

# بررسی آزمایشگاهی اثر نانولوله کربنی اسیدی بر خواص ذرات ژل پلی آکریل آمید پیش شکل داده شده برای کاربرد قطع آب چاه‌های نفت با تولید آب بالا

آیدا میرمحمدی<sup>۱</sup>، جواد حیدریان<sup>۲</sup>، سپهر صادق سمیعی<sup>۳</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>تهران، دانشگاه آزاداسلامی شهرضا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

<sup>۲</sup>تهران، ضلع غربی مجموعه ورزشی آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز توسعه فناوری نانو و کربن

<sup>۳</sup>تهران، دانشگاه آزاداسلامی تهران شرق، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

\* e-mail: aida1203@gmail.com

## چکیده

هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر نانولوله کربنی اسیدی بر خواص ذرات ژل پلی آکریل آمید پیش شکل داده شده برای کاربرد قطع آب چاه‌های نفت با تولید آب بالا می‌باشد و نسبت تورم پلیمر خالص بدون نانوفیلر (PPG) و پلیمر با نانولوله کربنی اسیدی (NC-PPG) در آب مقطر و انواع غلظت‌های مختلف آب نمک مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور مقایسه پایداری، ژل متورم شده توسط تست‌های تورم، تخریب، آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)، UV-VIS، هدایت الکتریکی و میکروسکوپ نوری بررسی شده است. نتایج نشان داد که نانولوله کربنی اسیدی بخوبی در پلیمر خالص بدون نانوفیلر توزیع شده است، نسبت تورم و پایداری در مقابل تخریب به ترتیب زیر کاهش یافت: نمونه حاوی نانولوله کربنی اسیدی؛ پلیمر خالص بدون نانوفیلر. نتایج TGA، UV-VIS و هدایت الکتریکی نیز نتایج فوق را تأیید می‌کند. بنابراین نانولوله کربنی اسیدی انتخاب مناسبی برای کنترل انطباق در چاه‌های نفت و گاز با تولید آب بالا است.

**کلید واژگان:** پلی آکریل آمید، نانولوله کربنی اسیدی، کنترل انطباق، ذرات ژل پیش شکل داده شده، تست تورم

## ۱- مقدمه

ژل‌های نانو در کنترل انطباق استفاده می‌شود. اضافه کردن نانوذرات باعث بهبودی کارایی ژل می‌شود و یکی از انواع ذرات نانو که می‌توان استفاده کرد، نانولوله کربنی اسیدی است. چائوتائو و همکارانش سنتز ذرات میکروژل پیش شکل داده شده را بررسی کردند که تحت برش شبکه‌ای شده بودند [1,2]. بای و همکارانش، ذرات ژل پیش شکل داده شده را برای بهبودی بازده جاروبی سیلابزنی آب به کار بردند. ذرات ژل پیش شکل داده شده نوع ویژه‌ای از پلیمر فوق جاذب بوده‌اند، آن را می‌توان در رنج‌های نانومتر، میکرومتر و میلی‌متر کنترل کرد؛ آنها می‌توانند بجای سیستم ژل درجا جایگزین شوند. از جمله مشکلات سیستم ژل درجا مشکل کنترل زمان ژل شدن، نامشخص بودن ژل شدن در نتیجه تخریب برش و کروماتوگرافی جزء به جزء یا رقیق‌سازی با آب سازند می‌باشند که با کاربرد ذرات ژل پیش شکل داده شده این مشکل حل می‌شود [3]. زایتون و همکارانش، تفاوت اصلی در اندازه

ذرات، زمان تورم و نسبت متورم شدن را بررسی کردند که ذرات ژل پیش شکل داده، میکروژل‌ها و پلیمرهای در اندازه زیرمیکرونی به کار رفته؛ تولید آب را کاهش می‌دهند و بازیافت نفت را در چاه‌های نفت به طور کامل بهبود می‌بخشند. میکروژل‌ها تقریباً در ده چاه گاز قوی استفاده شد که آب تولید شده‌ی آنها را کاهش داد [4]. لئو، در چین ذرات ژل پیش شکل داده شده را بررسی کرد که به طور گسترده برای کاهش تولید آب در نواحی از دست داده شده در تولید و یا چاه‌های با تزریق آب استفاده شد [5]. در مقالات تاکنون تست ژل‌های نانوکامپوزیت با نانولوله کربنی اسیدی برای کنترل انطباق بررسی نشده و تست‌های تورم، تخریب، UV-VIS، TGA، هدایت الکتریکی و میکروسکوپ نوری بر روی آنها انجام نشده است. با انجام این تحقیق و این تست‌ها قابلیت نانولوله کربنی اسیدی برای بهبود خواص ژل‌های پلی آکریل آمید برای کاربرد کنترل انطباق بررسی می‌شود. در این تحقیق با افزودن نانولوله کربنی اسیدی به پلی آکریل آمید خواص نانوکامپوزیت حاصل برای کاربرد کنترل انطباق بررسی می‌شود و از تست‌هایی نظیر: تورم، تخریب، هدایت الکتریکی، UV-VIS، TGA و میکروسکوپ نوری استفاده می‌شود.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

آکریل آمید (۹۹٪ خالص، مرک)، پتاسیم پراکسی دی سولفات (۹۹٪ خالص، سیگما-آلد ریچ)، اتیلن گلیکول دی آکریلات (۹۹٪ خالص، آلد ریچ)، نانولوله کربنی اسیدی (۹۵٪ خالص، پژوهشگاه صنعت نفت ایران)، سدیم کلرید (۹۹٪ خالص، مرک).

### ۲-۲- سنتز پلی آکریل آمید

ابتدا آکریل آمید در آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه روی هیتر همزده می‌شود تا هموزن گردد، سپس اتیلن گلیکول دی آکریلات به عنوان عامل شبکه‌ساز اضافه می‌شود و به مدت ۳۰ دقیقه با گاز نیتروژن پرچ شود؛ سپس پتاسیم پراکسی دی سولفات به عنوان آغازگر اضافه می‌شود تا به مدت ۱۵ دقیقه به طور کامل یکنواخت گردد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده می‌شود تا ژل تشکیل گردد، هنگامی که خشک شد با مخلوط کن بلند ریز می‌گردد تا پودر شود.

### ۲-۳- سنتز پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی

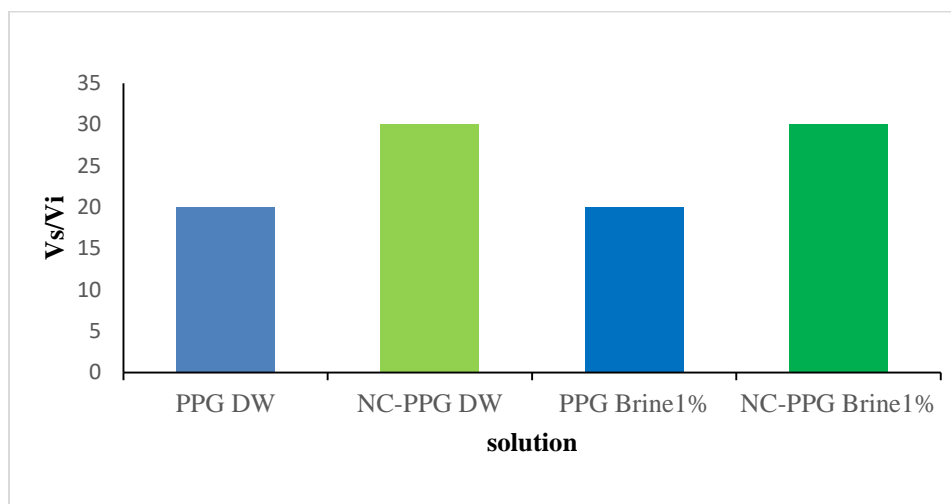
ابتدا آکریل آمید در آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه روی هیتر همزده می‌شود تا حل گردد، سپس محلول دیسپرس شده نانولوله کربنی اسیدی به آن اضافه می‌شود تا در دمای اتاق به مدت ۱۵ دقیقه یکنواخت شوند، اتیلن گلیکول دی آکریلات به عنوان عامل شبکه‌ساز اضافه می‌شود تا به مدت ۳۰ دقیقه با گاز نیتروژن پرچ شود؛ سپس پتاسیم پراکسی دی سولفات به عنوان آغازگر اضافه می‌شود تا به مدت ۱۵ دقیقه به طور کامل یکنواخت گردد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده می‌شود تا ژل تشکیل گردد، هنگامی که خشک شد با مخلوط کن بلند ریز می‌گردد تا پودر شود.

### ۳- نتایج و بحث

در این پژوهش ژل نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی برای کنترل تولید آب به روش کنترل انطباق سنتز شد و از آن PPG تهیه شد. PPG حاصل با استفاده از روش‌های متداول آنالیزی از جمله آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)، UV-VIS، تست تورم، تست تخریب، هدایت الکتریکی و میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۱- تست تورم

در شکل (۱) نمونه‌های ژل در محلول آب نمک ۱٪ و آب مقطر از نظر نسبت تورم مقایسه می‌شوند.



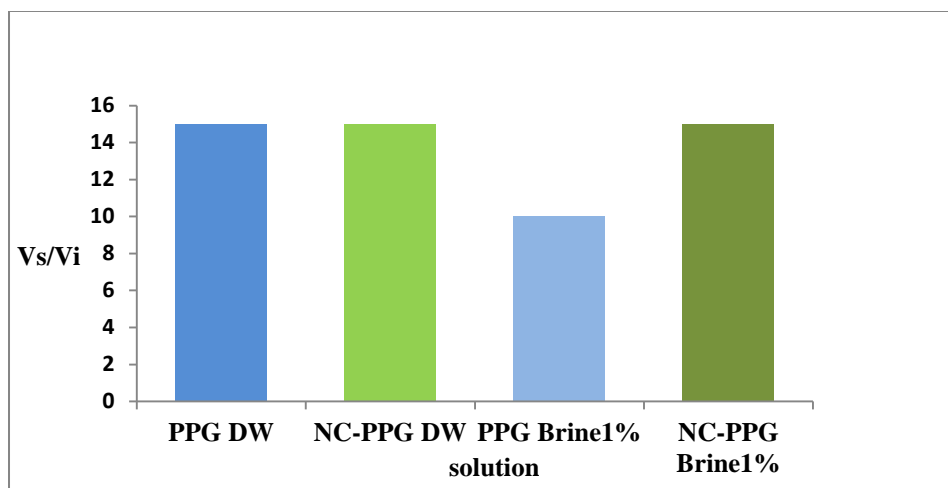
شکل ۱. نمونه‌های نسبت تورم نمونه‌های ژل در آب نمک ۱٪ و آب مقطر

شکل (۱) نشان می‌دهد که نسبت تورم نمونه‌های حاوی نانوفیلر اسیدی (NC-PPG) از نسبت تورم نمونه‌های بدون نانوفیلر (PPG) بیشتر است. تورم تمام نمونه‌ها در آب مقطر بیشتر از تورم آنها در آب نمک می‌باشد.

#### ۳-۲- تست تخریب

##### ۳-۲-۱- تست تخریب در دماهای مختلف

در شکل (۲) تست تخریب شدن نمونه‌های ژل در محلول آب نمک ۱٪ و آب مقطر نشان داده شده است.

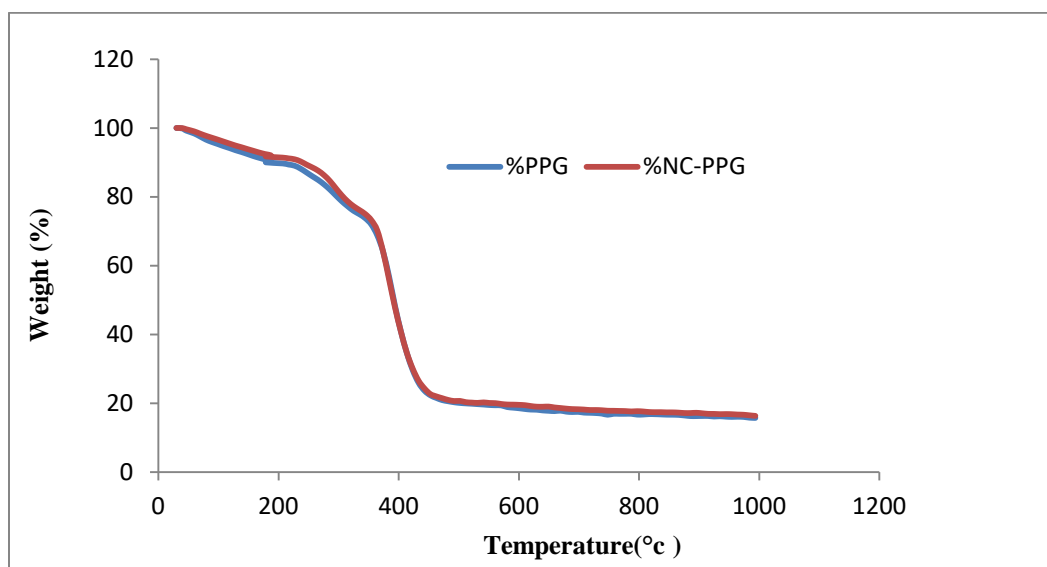


شکل ۲. نمودار تخریب شدن نمونه‌ها از دمای ۴۰°C تا ۹۰°C

از مقایسه شکل ۱ و ۲ می‌توان فهمید که برای نمونه حاوی نانوفیلر اسیدی از دمای ۴۰°C تا ۹۰°C تورم تقریباً ثابت بوده است و تغییری نکرده است و نمونه تا ۹۰°C پایدار است. نمونه بدون نانوفیلر در دمای ۷۰°C تخریب شده بود.

### ۳-۳- طیف آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)

در شکل (۳) طیف آنالیز گرما وزن سنجی نمونه‌های سنتز شده پلی آکریل آمید بدون نانوفیلر و پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی نشان داده شده است.



شکل ۳. طیف آنالیز گرما وزن سنجی نمونه‌های سنتز شده پلی آکریل آمید بدون نانوفیلر و پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی

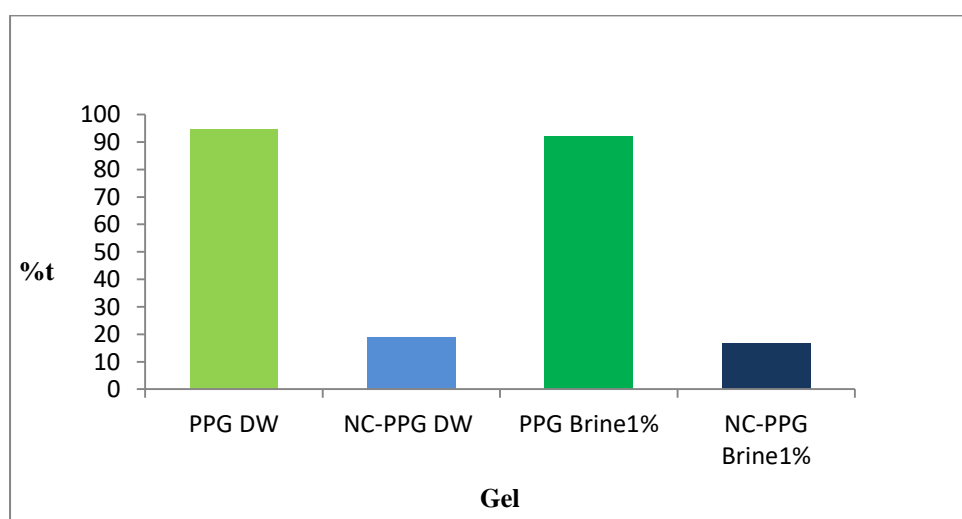
گرما وزن سنجی شکل (۳) سه مرحله اصلی تجزیه را نشان می‌دهد که در حدود ۲۱۶/۸°C، ۲۹۵/۵°C و ۴۲۳/۳°C می‌باشند. در این شکل از دست دادن تدریجی مولکول‌های آب از نقطه شروع تا حدود ۲۰۰°C به صورت تجزیه تدریجی قابل مشاهده است.

اولین و دومین قله‌های نوک تیز در شکل (۳) در  $216/8^{\circ}\text{C}$  و  $295/5^{\circ}\text{C}$  ظاهر شده‌اند که بترتیب مربوط به تجزیه حرارتی گروه‌های جانبی آمید و کربوکسیلات از زنجیر پلیمر می‌باشند، حرارت دادن بیشتر تا  $423/3^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش وزن دیگری شده که مربوط به تجزیه قسمت اصلی پلیمر می‌باشد.

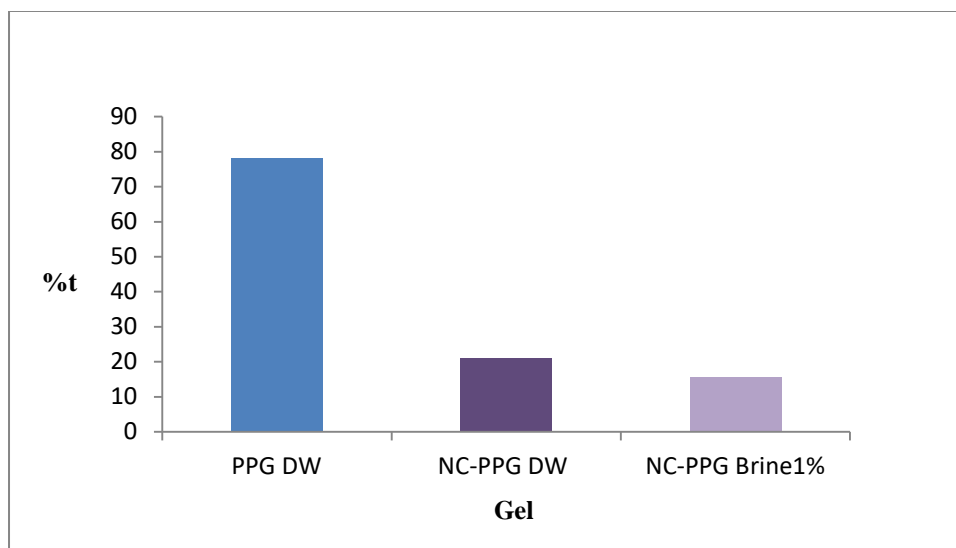
هنگامی که به پلی‌آکریل آمید نانولوله کربنی اسیدی اضافه می‌شود می‌توان تغییر عمده‌ای را در گرما وزن سنجی آن مشاهده کرد، نه تنها کاهش وزن جانبی گروه‌های آمید و کربوکسیلات در نمونه‌های پلی‌آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی کمتر شده بلکه به دماهای بالاتر افزایش پیدا کرده است.

### ۳-۴- طیف فرابنفش و مرئی (UV-VIS)

در شکل‌های (۴) و (۵) طیف‌های عبوردهی فرابنفش و مرئی نمونه‌های ژل متورم شده با آب مقطر و آب نمک ۱٪ قبل و بعد از تخریب نشان داده شده است.



شکل ۴. نمودار طیف عبوردهی فرابنفش و مرئی نمونه‌های ژل متورم با آب مقطر و آب نمک ۱٪ قبل از تخریب



شکل ۵. نمودار طیف عبوردهی فرابنفش و مرئی نمونه‌های ژل متورم با آب مقطر و آب نمک ۱٪ بعد از تخریب

مقایسه عبوردهی حلال روی نمونه‌های ژل متورم شده برای محلول آب نمک ۱٪ و آب مقطر در قبل و بعد از تخریب نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی آب مقطر عبوردهی بیشتر دارد. محلولهای ژل پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی با آب مقطر عبوردهی کمتری نسبت به همین نمونه در آب نمک ۱٪ دارند. در آب نمک ۱٪ و آب مقطر عبوردهی به صورت زیر زیاد می‌باشند:

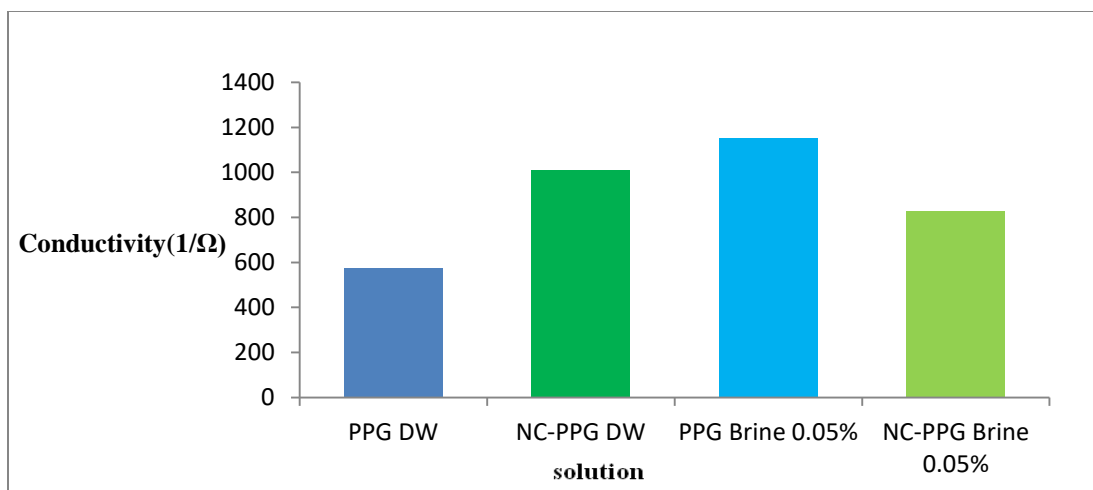
$$\text{NC-PPG} < \text{PPG}$$

هرچه عبوردهی محلول بالای ژل بیشتر باشد نشان می‌دهد ژل کمتری تخریب و به محلول وارد شده است و در نتیجه تخریب آن ژل کمتر است.

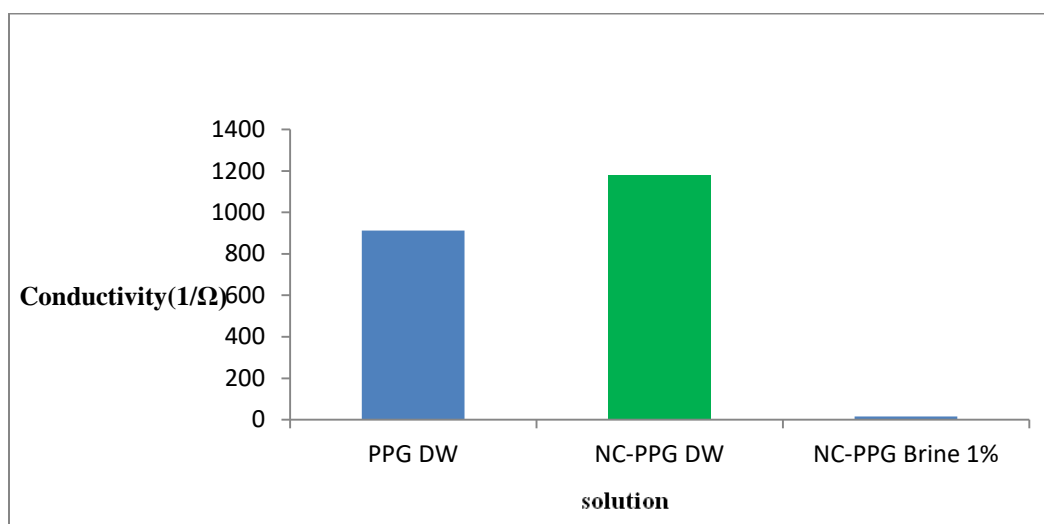
### ۳-۵- تست هدایت الکتریکی

#### ۳-۵-۱- تست هدایت الکتریکی محلول بالائی نمونه‌های ژل آب مقطر و در انواع درصد غلظت‌های آب نمک

در شکل‌های (۶) و (۷) نمودار هدایت الکتریکی محلول بالائی ژل نمونه‌هایی که در آب مقطر و در انواع درصد غلظت‌های آب نمک متورم شده‌اند قبل و بعد از تخریب نشان داده شده است.



شکل ۶. نمودار هدایت الکتریکی محلول بالائی ژل نمونه‌هایی که در آب مقطر و در انواع درصد غلظت‌های آب نمک متورم شده‌اند (قبل از تخریب)

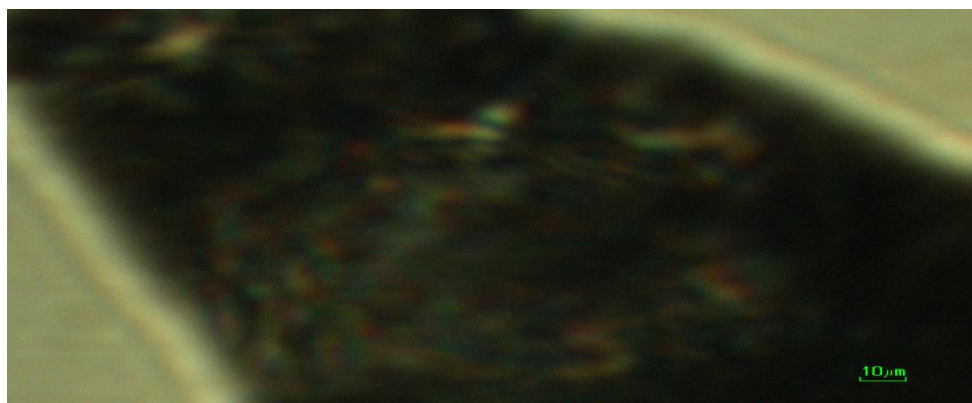


شکل ۷. نمودار هدایت الکتریکی محلول بالائی ژل نمونه‌هایی که در آب مقطر و در انواع درصد غلظت‌های آب نمک متورم شده‌اند (بعد از تخریب)

از مقایسه شکل ۶ و ۷ می‌توان فهمید که نمونه‌های حاوی نانوفیلر اسیدی در آب مقطر و آب نمک ۱٪ دارای رسانائی کمتری و پایدارتر از نمونه بدون نانوفیلر است.

### ۳-۶- میکروسکوپ نوری

در شکل (۸) تصویر پلیمر خالص بدون نانوفیلر متورم شده در آب مقطر با میکروسکوپ نوری نشان داده شده است.



شکل ۸. تصویر پلیمر خالص بدون نانوفیلر متورم شده در آب مقطر با میکروسکوپ نوری

شکل ۸ نشان می دهد پلیمر خالص بدون نانوفیلر متورم در اندازه  $2000 \times 400$  میکرومتر است.

در شکل (۹) تصویر پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی متورم شده در آب مقطر با میکروسکوپ نوری نشان داده شده است.



شکل ۹. تصویر پلیمر پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی متورم شده در آب مقطر با میکروسکوپ نوری

شکل ۹ نشان می دهد پلی آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی در اندازه  $20 \times 10$  میکرومتر است که نانولوله کربنی اسیدی بخوبی در پلیمر خالص بدون نانوفیلر توزیع شده اند.



#### ۴- نتیجه گیری

PPG حاوی نانوفیلر اسیدی دارای کارایی بسیار زیادی برای عنوان کنترل انطباق است. نسبت تورم بین نمونه‌ها به ترتیب زیر کاهش یافت: پلی‌آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی، پلی‌آکریل آمید خالص بدون نانو فیلر. نسبت تورم نمونه‌های ژل در آب نمک کمتر از آب مقطر بوده. نتایج طیف‌آنالیز گرما وزن سنجی نشان داد که پایداری گرمایی نمونه‌ها به‌ترتیب زیر کاهش یافت: پلی‌آکریل آمید حاوی نانولوله کربنی اسیدی، پلی‌آکریل آمید خالص بدون نانو فیلر. نتایج تست تخریب نشان داد پلیمر حاوی نانولوله کربنی در دماهای مختلف و بالا پایدار است اما پلیمر خالص بدون نانوفیلر ناپایدار است. نتایج طیف عبور دهی فرابنفش و مرئی نشان داد که تخریب پلیمر حاوی نانولوله کربنی اسیدی نسبت به پلیمر خالص بدون نانوفیلر کمتر است، نتایج میکروسکوپ نوری نشان داد که توزیع ذرات نانولوله کربنی اسیدی در ژل خوب بوده و یکنواخت توزیع شده است. نتایج هدایت الکتریکی نشان داد که پلیمر حاوی نانولوله کربنی اسیدی رسانائی کمتری دارد و پایداری آن از پلیمر خالص بدون نانوفیلر است. ژل‌های حاوی نانولوله کربنی اسیدی برای افزایش ازدیاد برداشت نفت و گاز و کاهش تولید آب چاه‌های نفت و گاز بسیار مناسب است.

#### مراجع

1. Chauveteau.G., Omair. A., Tabary. R.(2000). Controlling Gelation Time and Microgel Size for Water Shutoff: International Journal for SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 38(5), 3-5.
2. Chauveteau.G., Omair. A., Bordeaux.U.(2001). New Size Controlled Microgels for Oil Production: International Journal for SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 45(7), 13-16.
3. Bai. B., Li. L., Liu. Y.(2007). Conformance Control by Preformed Particle Gel Factors Affecting Its Properties and Applications: International Journal for SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 10(4), 415-210.
4. Zaitoun. A., Tabary. R., Rousseau. D.(2007). Using Microgels to Shutoff Water in Gas Storage wells: International Journal for SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 56(6), 67.
5. Liu. Y., Bai. B., Wang. Y.(2010). Applied Technologies and Prospects of Conformance Control Treatments in China: International Journal for Oil and Gas Science Technology, 65(6), 1-20.