است و یا آزمایش های محدودی بر روی تاثیر این ماده بر ویسکوزیته و تنش برشی (بدون حضور

1. Critical Association Concentration

2. Critical Micelle Concentration

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: اکریل آمید با خلوص ۹۸٪، پلی وینیل پیرولیدون، کلرید سدیم، سولفات پتاسیم، کلرید منیزیم، هیدروکسید سدیم، اسید اکریلیک، زویتر [۲- (متاکریلویلوکسی) اتیل] دی متیل- (۳- سولفو پروپیل) آمونیوم هیدروکساید با خلوص ۹۵٪ (محصول شرکت سیگما آلدریج) و اتانول و متانول با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک. آب نمک و نفت خام مورد استفاده در این مطالعه از یکی از مخازن جنوب غرب ایران تهیه شده است.

روش‌ها

سنتز سدیم اکریلات

جهت سنتز سدیم اکریلات، هیدروکسید سدیم و اسید اکریلیک به نسبت ۱:۱ استفاده گردید. به این منظور هیدروکسید سدیم در ۵۰ cc متانول در دمای بین ۲ تا ۵ °C در یک ارلن در حضور نیتروژن حل و سپس اسید اکریلیک به تدریج به سیستم اضافه گردید. بعد از گذشت ۳۰ min نیتروژن جدا و متانول تبخیر می شود تا ماده حاصله کاملاً خشک و پودر سفید رنگی به دست آید. برای خالص سازی محصول از کلروفرم استفاده شده است. همچنین پس از خشک شدن نمونه، از آن طیف FTIR گرفته و که با طیف مرجع مطابقت داشت.

سنتز HPAM و HMZPAM

برای سنتز HPAM و HMZPAM اکریل آمید، سدیم اکریلات و شاخه آب‌گریز (فقط برای پلیمر HMZ-PAM) به صورت درصد مولی ترکیب می‌شوند که در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای این منظور از یک ارلن ته‌گرد ۵‌گرددنه با پرچ نیتروژن استفاده می‌گردد. ۲۱ g اتانول و ۹ g آب دی‌یونیزه را ترکیب کرده سپس سدیم اکریلات و اکریل آمید (برای HMZPAM، [۲- (متاکریلویلوکسی) اتیل] دی متیل- (۳- سولفو پروپیل) آمونیوم هیدروکساید به‌عنوان شاخه آب‌گریز نیز اضافه می‌گردد) به نسبت ۱:۳ در حضور ۰/۴ g پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محلول آب/الکل با چرخش ثابت مگنت حل گردید. بعد از گذشت ۳۰ min واکنش کامل شده و محلولی شیری رنگ حاصل می‌شود. سپس بدون حضور نیتروژن محلول با چرخش ثابت و در دمای ۵۵ °C در حمام آب برای مدت ۶ hr قرار داده می‌شود. محلول حاصل برای مدت ۹۰ min با سرعت ۴۵۰۰ rpm سانتریفیوژ می‌شود. سپس مایع شفاف از قسمت ته نشین شده جدا شده و برای خالص سازی به آن ۸ cc اتانول اضافه شده و برای مدت ۲۰ min با همان دور قبل سانتریفیوژ می‌گردد. بعد از آن الکل از سیستم جدا شده و پلیمر در دمای ۵۵ °C خشک می‌گردد (واکنش‌های دو پلیمر به ترتیب در شکل ۱ نمایش داده شده است).

آزمایش‌های FTIR و HNMR

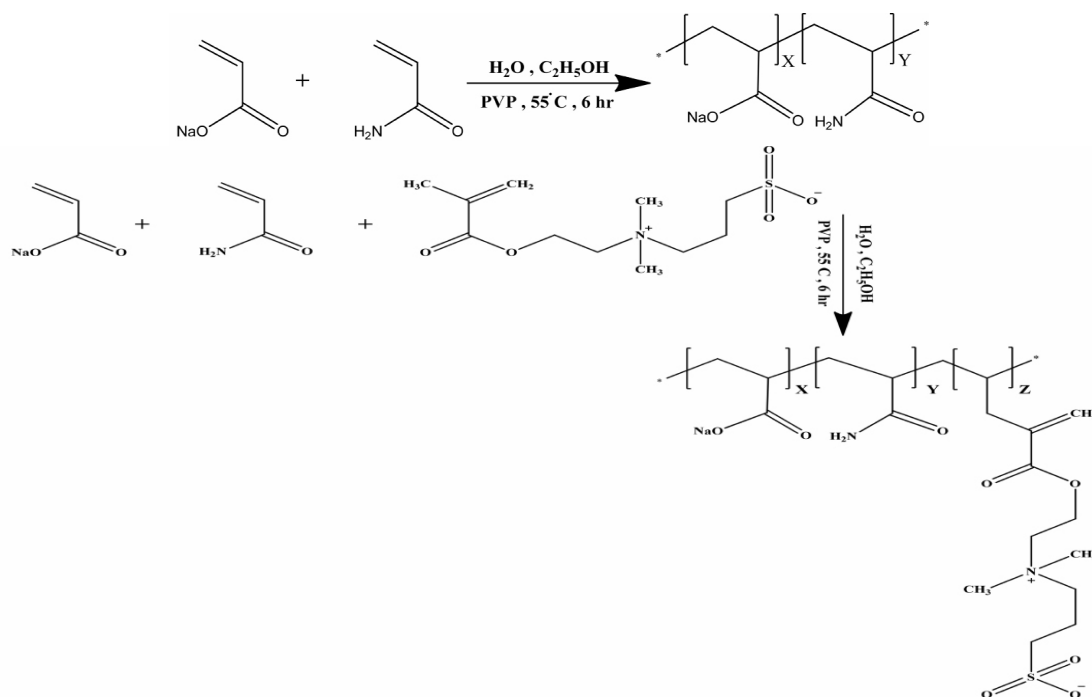
طیف‌های FTIR به روش قرص‌سازی پتاسیم برومید (KBr) و HNMR به ترتیب توسط دستگاه RX1 ساخت شرکت Perkin Elmer و دستگاه AV-III NMR ساخت شرکت Bruker انجام گردید.

آزمایش تاثیر نرخ برشی بر ویسکوزیته

به منظور بررسی تاثیر نرخ برشی بر ویسکوزیته محلول پلیمری در دمای ثابت ۳۰ °C، از دستگاه بروکفیلد DVT-III استفاده گردید. در این آزمایش‌ها ابتدا تغییرات ویسکوزیته محلول در نرخ برشی ثابت و سپس در محدوده s^{-1} ۴۰۰-۱ مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول ۱ خواص پلیمرها

Sample	AM (%mol)	NaAA(%mol)	Hydrophobic group (mol%)	Mw*10 ⁶	CAC (ppm)
HPAM	۷۵/۰۰	۲۵/۰۰	۰	۵/۷۰	۸۰۰
HMZPAM	۷۱/۲۵	۲۳/۷۵	۵	۷/۳۰	۸۰۰



شکل ۱ شماتیک سنتز پلیمرهای HPAM و HMZPAM

HPAM در آزمایشگاه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های جذب در محدوده $3401/61 \text{ cm}^{-1}$ و $3195/6 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده حضور [N-H]، پیک $2940/65 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده [C-H₃]، پیک $1671/81 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده [C=O] و پیک‌های $1405/32 \text{ cm}^{-1}$ و 1329 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور [C-N] در ترکیب هستند.

شکل ۳ طیف FTIR برای سورفکتانت پلیمری سنتز شده HMZPAM در آزمایشگاه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌گردد، پیک‌های جذب در محدوده $3422/94 \text{ cm}^{-1}$ و $3235/60 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده حضور [N-H]، پیک $2930/51 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده [CH₃]، پیک‌های $2366/71 \text{ cm}^{-1}$ و $2343/44 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده حضور نیتروژن چهار ظرفیتی [N⁺-(R)₄]، پیک $1654/78 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده [C=O-C-]، پیک‌های $1405/32 \text{ cm}^{-1}$ و 1329 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور [C-N]، پیک $1050/95 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده [S=O]، پیک $625/75 \text{ cm}^{-1}$ نیز نشان‌دهنده [C-S]، در ترکیب هستند [۳۱-۳۲].

آزمایش پایداری پلیمرها در مقابل شوری

به منظور بررسی میزان پایداری پلیمرهای HPAM و HMZPAM در برابر شوری، ابتدا محلول سازی دقیق با استفاده از نمک‌های NaCl، MgCl₂ و CaCl₂ (در غلظت‌های $2/5 \times 10^3 \text{ mg/L}$ تا $9 \times 10^4 \text{ mg/L}$) در حضور پلیمرهای مورد نظر (با غلظت ثابت $2 \times 10^3 \text{ mg/L}$) انجام گرفت و سپس ویسکوزیته هر یک از محلول‌های پلیمری در دمای ثابت 30°C اندازه‌گیری گردید.

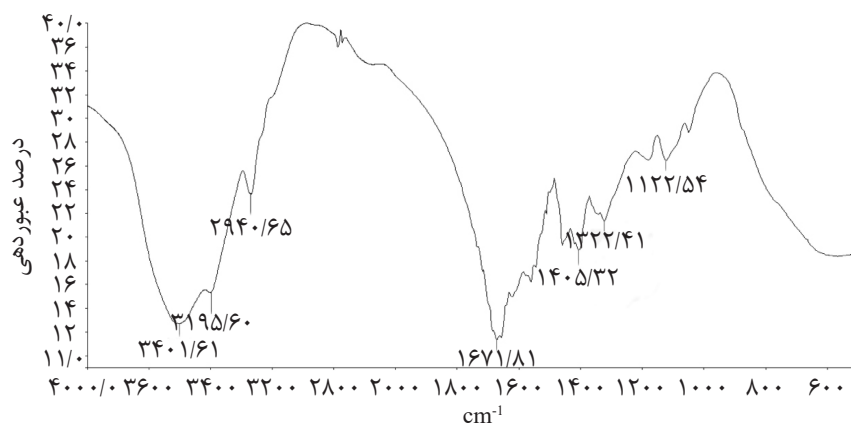
اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی

استفاده از تکنیک قطره آویزان یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی (IFT) مایع-مایع و گاز-مایع در دما و فشار بالا است. در این تحقیق از دستگاه کشش بین‌سطحی IFT ۶۰۰ ساخت شرکت فناوری آتیه پویندگان اکسیر اراک، استفاده گردید.

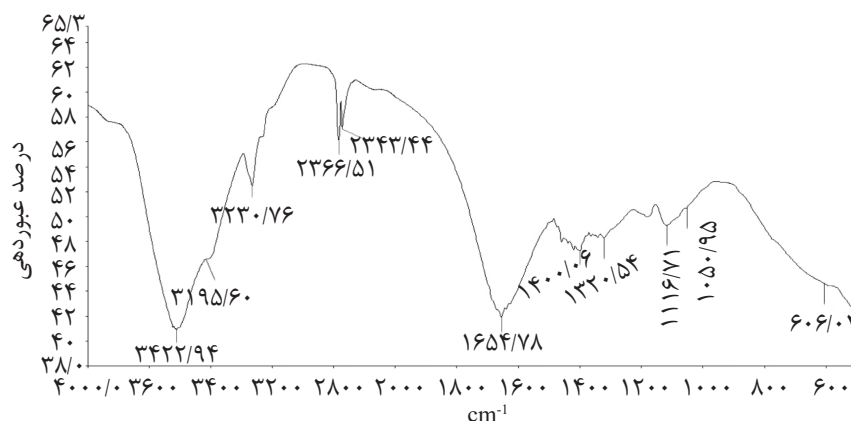
تعیین مشخصات مواد

FTIR پلیمرهای سنتز شده

شکل ۲ طیف FTIR برای پلیمر سنتز شده



شکل ۲ طیف FTIR پلیمر HPAM



شکل ۳ طیف FTIR پلیمر HMZPAM

در محدوده ۳/۵۰-۳/۸۰ ppm مربوط به $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{R}$ مشاهده می‌شود [۳۱-۳۲].

تحلیل و بررسی نتایج آزمایشات

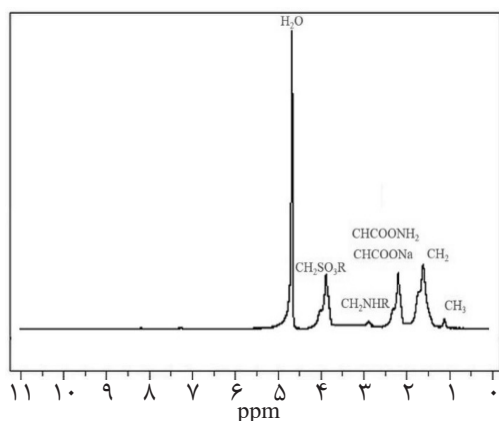
ویسکوزیته ظاهری پلیمرهای HPAM و HMZPAM

به منظور اندازه گیری و بررسی ویسکوزیته ظاهری محلول‌های پلیمری HPAM و HMZPAM در دمای ثابت 30°C ، ابتدا دو محلول پلیمری مورد نظر (در غلظت‌های ۲۵۰-۴۰۰ mg/lit) در حضور کلرید سدیم (1×10^4 mg/lit) تهیه گردید. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش میزان غلظت در دمای ثابت، ویسکوزیته ظاهری افزایش می‌یابد (شکل ۶). اما نکته قابل توجه آن است که در غلظت‌های برابر پلیمرها، محلول HMZPAM نسبت به HPAM ویسکوزیته به مراتب بالاتری را ایجاد می‌نماید.

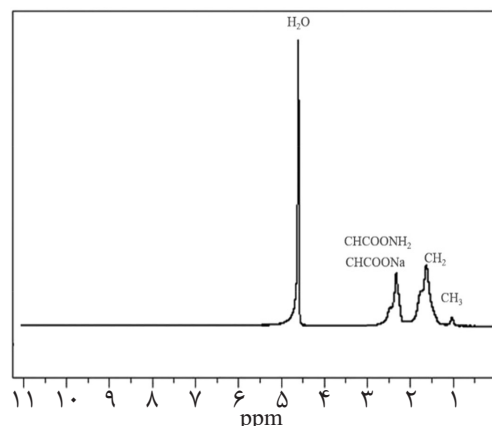
اگر بخواهیم پیک‌های دو ماده را با هم مقایسه کنیم در طیف HMZPAM پیک‌های $2366/71$ cm^{-1} و $2343/44$ cm^{-1} که نشان‌دهنده حضور نیتروژن چهار ظرفیتی $[\text{N}^+(\text{R})_4]$ است، پیک $1050/95$ cm^{-1} که نشان‌دهنده $[\text{S}=\text{O}]$ و پیک $625/75$ cm^{-1} که نشان‌دهنده $[\text{C}-\text{S}]$ است، وجود دارد.

H-NMR برای شناسایی پلیمرهای سنتز شده

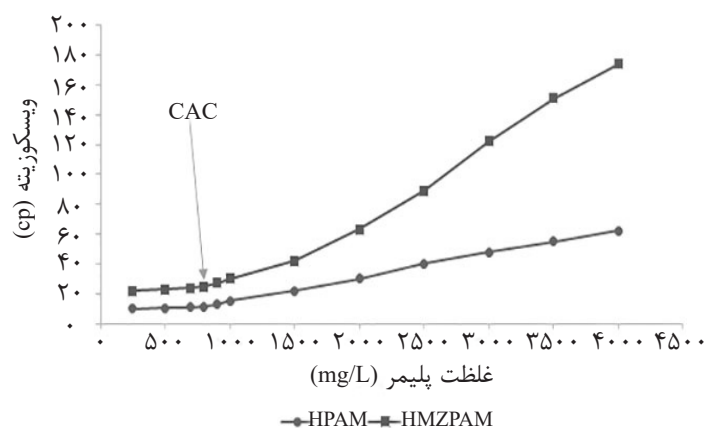
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب طیف H-NMR مربوط به پلیمرهای HPAM و HMZPAM را نشان می‌دهد. در این دو طیف، پیک‌های جذب در محدوده ppm ۴/۵۰-۵/۰۰ مربوط به آب دی یونیزه، در محدوده ppm ۲/۱۵-۲/۴۵ مربوط به CHCOONH_2 و CH^- و COONa در محدوده ppm ۱/۴۰-۱/۶۰ مربوط به CH_2 و در محدوده ppm ۱/۰۵-۱/۱۰ مربوط به CH_3 مشترک است. علاوه بر این، در شکل ۵، پیک جذب در محدوده ppm ۲/۶۰-۲/۹۵ مربوط به CH_2NHR و



شکل ۵ طیف H-NMR پلیمر HMZPAM



شکل ۴ طیف H-NMR پلیمر HPAM



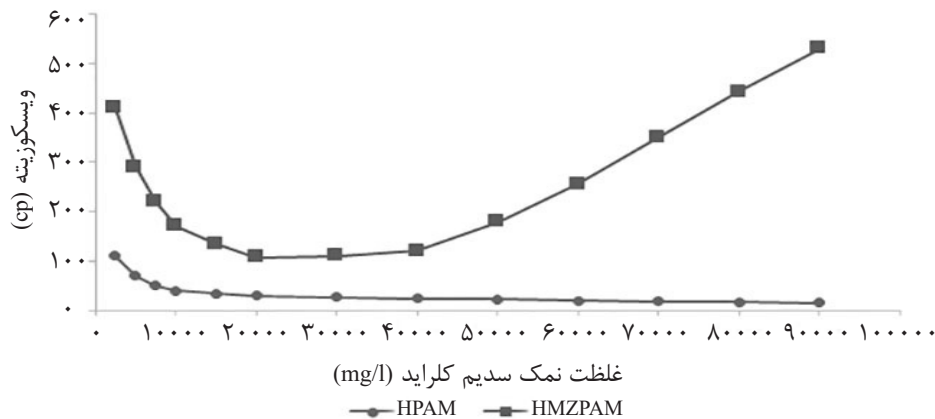
شکل ۶ ویسکوزیته ظاهری پلیمرهای HPAM و HMZPAM در حضور ۱۰۰۰۰ mg/L کلرید سدیم در دمای ۳۰ °C

هر نمونه از پلیمرها در غلظت ثابت 2×10^3 mg/L محلول‌سازی گردید. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، با افزایش غلظت نمک NaCl از $2/5 \times 10^3$ mg/L به 2×10^4 mg/L، ویسکوزیته محلول پلیمری HPAM با شیب نسبتاً تندی از ۱۱۰ cp به ۳۰ cp کاهش می‌یابد. البته با افزایش بیشتر غلظت نمک، شیب تغییرات ویسکوزیته کاهش می‌یابد به طوری که در غلظت 9×10^4 mg/L ویسکوزیته به حدودا ۱۵ cp می‌رسد. از طرفی بررسی تغییرات ویسکوزیته محلول HMZPAM نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نمک از $2/5 \times 10^3$ mg/L به 2×10^4 mg/L، ویسکوزیته از ۴۱۰ cp به حدود ۱۰۸ cp کاهش می‌یابد. پس از این روند کاهشی، تا غلظت نمک 4×10^4 mg/L ویسکوزیته محلول با اندکی افزایش به حدود ۱۲۰ cp می‌رسد.

دلیل این اختلاف ویسکوزیته را می‌توان به وجود گروه‌های آب‌گریز در ساختار پلیمر نسبت داد زیرا تجمع آن‌ها سبب کاهش فاصله بین مولکولی در ساختار این پلیمر شده و در نتیجه ارتباط بین مولکولی بیشتر می‌گردد. این امر باعث افزایش حجم شبکه مولکولی شده و در نتیجه افزایش قابل ملاحظه ویسکوزیته نسبت به محلول HPAM را در پی خواهد داشت. لازم به ذکر است که غلظت بحرانی تجمع (CAC) محلول‌های ساخته شده، برابر با ۸۰۰ mg/L است [۳۳ و ۳۷].

بررسی ویسکوزیته دو پلیمر در شوری‌های متفاوت

به منظور بررسی و مطالعه تغییرات ویسکوزیته دو پلیمر در شوری‌های متفاوت نمک‌ها، ابتدا غلظت‌های $2/5 \times 10^3$ mg/L تا 9×10^4 mg/L از نمک‌های NaCl، $MgCl_2$ و $CaCl_2$ انتخاب و به‌طور جداگانه با



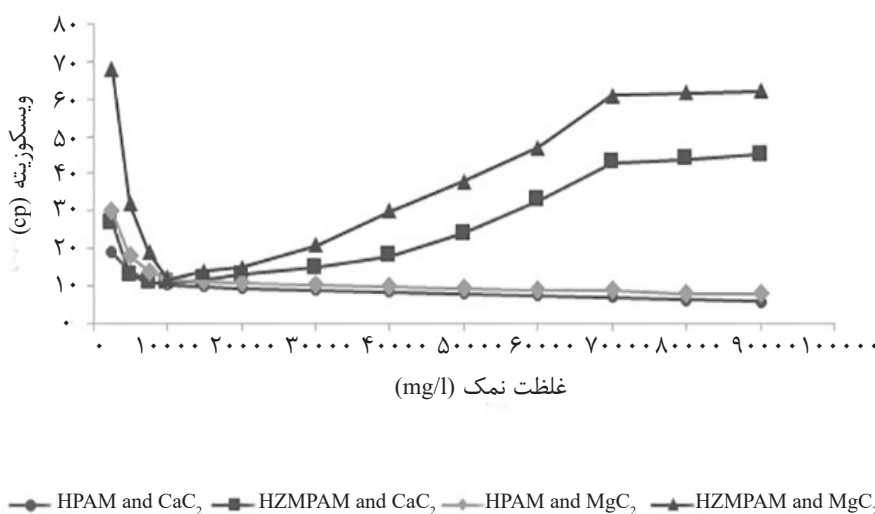
شکل ۷ تغییرات ویسکوزیته محلول‌های حاصل از ترکیب پلیمرهای HPAM و HMZPAM در غلظت ثابت (۲۰۰۰ mg/L) با غلظت‌های متفاوت از NaCl در دمای ۳۰ °C

کمک می‌کند تا پلاریزاسیون^۱ محلول افزایش یافته و ارتباط، اتصال و تجمع گروه‌های آب‌گریز تقویت گردد. در نتیجه این امر سایز هیدرودینامیکی پلیمر افزایش یافته و این محلول آبی دارای خواص رئولوژیکی مناسبی شده به گونه‌ای که هم پایداری بیشتری در برابر شوری پیدا می‌کنند و هم ویسکوزیته سیستم را افزایش می‌دهند [۲۳، ۲۸-۳۰ و ۴۰]. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ویسکوزیته محلول پلیمری در حضور این نمک‌ها همانند نمک NaCl برای HPAM دارای روند نزولی و البته با شیب بیشتری است. در ارتباط با HMZPAM نیز می‌توان گفت ویسکوزیته ابتدا روند نزولی داشته و سپس صعودی می‌گردد با این تفاوت که مقدار ویسکوزیته به مراتب کمتر از زمانی خواهد بود که NaCl در سیستم وجود داشته است. زیرا نمک‌های دو ظرفیتی به خاطر داشتن دو بار مثبت، هم‌زمان دو (COO-) در زنجیره پلیمری را جذب نموده و این موضوع سبب می‌شود که مولکول HPAM به میزان بیشتری نسبت به زمانی که با Na⁺ واکنش داده، فشرده شود و ویسکوزیته محلول به مقدار بیشتری کاهش یابد. همچنین کاتیون Ca²⁺ در مقایسه با Mg²⁺ به میزان بیشتری ویسکوزیته را کاهش می‌دهد زیرا با افزایش شعاع اتمی واکنش‌پذیری کاتیون‌ها نیز بیشتر می‌گردد.

با افزایش بیشتر غلظت نمک از این نقطه، ویسکوزیته محلول شدیداً افزایش می‌یابد به طوری که در غلظت ۹×۱۰^۴ mg/L مقدار ویسکوزیته به عدد ۵۳۰ cp می‌رسد. بررسی و مطالعه بر روی ویسکوزیته محلول پلیمری HPAM در حضور نمک NaCl نشان می‌دهد که ویسکوزیته این محلول با افزایش غلظت نمک کاهش می‌یابد زیرا کاتیون‌های محلول نمکی بارهای منفی (COO-) در ساختار پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیز شده را احاطه کرده و سبب فشرده شدن زنجیره HPAM می‌شوند [۳۴ و ۳۷].

ویسکوزیته محلول پلیمری HMZPAM در ابتدا سیر نزولی داشته که علت آن واکنش کاتیون‌های نمک با بار منفی (COO-) در ساختار این پلیمر است. اما در غلظت‌های بالاتر از ۲×۱۰^۴ mg/L ویسکوزیته محلول پلیمری افزایش می‌یابد زیرا گروه‌های آب‌گریز زنجیره پلیمر شروع به ایجاد شبکه‌های سه بعدی در سیستم نموده که سبب افزایش حجم مولکول پلیمر شده و در نتیجه موجب بالا رفتن ویسکوزیته محلول پلیمری می‌گردند [۳۴].

لازم به ذکر است که ویسکوزیته اولیه محلول سورفکتانت پلیمری HMZPAM نسبت به محلول پلیمری HPAM (در غلظت ۲/۵×۱۰^۳ mg/L) بسیار بالاتر است زیرا افزایش مقدار کمی نمک به محلول آبی پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده آب‌گریز



شکل ۸ تغییرات ویسکوزیته محلول‌های حاصل از ترکیب HPAM و HMZPAM در غلظت ثابت ۲۰۰۰۰ mg/L با غلظت‌های متفاوت از نمک‌های CaCl₂ و MgCl₂ در دمای ۳۰ °C

می‌شود. رفتار رئولوژی محلول پلیمری HMZPAM را نیز می‌توان به دو بخش تقسیم‌بندی نمود. در بخش اول، با افزایش نرخ برشی تا حدود 100 s^{-1} همانند محلول پلیمری HPAM، ویسکوزیته کاهش می‌یابد. اما در بخش دوم یعنی در نرخ‌های برشی بالاتر از 100 s^{-1} با افزایش نرخ برشی، ویسکوزیته تا حدی افزایش می‌یابد به طوری که در نرخ برشی 400 s^{-1} به مقدار $1/06 \text{ cp}$ می‌رسد. این امر به دلیل ایجاد شبکه‌های سه بعدی توسط بخش آب‌گریز موجود در ساختار پلیمر و افزایش پایداری محلول در برابر تنش برشی است [۳۵-۳۷].

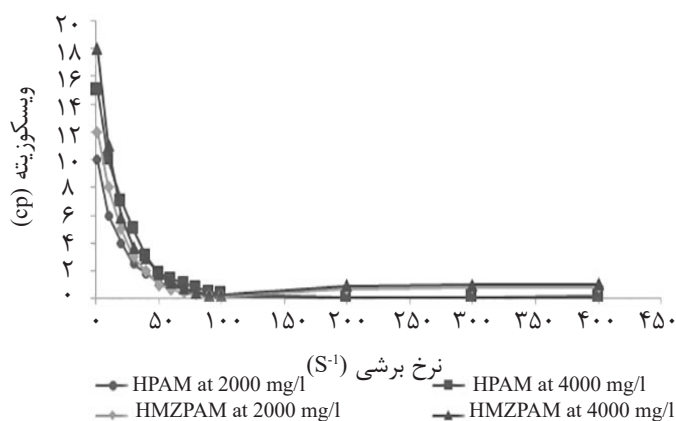
بررسی کشش بین‌سطحی محلول پلیمری و نفت خام

در این بخش از مطالعه، میزان کشش بین‌سطحی (IFT) چهار ترکیب مختلف (آب دی‌یونیزه و نفت، آب نمک و نفت، محلول پلیمری و نفت و ترکیب محلول پلیمری همراه با نمک و نفت) بررسی گردید. کشش بین‌سطحی آب دی‌یونیزه و نفت برابر با $30/56 \text{ mN/m}$ تعیین گردید. برای بررسی تاثیر نوع نمک و غلظت آن بر کشش بین‌سطحی آب و نفت، محلول‌های با غلظت‌های ۵۰۰ تا 2000 mg/L از هر چهار نمک (NaCl ، MgCl_2 ، CaCl_2 ، K_2SO_4) به صورت جداگانه (۱۶ محلول مختلف) تهیه گردید.

در محلول HMZPAM نیز روند کاهش ویسکوزیته در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی نسبت به تک ظرفیتی همانند پلیمر HPAM است زیرا واکنش‌پذیری کاتیون‌های ۲ بار مثبت بیشتر از کاتیون‌های ۱ بار مثبت است. به همین دلیل زنجیره پلیمری بیشتر فشرده شده و به دلیل پایین بودن آزادی عمل گروه‌های آب‌گریز، این گروه‌ها کمتر می‌توانند شبکه‌های سه بعدی تشکیل دهند و در نتیجه ویسکوزیته کمتری نسبت به زمانی که NaCl در محلول وجود دارد، از خود نشان می‌دهند [۳۴، ۳۷ و ۴۰].

بررسی تغییرات ویسکوزیته دو پلیمر در نرخ‌های برشی متفاوت

تغییرات ویسکوزیته محلول‌های پلیمری در دو غلظت 2000 mg/L و 4000 mg/L در حضور چهار نمک NaCl ، MgCl_2 ، CaCl_2 ، K_2SO_4 با غلظت 2500 mg/L در نرخ‌های برشی مختلف بررسی گردید. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در هر نرخ برشی ثابت، افزایش غلظت پلیمر، باعث افزایش ویسکوزیته محلول‌ها می‌شود. در محلول پلیمری HPAM با افزایش نرخ برشی، ویسکوزیته ابتدا با شیب نسبتاً زیادی کم می‌شود. سپس این شیب کاهش می‌یابد و در نرخ‌های برشی بیش از 50 s^{-1} تقریباً ثابت

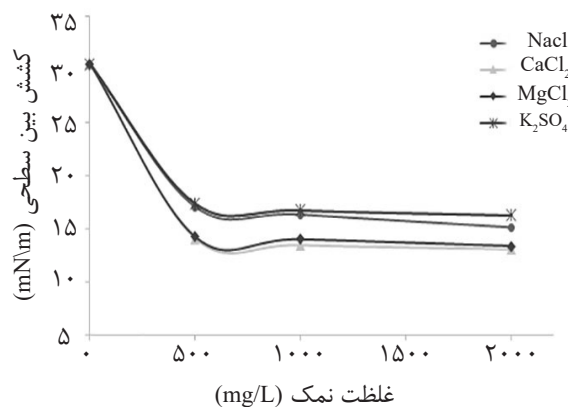


شکل ۹ بررسی تغییرات ویسکوزیته دو پلیمر با غلظت ۲۰۰۰ mg/lit و ۴۰۰۰ mg/lit در نرخ‌های برشی مختلف در حضور چهار نمک با غلظت ۲۵۰۰ mg/lit

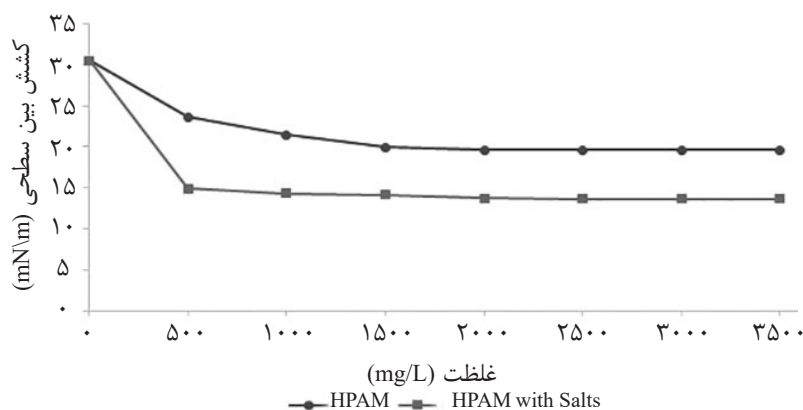
غلظت، IFT با کاهش بسیار جزئی همراه بوده و در غلظت ۲۰۰۰ mg/L به بعد تقریباً ثابت و برابر با ۱۹/۶۴ mN/m گردید. تاثیر سورفکتانت پلیمری HMZPAM بر کاهش IFT در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با افزایش غلظت پلیمر در ابتدا شیب IFT زیاد بوده به طوری که در غلظت ۱۵۰۰ mg/L تا مقدار ۱۰/۱۱ mN/m کاهش یافته است. سپس نرخ کاهش IFT کمتر شده، و در غلظت ۲۵۰۰ mg/L به مقدار ۷/۰۸ mN/m می‌رسد و در غلظت‌های بالاتر نیز تقریباً ثابت می‌گردد [۳۶ و ۳۸]. بررسی نتایج نشان می‌دهد که HMZPAM به دلیل داشتن گروه آب‌گریز در ساختار خود توانسته کشش بین‌سطحی آب و نفت را به مقدار بیشتری نسبت به HPAM کاهش دهد. در واقع اضافه شدن گروه آب‌گریز موجود در ساختار پلیمر سورفکتانت HMZPAM به زنجیره اصلی آن یعنی اکریل‌آمید (که بسیار آب‌دوست بوده و قابلیت حلالیت بالایی در آب دارد) همانند یک سورفکتانت عمل کرده و در نتیجه باعث می‌شود IFT به میزان چشم‌گیری نسبت به HPAM که شاخه آب‌گریز ندارد، کاهش پیدا کند [۳۶ و ۳۸]. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ تغییرات میزان IFT بین محلول‌های پلیمری HPAM و HMZPAM و نفت خام در حضور نمک NaCl با غلظت (mg/L) ۴۰۰۰ و نمک‌های K_2SO_4 ، $CaCl_2$ و $MgCl_2$ هر کدام با غلظت ۲۰۰۰ mg/L را نشان می‌دهند.

همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است با افزودن ۵۰۰ mg/L نمک به آب دی‌یونیزه، کاهش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت. این نرخ کاهش با افزایش غلظت نمک تا ۱۰۰۰ mg/L بیشتر شده ولی در غلظت‌های بالاتر تقریباً ثابت می‌گردد. نتایج به‌دست آمده، نشان داد که نمک $CaCl_2$ بیشترین مقدار کاهش و نمک K_2SO_4 کم‌ترین میزان کاهش IFT را خواهد داشت. در ادامه این مطالعه تاثیر ترکیب این چهار نمک با دو ترکیب متفاوت (یکی شامل هر چهار نمک با غلظت برابر mg/L ۲۵۰۰ و دیگری ترکیبی از ۴۰۰۰ mg/L از نمک NaCl و ۲۰۰۰ mg/L از هر یک از سه نمک دیگر) بر کشش بین‌سطحی آب و نفت مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها IFT برای ترکیب اول ۱۶/۱۸ mN/m و برای ترکیب دوم ۱۵/۲۴ mN/m به‌دست آمد. به منظور بررسی اثر پلیمرها بدون حضور و در حضور نمک‌ها (۴۰۰۰ mg/L از نمک NaCl و ۲۰۰۰ mg/L از هر یک از سه نمک دیگر) بر کاهش کشش بین‌سطحی آب و نفت، محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۵۰۰ تا ۳۵۰۰ mg/L تهیه گردید.

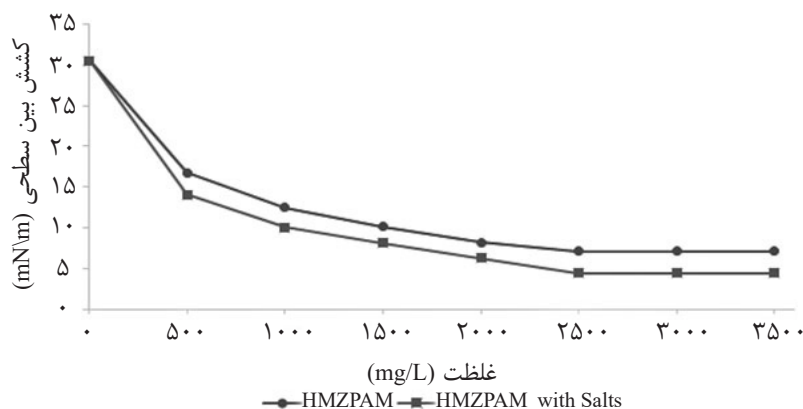
همان‌گونه که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود در غلظت ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ mg/L از پلیمر HPAM با افزایش غلظت، IFT کاهش یافته و در غلظت ۱۵۰۰ mg/L از ۳۰/۵۶ به ۱۹/۹۷ mN/m می‌رسد. سپس با افزایش



شکل ۱۰ تغییرات کشش بین سطحی آب نمک و نفت خام



شکل ۱۱ تغییرات کشش بین سطحی پلیمر HPAM و نفت خام بدون نمک و در حضور نمک‌های NaCl، CaCl₂، MgCl₂ و K₂SO₄



شکل ۱۲ تغییرات کشش بین سطحی پلیمر HMZPAM و نفت خام بدون نمک و در حضور نمک‌های NaCl، CaCl₂، MgCl₂ و K₂SO₄

۱۳/۶۵ mN/m است.

بررسی حضور نمک در محلول پلیمر HMZPAM و تاثیر آن بر کاهش IFT بین محلول پلیمر و نفت نیز نشان می‌دهد که حضور نمک‌ها باعث افزایش عملکرد پلیمر در کاهش IFT شده است.

همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد کشش بین سطحی در حضور نمک‌ها کاهش پیدا می‌کند و این مقدار کاهش بیشتر از زمانی است که در محلول پلیمری هیچ‌گونه نمکی حضور نداشت. همچنین پلیمر HPAM در حضور نمک‌ها IFT را به مقدار بیشتری کاهش داده به طوری که حداکثر میزان کاهش آن

قابل ملاحظه ویسکوزیته HPAM می‌گردد. همچنین نمک‌های دو ظرفیتی نسبت به نمک‌های یک ظرفیتی ویسکوزیته را بیشتر کاهش می‌دهند. ۳- حضور نمک در محلول HMZPAM تا غلظت 20000 mg/L سبب کاهش ویسکوزیته شده و بالاتر از آن سبب افزایش قابل توجه ویسکوزیته می‌گردد و همچنین نمک‌های دو ظرفیتی تاثیر بیشتری نسبت به نمک‌های یک ظرفیتی در کاهش ویسکوزیته دارند.

۴- مقاومت در برابر شوری HMZPAM بسیار بیشتر از HPAM است.

۵- افزایش نرخ برشی سبب کاهش ویسکوزیته در هر دو محلول پلیمری می‌شود با این وجود HMZPAM مقاومت بیشتری نسبت به HPAM در نرخ های برشی بالاتر دارد.

۶- HMZPAM در مقایسه با HPAM موجب کاهش بیشتر کشش بین سطحی محلول پلیمری و نفت خام می‌گردد و همچنین حضور نمک توانایی پلیمر برای کاهشش IFT را افزایش می‌دهد.

عملکرد این پلیمر نسبت به پلیمر HPAM به دلیل حضور گروه‌های آب‌گریز در ساختار آن و همچنین به دلیل اینکه این گروه دارای ساختار زویتری است بیشتر بوده و این پلیمر در حضور نمک‌ها IFT را به مقدار بیشتری نسبت به HPAM کاهش داده و حداقل IFT به دست آمده برای آن $4/41 \text{ mN/m}$ است.

نتیجه‌گیری

در این کار آزمایشگاهی در ابتدا دو پلیمر HPAM و HMZPAM سنتز و سپس در حضور و بدون حضور چهار نوع نمک مختلف، تاثیر آن‌ها بر پارامترهای از قبیل کشش بین سطحی آب و نفت، ویسکوزیته و تنش برشی بررسی شد.

۱- افزایش غلظت هر دو پلیمر در محلول سبب افزایش ویسکوزیته می‌گردد اما HMZPAM به مراتب ویسکوزیته بالاتری نسبت به HPAM ایجاد می‌کند.

۲- حضور نمک‌ها در محلول پلیمری باعث کاهش

مراجع

- [1]. Thomas S., "Enhanced oil recovery - An overview," Oil Gas Sci. Technol., Vol. 63, pp. 9-19, 2008.
- [2]. Alvarado V. and Manrique E., "Enhanced oil recovery: an update review," Energies, Vol. 3, pp. 1529-1575, 2010.
- [3]. Zhao T. H., Xing J. Y., Dong Z. M., Tang Y. L. and Pu W. F., "Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 54, pp. 10568-10574, 2015.
- [4]. S. Gou Z., Ye J. Chang G., Gou M. and Feng, J., "Modular amino acid amide chiral ligands for enantioselective addition of diethylzinc to aromatic aldehydes," Appl. Organomet. Chem., Vol. 25, pp. 448-453, 2011.
- [5]. Sheng J. J., "Modern chemical enhanced oil recovery (1st ed.)," Theory and Practice, Elsevier, pp. 648, 2010.
- [6]. Nazar M. F., Shah S. S. and Khosa M. A. "Microemulsions in enhanced oil recovery: a review," Petroleum science and technology, Vol. 29, No. 13, pp. 1353-1365, 2011.
- [7]. Olajire A. A. "Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges," Energy, Vol. 77, pp. 963-982, 2014.
- [8]. Hirasaki G. J., Miller C. A. and Puerto M., "Recent advances in surfactant EOR," SPE Journal, Vol. 16, pp. 889-907, 2011.
- [9]. Wever D. A. Z., Picchioni F. and Broekhuis A. A. "Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution," Progress in Polymer Science, Vol. 36, p. 1558, 2011.

- [10]. Golabi E., Seyedejn-Azad F. and Ayatollahi Sh., "Chemical induced wettability alteration of carbonate reservoir rock," Iranian Journal of Chemical Engineering, Vol. 6, No. 1, pp. 66-73, 2009.
- [11]. Golabi E., Seyedejn-Azad F., Ayatollahi Sh., Hoseini N. and Akhlaghi N., "Experimental study of wettability alteration of limestone rock from oil-wet to water-wet using various surfactants," This paper was prepared for presentation at the SPE Heavy Oil Conference Canada held in Calgary, Alberta, Canada, 12–14 June, 2012.
- [12]. Al-Sabagh A. M., "Surface activity and thermodynamic properties of water-soluble polyester surfactants based on 1, 3-dicarboxymethoxybenzene used for enhanced oil recovery," Polymer. Adv. Technol., Vol. 11, pp. 48-56, 2000.
- [13]. McCormick C. L., Kirkland S. E. and York A. W., "Synthetic routes to stimuli-responsive micelles, vesicles, and surfaces via controlled/living radical polymerization," J. Macromol. Sci., Polym. Rev., pp. 421-443, 2006.
- [14]. Busse K., Kressler J., van Eck D. and Horing S., "Synthesis of amphiphilic block copolymers based on tert-butyl methacrylate and 2-(N-methylperfluorobutanesulfonamido) ethyl methacrylate and its behavior in water," Macromolecules, Vol. 35, pp. 178-184, 2002.
- [15]. Desbrieres J. and Babak V., "Interfacial properties of chitin and chitosan based systems," Soft Matter, Issue 11, pp. 2358-2363, 2010.
- [16]. Sun J., Xu, X., Wang J., Zhang W., Yang H., Jing, X., and Shi, X. "Synthesis and emulsification properties of an amphiphilic polymer for enhanced oil recovery," Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 31, No. 7, pp. 931-935, 2010.
- [17]. Elraies K. A., Tan, I. M., Fathaddin, M. T., and Abo-Jabal, A. "Development of a new polymeric surfactant for chemical enhanced oil recovery," Petroleum Science and Technology, Vol. 29, No. 14, pp. 1521-1528, 2011.
- [18]. Fischer A., Brembilla A. and Lochon P., "Synthesis of new amphiphilic cationic block copolymers and study of their behaviour in aqueous medium as regards hydrophobic microdomain formation," Polymer, Vol. 42, No. 4, pp. 1441-1448, 2001.
- [19]. Raffa, P.; Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. "Polymeric surfactants: synthesis, properties, and links to applications," Chem. Rev., Vol. 115, No. 16, pp. 8504-8563, 2015.
- [20]. Ezell, R. G.; McCormick, C. L. "Electrolyte- and pH-responsive polyampholytes with potential as viscosity-control agents in enhanced petroleum recovery," J Appl Polym. Sci., Vol. 104, No. 5, pp. 2812-2821, 2007.
- [21]. Shashkina Y. A., Zaruslov Y. D., Smirnov V. A. Philippova O. E., Khokhlov A. R., Pryakhina T. A. and Churochkina N. A., "Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration," Polymer, Vol. 44, No. 8, pp. 2289-2293, 2003.
- [22]. Zhu D., Han Y., Zhang J., Li X. and Feng Y., "Enhancing rheological properties of hydrophobically associative polyacrylamide aqueous solutions by hybridizing with silica nanoparticles," J. Appl. Polym. Sci. Vol. 131, No. 19, pp. 8437-8445, 2014.
- [23]. Lu H., Feng Y. and Huang Z. J., "Association and effective hydrodynamic thickness of hydrophobically associating polyacrylamide through porous media," Appl. Polym. Sci. Vol. 10, Issue 3, pp. 1837-1843, 5 November 2008.
- [24]. Li X., Liu X., Chen Q., Wang Y. and Feng Y. J., "Hydrophobically associating polyacrylamides prepared by inverse suspension polymerization: synthesis, characterization and aqueous solution properties," Journal Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry, Vol. 47, Issue 4, pp. 358-367, 2010.
- [25]. Wever D. A. Z., Ramalho G., Picchioni F. and Broekhuis A. A., "Acrylamide-b-Nisopropylacrylamide block

- copolymers: synthesis by atomic transfer radical polymerization in water and the effect of the hydrophilic–hydrophobic ratio on the solution properties,*” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131, Issue 2, 2014.
- [26]. Feng Y., Billon L., Grassl B., Khoukh A., Francois J., “*Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization,*” Polymer, Vol. 43, Issue 7, pp. 2055-2064, 2002.
- [27]. Xue W., Hamley I.W., Castelletto V., Olmsted P.D., “*Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties,*” European Polymer Journal, Vol. 40, Issue 1, pp. 47-56, 2004.
- [28]. Deng Q., Li H., Li Y., Cao X., Yang Y. and Song X., “*Rheological properties and salt resistance of a hydrophobically associating polyacrylamide,*” Aust. Journal Chemical, Vol. 67, No. 10, pp. 1396-1402, 2014.
- [29]. Jia L., Yu L., Li R., Yan X., Zhang Z., “*Synthesis and solution behavior of hydrophobically associating polyacrylamide containing capsaicin-like moieties,*” Journal Applied. Polymer Science, Vol. 130, Issue 3, pp. 1794-1804, 2013.
- [30]. Feng Y., Grassl B., Billon L., Khoukh A., Francois J., “*Effects of NaCl on steady rheological behaviour in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide and its partially hydrolyzed analogues prepared by post-modification,*” Polym. Int. Vol. 51, Issue 10, pp. 939-947, 2002.
- [31]. Guo Y., Liang Y., Yang X., Feng R., Song R., Zhou J. and Gao F., “*Hydrophobic microblock length effect on the interaction strength and binding capacity between a partially hydrolyzed microblock hydrophobically associating polyacrylamide terpolymer and surfactant,*” J. APPL. POLYM. SCI., Vol. 131, Issue16, 2014.
- [32]. Guo Y., Hu J., Zhang X., Feng R. and Li H., “*Flow behavior through porous media and micro displacement performance of hydrophobically modified partially hydrolyzed,*” Society of Petroleum Engineers, SPE Journal, Vol. 21, Issue 03, June 2016.
- [33]. Gao B. J., Jiang L. D. and Liu K. K., “*Microstructure and association property of hydrophobically modified polyacrylamide of a new family,*” Eur. Polym. J., Vol. 43, Issue 10, pp. 4530-4540, October 2007.
- [34]. Wu Y., Mahmoudkhani A., Watson P.; Fenderson T. and Nair M., “*Development of new polymers with better performance under conditions of high temperature and high salinity,*” Proceedings of the Society of Petroleum Engineers (SPE) EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, 2012.
- [35]. Chang Y. and McCormick C. L., “*Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl (2-acrylamidoethyl) ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers,*” Macromolecules, Vol. 26, No. 22, pp. 6121–6126, 1 October 1993.
- [36]. Al-Sabagh A. M, Kandile N. G., El-Ghazawy R. A., Noor El-Din and El-Sharaky E. A., “*Solution properties of hydrophobically modified polyacrylamides and their potential use for polymer flooding application,*” Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 25, Issue 4, pp. 433–444, 2016.
- [37]. Sarsenbekuly B., Kang W., Fan H., Yang H., Dai C., Zhao B. and Saule B., “*Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR,*” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 514, February 2017.

- [38]. Liu R., Pu W., Wang L., Chen Q., Li Zh., Li Y. and Li B., "Solution properties and phase behavior of a combination flooding system consisting of hydrophobically amphoteric polyacrylamide, alkyl polyglycoside and n-alcohol at high salinities," RSC Advances, Vol. 5, pp. 69980–69989, 2015.
- [39]. Kamal M. Sh., Shakil Hussain S. M. and Fogang L.T., "A zwitterionic surfactant bearing unsaturated tail for enhanced oil recovery in high-temperature high-salinity reservoirs," J. Surfact. Deterg., Vol. 21, pp. 165–174, 2018.
- [40]. Chen H., Wang Z. M., Ye Z. B. and Han L. J., "The solution behavior of hydrophobically associating zwitterionic polymer in salt water," J. APPL. POLYM. SCI., Vol. 131, Issue 1, January 2014.



Petroleum Research

Petroleum Research 2019(October-November), Vol. 29, No. 107, 18-21

DOI: 10.22078/pr.2019.3659.2670

Synthesis, Introduction and Study of the Rheological Properties of a Novel Polymeric Surfactant and Its Effect on Interfacial Tension in Different Salinity

Elias Ghalehgholab¹, Siavash Riahi^{1*}, Mohammad Vatankhah-Varnosfaderani² and Ali Nakhaee^{1, 3}

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

2. Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, USA

3. Department of Petroleum Engineering, Kish International Campus, University of Tehran, Kish, Iran

riahi@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3659.2670

Received: February/27/2018

Accepted: May/13/2019

INTRODUCTION

Chemical methods for enhanced oil recovery include the injection of chemicals such as polymers, surfactants and alkaline to the reservoir which are used for transferring the trapped oils. In some cases, these substances are also injected simultaneously into the reservoir [1-5]. In this method, surfactants are used to reduce the interfacial tension between water and oil and also to change the wettability of the reservoir rock, meanwhile the polymers are used to increase the viscosity of the injected water, thereby reducing the water mobility and becoming close to the oil mobility [5,6]. Alkaline also react with organic acids available in petroleum and produce a natural surfactant which has a function almost similar to the surfactant [1].

The mechanism of polymers on enhanced oil

recovery is based on the reduction of mobility ratio of water and oil. Specifically, when the polymer is added to the water as a displacement fluid, it leads to an increase in the viscosity of the injected water and mobility of the water become close or equal to the mobility of the oil which is the displaced phase, as the result, the mobility ratio of water to oil equals to 1 or higher. As it is known, the viscosity has an inverse ratio with mobility so that with increasing the viscosity, the mobility decreases. This operation leads to an increase in the sweeping coefficient of the oil which results in enhanced oil recovery while preventing the fingering phenomenon to happen. Some of the important features of the polymers used for this purpose include high molecular weight, suitable resistance to mechanical degradation (shear rate), high salt tolerance,

sufficient thermal resistance, and also complete water solubility [7].

EXPERIMENTAL PROCEDURE

CHEMICAL MATERIALS

The materials used in this study include acrylamide with a purity degree of 98%, polyvinylpyrrolidone, sodium chloride, potassium sulfate, magnesium chloride, sodium hydroxide, acrylic acid, a zwitterion [2- (Methacryloyloxy) ethyl] dimethyl - (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide with a purity degree of 95% which were provided from Sigma Aldrich company. Ethanol and methanol with the experimental purity were provided from Merck Company. Formation water, core and crude oil were provided from one of the reservoirs located in the southwest of Iran.

METHODS

SYNTHESIS OF SODIUM ACRYLATE

Sodium acrylate was synthesized by sodium hydroxide and acrylic acid in a 1:1 ratio at temperature between 2° and 5 °C, and in the presence of nitrogen, then acrylic acid was gradually added to the system. After 30 minutes, nitrogen was removed and methanol evaporated until dried completely and a white powder was created. Chloroform was used to purify the product. After the sample was dried, an FTIR test was performed which was in accordance with the reference test by Sigma Aldrich.

POLYMERS RHEOLOGY

To measure viscosity and shear rate with controlled stress, Brookfield DVT-III apparatus was used in different conditions. Viscosity at 30 °C and shear rate range for viscosity in the fixed shear rate in the range between 1 (S-1) and 400 (S-1) were selected.

To test the resistance of HPAM and HMZPAM at 2500 to 90000 mg/l, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ were selected and solubilized separately with each polymer sample at the constant concentration of 2000 (mg/l). Then the viscosity of polymer solutions at 30°C was obtained.

INTERFACIAL TENSION

One of the widely used methods for measuring interfacial tension (IFT) between liquid-liquid and gas-liquid under the conditions of high pressure and temperature and also for determining the contact angle is pendant drop technique. In the current study, the interfacial tension measuring apparatus IFT 600 used which is manufactured by technology company of Atiyeh Poyandegan Xsir Arak. The catalysts were activated at 610 °C. It was carried out in a flow of N₂ (100 ml min⁻¹) for 60 min.

RESULTS AND DISCUSSION. FTIR OF THE SYNTHESIZED POLYMERS

In Figure 1, the FTIR spectrum for HPAM synthesized in the laboratory is shown. As shown, absorption peaks at the range of 3401.61(cm⁻¹) and 3195.6 (cm⁻¹) represent the presence of [N-H], peak at 2940.65 (cm⁻¹) indicates the presence of [C-H3], peak at 1671.81(cm⁻¹) indicates the presence of [C = O] and peaks at 1405.32 (cm⁻¹) and 1329 (cm⁻¹) and 1122.54 (cm⁻¹) indicate the presence of [C-N] in the composition.

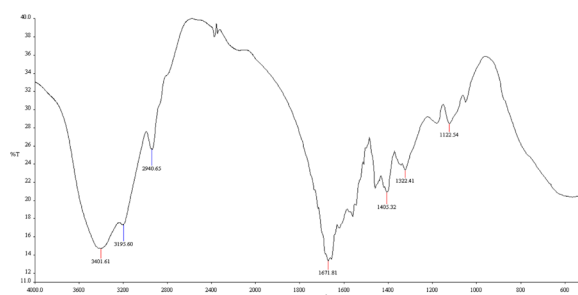


Figure 1: FTIR spectrum for HPAM polymer.

In Figure 2, the FTIR spectrum for synthesized HMZPAM in the laboratory is shown. As seen in the figure, absorption peaks at 3422.94 (cm^{-1}) and 3235.60 (cm^{-1}) indicate the presence of [N-H], peak at 2930.51 (cm^{-1}) represents [CH₃], peaks at 2366.71 (cm^{-1}) and 2343.44 (cm^{-1}) indicate the presence of quaternary nitrogen [N + - (R) 4], peak at 1654.78 represents [-C=O-C-], peaks at 1405.32 (cm^{-1}), 1329 (cm^{-1}) and 1122.54 (cm^{-1}) indicate the presence of [CN], peak at 95/1050.95 (cm^{-1}) represents [S=O] and peak 625.75 (cm^{-1}) represents [C-S] in the composition [8-9].

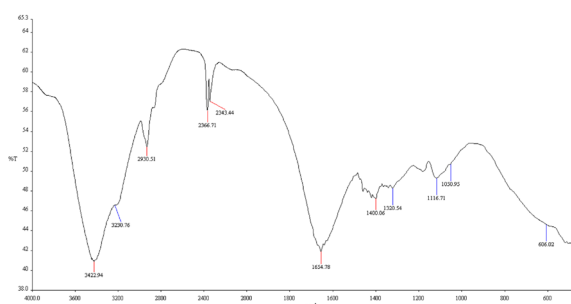


Figure 2: FTIR spectrum for HMZPAM polymer.

APPARENT VISCOSITY OF HMZPAM AND HPAM

Apparent viscosity which is one of the important properties of polymeric solutions was evaluated for both polymers at 30 °C (temperature room) and in the presence of 10000 (mg/l) of sodium chloride. For this purpose, the viscosity of two solutions was chosen at concentrations of 250 to 4000 mg/l and solubilized in deionized water. The results show that with the increase in the concentration at constant temperature, the apparent viscosity increases which were shown in Figure 3.

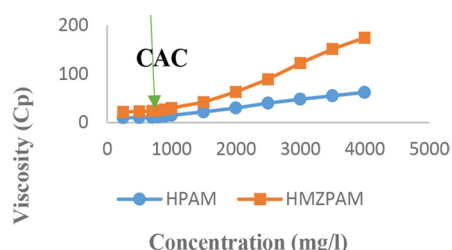


Figure 3: Apparent viscosity of HPAM and HMZPAM polymers in the presence of 10000 (mg/l) of sodium chloride at 30 °C.

On the other hand, the effect of HMZPAM on viscosity is higher than HPAM. The presence of hydrophobic groups in the HMZPAM structure and its accumulation reduces the inter-molecular distance in the structure of the polymer resulting in more molecular contacts. This factor increases the volume of the molecular network so that the increase in the number of these networks will lead to a significant increase in viscosity in comparison with the HPAM solution. In addition, as shown in the following figure, the critical accumulation concentration (CAC) for both polymers is about 800 milligrams per liter [10].

CONCLUSIONS

1. With increasing polymer concentration in the solution, the viscosity increases and HMZPAM provides more viscosity than HPAM.
2. The presence of salts in the polymeric solution led to a significant decrease in the viscosity of HPAM while two-valance salts further decreased the viscosity.
3. The presence of salt in HMZPAM solution led to a reduction in viscosity up to a concentration of 20000 (mg/l) and at concentrations higher this, the presence of salt led to a significant increase in viscosity, and also two-valance salts have a lower effect on viscosity than one-valance cation.
4. Salt resistance of HMZPAM is much higher than that of HPAM.
5. Shear rate led to a decrease in the viscosity of the polymeric solution and HMZPAM indicated a higher stress resistance.
6. HMZPAM further decreased the interfacial tension of polymeric solution and crude oil in comparison with HPAM, and also the presence of salt increased the ability of the polymer in decreasing IFT.

REFERENCES

- [1]. Thomas S., "Enhanced oil recovery - An overview," Oil Gas Sci. Technol., Vol. 63, pp. 9-19, 2008.
- [2]. Alvarado V. and Manrique E., "Enhanced oil recovery: an update review," Energies, Vol. 3, pp. 1529-1575, 2010.
- [3]. Zhao T. H., Xing J. Y., Dong Z. M., Tang Y. L. and Pu W. F., "Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 54, pp. 10568-10574, 2015.
- [4]. S. Gou Z., Ye J. Chang G., Gou M. and Feng, J., "Modular amino acid amide chiral ligands for enantioselective addition of diethylzinc to aromatic aldehydes," Appl. Organomet. Chem., Vol. 25, pp. 448-453, 2011.
- [5]. Sheng J. J., "Modern chemical enhanced oil recovery," Theory and Practice; Elsevier, pp 648, 2010.
- [6]. Nazar M. F., Shah S. S. and Khosa M. A. "Microemulsions in enhanced oil recovery: a review," Petrol Sci Technol, Vol. 29, pp. 1353-1365, 2011.
- [7]. Olajire A. A. "Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges," Energy, Vol. 77, pp. 963-982, 2014.
- [8]. Guo Y., Liang Y., Yang X., Feng R., Song R., Zhou J., Gao F., "Hydrophobic Microblock Length Effect on the Interaction Strength and Binding Capacity Between a Partially Hydrolyzed Microblock Hydrophobically Associating Polyacrylamide Terpolymer and Surfactant," J. APPL. POLYM. SCI. 2014.
- [9]. Guo Y., Hu J., Zhang X., Feng R. and Li H., "flow behavior through porous media and micro displacement performance of hydrophobically modified partially hydrolyzed," SPE, 2016.
- [10]. Gao B.J., Jiang L.D., Liu K.K., "Microstructure and association property of hydrophobically modified polyacrylamide of a new family," Eur. Polym. J. 43, 4530-4540, 2007.