

بررسی عملکرد نانو ذرات سیلیکا در افزایش استحکام ژل پلیمر تهیه شده از پلی اکریل آمید در شرایط چاه نفت

کاملیا زارعی^۱، محسن وفايي سفتي^{۱*}، احمد رضا بهرامیان^{۲*}، مهسا باغبان صالحی^۳
۱-تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵
۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵
۳-تهران، پژوهشکده نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، صندوق پستی ۱۸۶-۱۴۳۳۵

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای

سال اول، شماره ۲، نسخه ۱،

زمستان ۱۳۹۶، صفحه ۴۹-۳۹

چکیده

با توجه به عمر طولانی بسیاری از چاه‌های نفت و گاز، لزوم انسداد موقت آن‌ها به منظور عملیات تعمیر چاه بسیار ضروری به نظر می‌رسد. یکی از روش‌های نوین، استفاده از مجرابندهای ژله‌ای است. استحکام هیدروژل در شرایط چاه مورد نظر از مهمترین چالش‌ها در زمینه کاربرد هیدروژل‌های پلیمری در انسداد موقت چاه به منظور عملیات تعمیر است. در این پژوهش از نانو ذرات سیلیکا به عنوان عامل بهبود استحکام ژل پلیمرهای پلیمری و از آزمون‌های بطری و رئولوژی برای بررسی استحکام آن در شرایط چاه مورد نظر (دما و شوری زیاد) استفاده شد. همچنین خواص استحکامی هیدروژل رفتار تورمی آن در محیط‌های مختلف آب مقطر، آب سازند، آب شیر و نفت مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد با افزودن نانوذرات استحکام هیدروژل از ۵۲۱ Pa به حدود ۲۶۲۰۰ Pa افزایش یافت (۵۰۰۰ درصد افزایش). همچنین با افزایش استحکام ژل، تورم آن در محیط آبی کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. بر اساس نتایج بدست آمده در پژوهش حاضر، نمونه ژل پلیمر حاوی ۹ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا با استحکام ساختاری و پایداری حرارتی در دمای ۹۰ C برای انجام مطالعات میدانی معرفی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

استحکام ژل پلیمری
مدول الاستیک
رئولوژی
نانو ذره
تورم

*مسئول مکاتبات:

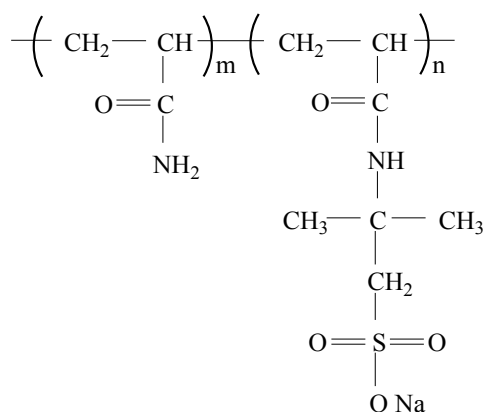
vafaiesm@modares.ac.ir

abahramian@modares.ac.ir

۱ مقدمه

عمر طولانی برخی از چاه‌های نفت و گاز مورد استفاده در جهان سبب مشکلاتی از قبیل فرسودگی تجهیزات و مشکلات داخلی ناشی از اتصالات محدود و معیوب بودن آن‌ها شده است. به همین علت برای ادامه بهره برداری از آن‌ها نیاز به انسداد موقت چاه برای انجام برخی عملیات لازم و ضروری به نظر می‌رسد [۱,۲]. عموماً تعمیرات در حضور دکل حفاری انجام می‌گیرد که هزینه‌های زیادی را به کارفرما تحمیل می‌کند. از روش‌های مختلف مکانیکی و شیمیایی که برای انسداد موقت چاه پیشنهاد شده است، معمولاً تمایل به استفاده از روش‌های مکانیکی به دلیل نیاز به تجهیزات خاص در محل عملیات و گران بودن آن کمتر است [۳]. امروزه یکی از روش‌های نوین در انسداد موقت چاه استفاده از ژل‌های پلیمری است که دارای هزینه عملیاتی مقرون به صرفه‌تر و ایمنی بیشتری است [۴]. ژل پلیمرها دارای ساختار سه بعدی شامل پلیمرهای آبدوست با عوامل شبکه ساز هستند و به دلیل دارا بودن بیشتر از ۹۵٪ آب در ساختار شبکه سه بعدی شان، دارای هزینه عملیاتی پایین‌تر بوده و ایمنی بیشتری دارند [۵,۶]. عوامل شبکه ساز باعث اتصال زنجیره پلیمر به یکدیگر می‌شود. شبکه‌ها از پلیمرهای همگن یا کوپلیمر تشکیل شده‌اند و به دلیل اتصالات عرضی شیمیایی و یا اتصالات عرضی فیزیکی غیر قابل حل در حلال هستند. ساختار شبکه و خواص فیزیکی پایدار ژل پلیمرها به دلیل ایجاد این اتصالات است [۷]. این شبکه‌های پلیمری به دلیل حضور گروه‌های آبدوست توانایی جذب مقدار زیادی از حلال‌های آبی را در محلول‌های آبی دارند [۸,۹]. ژل پلیمرها به دلیل سازگاری ترمودینامیکی با آب می‌توانند در محیط‌های آبی متورم شوند [۱۰]. افزودن یون‌های چند ظرفیتی فلزی مانند Cr^{+3} , Al^{+3} , Zr^{+4} در محلول‌های پلیمری باعث ایجاد باندهای پلیمری بین ماکرومولکول‌ها در هنگام تشکیل ژل می‌شود که فرآیندی بازگشت ناپذیر است (حالت سیالیت ندارد) و خواص مکانیکی ژل را بهبود می‌دهد [۱۱]. محلول قبل از سفت شدن

و تبدیل به ژل، ژلانت نامیده می‌شود [۱۲]. در طول فرایند ژل شدن ماکرو مولکول‌های پلیمر در حضور یون‌های فلزی با ایجاد پیوند یونی بین گروه‌های با بار منفی در زنجیره پلیمر (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل آزاد) با کاتیون‌های فلزی ساختار سه بعدی ژل را تشکیل می‌دهند [۱۱,۱۳-۱۵]. ساختار سه بعدی ژل پس از نفوذ ژلانت به ناحیه مورد نظر در چاه تشکیل می‌شود که این امر به شدت به ساختار و ترکیب آن وابسته است. بنابراین در فرآیند تزریق ژل پلیمر به چاه، پی بردن به کیفیت ژل پلیمر از نظر ترکیب شیمیایی، پایداری (مکانیکی و دمایی) ژل تشکیل شده و استحکام آن عامل کلیدی در موفقیت عملکرد آن است. پلیمر پلی اکریل آمید هیدرولیز شده به دلیل پایداری در دمای بالا و شوری زیاد (آب سازند) از پلیمرهای پر کاربرد در صنعت حفاری است [۱۶,۱۷]. امروزه برای بهبود استحکام ژل از نانو ذرات مانند مونت مورلونیت و سیلیکا استفاده می‌شود. در پژوهش اخیر نانو کامپوزیت پلی اکریل آمید با استفاده از نانو ذرات سیلیکا تهیه شد. ذرات سیلیکا آب دوستی شدیدی دارند. وجود گروه‌های هیدروکسی در ساختارشان سبب تجمع آسان در بسترهای پلیمر می‌شود. در پژوهش‌های انجام شده برای استفاده از نانو ذرات سیلیکا نیاز به اصلاح ساختار آن وجود دارد [۱۸,۱۹]. ولی در این پژوهش از نوعی سیلیکا استفاده شد که نیاز به اصلاح ساختاری ندارد. در این پژوهش هدف طراحی و ساخت ژل پلیمری با قابلیت انسداد موقت چاه برای اهداف تعمیر و نگهداری است. برای تهیه ژل پلیمر از پلیمر پلی اکریل آمید (شرکت SNF)، عامل شبکه ساز کروم و برای بهبود استحکام آن از نانو ذرات سیلیکا استفاده شده است. زمان ژل شدن و خواص استحکامی این ژل پلیمرها از طریق آزمون‌های بطری و رئومتر در دمای یکی از چاه‌های ایران (۹۰ °C) مورد ارزیابی قرار گرفت. ژل مناسب از نظر زمان بندش با استفاده از روش کیفی آزمایش بطری (که در آن از کد بندی Sydansk جهت تعیین استحکام و سازگاری ژل استفاده می‌شود) انتخاب گردید. با توجه



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر پلی اکریل آمید سولفونه

شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر پلی اکریل آمید سولفونه (CB162) همزده می شود، اضافه شد. همزدن به مدت ۱۵ دقیقه برای رسیدن به یک محلول پلیمری همگن ادامه داشت. در نهایت محلول همگن (ژلانت) به درون بطری شیشه ای ریخته می شود و در دمای ۹۰°C برای واکنش شبکه شدن در آن نگهداری شده و در بازه های مختلف زمانی مورد ارزیابی قرار می گیرد. در حین شبکه شدن، عامل شبکه ساز کروم با گروه کربوکسیلات (-COO) پلیمر واکنش داده و در نتیجه تحت شرایط دمایی مورد نظر و بعد از مدت زمان معینی یک شبکه سه بعدی مستحکم از ژل را تشکیل می دهد [۲۰]. برای تهیه ژل پلیمرها از غلظت پلیمر ۱ تا ۳/۵٪ وزنی، غلظت عامل شبکه ساز کروم ۰/۱ تا ۰/۸٪ وزنی و غلظت نانو ذرات سیلیکا ۳ تا ۱۲٪ وزنی نسبت به پلیمر استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات آب سازند یکی از مخازن جنوب ایران (در دمای ۳۰°C)

پارامتر	میلی گرم در لیتر
سدیم	۶۱۹۲۰
کلسیم	۱۳۶۰۰
پتاسیم	۲۰۲۴
منیزیم	۲۶۷۳
کلراید	۱۲۹۰۹۳
pH	۵/۵
TDS	۲۱۱۶۸۸

به شرایط عملیاتی متصور (پایداری حرارتی و مکانیکی در آب سازند و نفت و دمای ۹۰°C) برای محصول، از نانو ذره سیلیکا به عنوان عامل افزایش دهنده استحکام ژل پلیمر استفاده شد. سپس خواص تورم ژل پلیمر بررسی و استحکام آن با آزمون رئولوژیکی جاروب زمان و کرنش (strain sweep) به صورت کمی محاسبه شد.

۲ تجزیه مواد

در این تحقیق از پلی اکریل آمید هیدرولیز شده جزئی (PHPA) Hydrolysis Degree or Proportion of Acrylate Monomers in the Polymer chain با وزن مولکولی ۶ میلیون دالتون محصول شرکت SNF فرانسه استفاده شد. در این نوع پلیمرها گروه سولفون جایگزین گروه عاملی آمید (NH₂) شده و در نتیجه مقاومت این نوع پلیمرها در مقابل یون های دو ظرفیتی نسبت به پلیمرهای معمولی افزایش می یابد. ساختار این پلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پژوهش از عامل شبکه کننده استات کروم محصول شرکت Carlo Erba و نانو ذرات سیلیکا، ابروسیل محصول شرکت دگوسا در ساخت ژل استفاده شد. آب دو بار تقطیر به عنوان حلال برای تهیه محلول های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. آب سازند مورد نیاز آزمون های تورم از یکی از مخازن جنوب ایران تهیه شد و مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۲ آماده سازی نمونه های آزمایش

ژل پلیمر شامل یک پلیمر قابل حل در آب، حلال (آب) و عامل شبکه ساز است. ژل پلیمر قبل از ژل شدن، محلول ژلانت نامیده می شود و در مقابل دما و با گذشت زمان به یک جسم نیمه جامد تحت عنوان ژل تبدیل می شود. فرآیند ژل شدن طبق مراحل زیر انجام می شود. ابتدا محلول پلیمر اکریل آمید توسط آب مقطر به عنوان حلال ساخته شد. سپس عامل شبکه ساز و نانو ذرات هر کدام به طور جداگانه در آب مقطر حل شده و به محلول پلیمر که توسط همزن مغناطیسی (Stuart)

از بین ژل پلیمرهای تهیه شده، ژل پلیمر با غلظت ۲/۳٪ وزنی از پلیمر و ۰/۴٪ وزنی از عامل شبکه ساز به عنوان غلظت بهینه برای انجام آزمون تاثیر نانو ذرات بر استحکام ژل پلیمر انتخاب شد. این غلظت بهینه براساس عدم چروکیدگی (Syneresis) در مدت یک ماه و زمان بندش در کمتر از ۲ ساعت بود.

۲-۳ آزمون‌ها

۲-۳-۱ اندازه گیری زمان تشکیل هیدروژل

الف) آزمون بطری

برای زمان تشکیل ژل تعریف‌های گوناگونی وجود دارد که ساده ترین آن بر طبق کدبندی سیدانسک (Sydansk) است [۵]. بر این اساس زمان لازم برای تهیه یک ژل با استحکام ویژه به عنوان زمان تشکیل ژل تلقی می شود. که این زمان معمولاً از طریق آزمون بطری و برای مشاهده کیفیت استحکام ژل‌های پلیمری ساخته شده انجام می شود و نمونه‌های مناسب برای انجام آزمون‌های کمی را معرفی می نماید. هدف از انجام آزمون‌های بطری تعیین محدوده غلظت اجزای سامانه ژل پلیمر است که منجر به تشکیل ژل قابل مشاهده

شود. در این روش ابتدا محلول ژلانت تهیه شده و در داخل بطری ریخته و در مرحله بعد بطری‌ها را در آن قرار داده و در بازه‌های زمانی مختلف با وارونه کردن بطری حاوی ژلانت و بر اساس چگونگی حرکت ژلانت در داخل بطری، استحکام آن بر طبق حرکت سیالات در داخل بطری و کدبندی سیدانسک مطابق جدول ۲ به طور کیفی تعیین می شود [۲۱]. در این روش زمان تشکیل شبکه سه بعدی ژل بر اساس میزان استحکام ژل، به صورت کدهای الفبایی بیان می شود که در آن کدهای A, B, C, D, E مربوط به ژل روان، کدهای F, G, H مربوط به ژل غیر روان و کدهای I, J مربوط به ژل سفت است و جزئیات در جدول ۲ آورده شده است.

ب) آزمون رئولوژی

از دیدگاه استاتیکی، زمان افزایش ناگهانی گرانشی، زمان تشکیل ژل خواهد بود [۲۲]. هم چنین در برخی منابع زمانی که شیب مدول الاستیک بر حسب زمان به بالاترین مقدار خود می رسد نیز به عنوان زمان ژل شدن یاد می شود [۲۲، ۲۳]. برای انجام آزمون‌های رئولوژی نمونه‌ها از رئومتر MCR ۵۰۲ ساخت شرکت

جدول ۲- مشخصات کدهای آزمایش بطری و محدوده گرانشی مربوط با آن [۵]

کد	شرح کد
A	سیالیت و لزجت ژل با محلول پلیمر اولیه هیچ تفاوتی ندارد.
B	ژل تشکیل شده ولی به مقدار ناچیزی از محلول پلیمر اولیه ویسکوزتر و تقریباً به شدت روان است.
C	بیشتر ژل تشکیل شده با وارونه کردن ظرف به سمت دهانه بطری جریان می یابد.
D	تمام ژل تشکیل شده به صورت یک توده پیوسته با نیروی جاذبه حرکت می کند.
E	تنها قسمتی از ژل تشکیل شده با نیروی جاذبه حرکت می کند.
F	ژل جریان پیدا نمی کند و به میزان زیادی خاصیت کشسانی دارد.
G	ژل روان نیست و تنها بخشی از آن به سختی تغییر شکل می دهد.
H	با وارونه کردن ظرف تنها سطح ژل به میزان ناچیزی تغییر شکل می دهد.
I	ژل سفت است و سطح آن نیز تغییر شکل نمی دهد. (شکل ژل با برگردن ظرف تغییر نمی کند).
J	ژل کاملاً سفت و منسجم است و تنها با ضربه و کشش از بطری جدا می شود.

۳-۱ زمان بندش

در این پژوهش نمونه‌هایی از ژلانت با غلظت‌های مختلف از پلیمر، عامل شبکه‌ساز کروم و نانو ذرات سیلیکا تهیه و در آن با دمای ۹۰°C تا رسیدن به ژل مستحکم با کد H نگهداری شد. غلظت پلیمر و عامل شبکه‌ساز در زمان بندش ژل موثر است ولی تاثیر غلظت پلیمر نسبت به عامل شبکه‌ساز بیشتر است [۲۷]. افزایش غلظت پلیمر باعث افزایش سایت‌های فعال در زنجیره پلیمر برای واکنش با عامل شبکه‌ساز کروم و افزایش سرعت واکنش شده که در نتیجه آن زمان بندش ژل کاهش می‌یابد [۲۸]. ژل پلیمر با غلظت ۲/۳٪ وزنی از پلیمر و ۰/۴٪ وزنی از عامل شبکه‌ساز کروم دارای پایداری حرارتی و عدم چروکیدگی در مدت ۲ ماه بود که برای بررسی تاثیر نانو ذرات سیلیکا بر استحکام آن انتخاب شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات باعث افزایش زمان بندش در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد می‌شود. افزایش زمان بندش می‌تواند به دلیل ساختار خوشه‌ای شکل نانوذرات سیلیکا و وجود گروه‌های OH در اطراف آن و هم چنین اندازه بسیار ریز ذرات باشد که سبب می‌شود حجم زیادی از ژل توسط شبکه پرکننده اشغال شود. در نتیجه برهم کنش پلیمر با عامل شبکه‌ساز کروم کاهش یافته و زمان ژل شدن افزایش می‌یابد. ولی در غلظت ۱۲٪ وزنی از نانو ذرات بعد از گذشت ۷ روز به دلیل شبکه‌ای شدن بیش از حد سامانه، آب موجود در ساختار آن به مرور زمان خارج شده و ژل دچار پدیده چروکیدگی شده و به مرور استحکام خود را از دست می‌دهد. پدیده چروکیدگی به دلیل افزایش چگالی شبکه شدن و در نتیجه کاهش فضای بین حلقه‌های شبکه شده برای نگهداری آب در ساختار ژل اتفاق می‌افتد [۱۴]. بنابراین ۹٪ وزنی حداکثر میزان نانوسیلیکا در سامانه ژل پلیمر است که باعث بهبود خواص ژل پلیمر می‌شود.

۳-۲ رفتار جریان و استحکام ژل پلیمر

هدف اساسی در این بخش، بررسی تاثیر حضور نانو در ساختار ژل پلیمر بر زمان تشکیل و استحکام آن و

آنتوان پار (Anton Paar) اتریش استفاده شد. مدول الاستیک یا ذخیره (Elastic Module, G) و ویسکوز (Viscous Module, G) نمونه‌ها که نشان دهنده خصوصیات استحکامی ژل پلیمر است از این آزمون بدست می‌آید [۲۴،۲۵].

در این پژوهش آزمون‌های رئولوژی ژلانت در بسامد ثابت با هدف دست‌یابی به زمان آغاز واکنش، مدول الاستیک و ویسکوز انجام گرفت. در این آزمون‌ها از هندسه صفحات موازی با سطح صیقلی و قطر ۵۰ و فاصله ۳ میلی‌متر استفاده شد. نمونه‌های ژلانت تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، در محدوده کرنش ثابت ۱٪ و بسامد ۱ Hz که مدول در این ناحیه تغییر نمی‌کند، در دستگاه قرار گرفت. علاوه بر آن به منظور بررسی محدوده‌ی ویسکوالاستیک و کرنش نهایی ژل مدول‌ها بر حسب کرنش و در بسامد ۱ Hz نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۲ اندازه‌گیری تورم ژل پلیمر

جذب سیال، سینتیک تورم ژل پلیمر پلی‌اکریل آمید با اندازه‌گیری وزن ژل اولیه و وزن متورم شده آن در محیط‌های مختلف آب مقطر، آب سازند، آب شیر و نفت در دمای ۹۰°C بررسی شد. ۵ گرم از نمونه ژل پلیمر تهیه شده وزن و در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول غوطه ور شد. اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به حالت تعادل ادامه داشت. در زمان‌های دلخواه نمونه از محلول بیرون آورده و وزن شد. داده‌های تورم تا زمان ثابت ماندن وزن نمونه (رسیدن به حالت تعادل) ثبت گردید. نسبت تورم وزنی تعادلی (Equilibrium Weight Swelling Ratio, EWSR) از رابطه (۱) بدست آمد [۲۶]:

$$EWSR = (W_s(t) - W_g) / W_g \quad (1)$$

Wg وزن نمونه قبل از تورم و Ws وزن نمونه متورم شده در زمان (t) است.

۳ نتایج و بحث

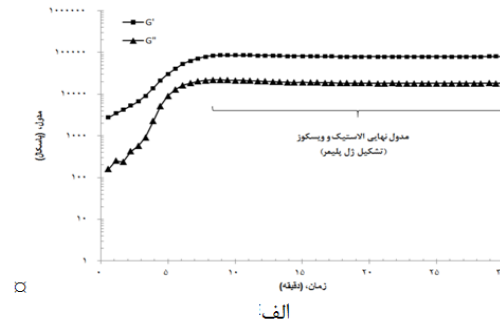
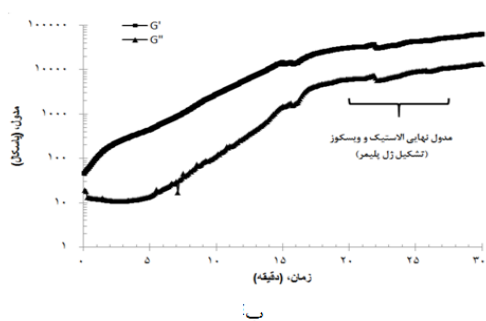
حسب زمان به بالاترین مقدار خود می‌رسد نیز به عنوان زمان ژل شدن یاد می‌شود [۲۲،۲۳]. در نهایت تا انتهای واکنش، مقدار مدول الاستیک از مدول ویسکوز بیش تر بوده و پس از تشکیل ژل مقدار هر دو مدول ثابت و نمودار صاف می‌شود که این پدیده نمایانگر کامل شدن فرایند ژل شدن است. البته شایان توجه است که مقدار نهایی مدول الاستیک در انتخاب نمونه بهینه نقش به‌سزایی دارند. نتایج حاصل از نمودارهای زیر نشان می‌دهد که هر دو ژلانت توانایی تشکیل شبکه سه بعدی (شروع واکنش و تشکیل ژل)، را دارا هستند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، زمان بندش ژل به علت استفاده از نانو ذرات بیشتر شده است. همانطور که قبلاً گفته شد این افزایش زمان بندش می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های OH در ساختار نانوذرات سیلیکا باشد که برهم کنش پلیمر با عامل شبکه ساز کروم را کاهش داده و سبب تاخیر در زمان ژل شدن شود. به دلیل آنکه سرعت ژل شدن در بازه زمانی کوتاهی اتفاق می‌افتد با استفاده از آزمون بطری که آزمونی شهودی و کیفی است نمی‌توان تاثیر نانو ذرات در زمان بندش ژل را به طور دقیق مشاهده کرد و ظاهراً اینطور استنباط می‌شود که افزودن نانوذرات باعث تغییر چشمگیری در زمان بندش نمی‌شود. به همین دلیل آزمون رئولوژی نسبت به آزمون بطری ارجحیت دارد. مقادیر محاسبه شده مدول الاستیک و ویسکوز در پایان آزمایش مربوط به این نمونه‌ها ثابت شده است که نمایانگر مقادیر

البته با فرض دستیابی به عملکرد مناسب در شرایط چاه نفت است. طبیعی است با استفاده از آزمایش‌های رئولوژی می‌توان رفتار ماده و تغییرات آن نسبت به زمان و تغییر شکل را بررسی نمود. افزون بر آن، می‌توان استحکام شبکه تشکیل شده و پایداری آن نسبت به شرایط محیطی (اعمال نیروی خارجی) را به صورت تابعی از زمان و تغییر شکل اندازه‌گیری کرد. به این منظور آزمایش‌های رئولوژی بر روی ژلانت (الف و ب) و ژل به دو صورت زیر طراحی و اجرا شدند:

الف) آزمایش‌های رئولوژی بر روی ژلانت در فرکانس ثابت در تغییر شکل‌های مختلف (آزمون جاروب زمان)؛
ب) آزمایش‌های رئولوژی با مقدار کنترل شده تنش به منظور محاسبه محدوده ویسکوالاستیک و کرنش نهایی ژل؛
جزئیات بیش تر درباره انواع آزمایش‌های صورت گرفته و نتایج حاصل از هر آزمون در ادامه تشریح شده است.

۳-۲-۱ آزمون جاروب زمان

در شکل ۲ تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز برای نمونه‌های ژلانت (با و بدون نانو سیلیکا در ساختار)، بر حسب زمان ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با گذشت زمان و آغاز فرایند تشکیل شبکه سه بعدی ژل، مدول الاستیک و ویسکوز هر دو روند افزایشی داشته ولی مدول الاستیک رشد سریع‌تری نسبت به مدول ویسکوز دارد. به عبارت دیگر خواص کشسان نمونه بر خواص ویسکوز آن برتری یافته است. زمانی که شیب مدول الاستیک بر



شکل ۲- تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز نسبت به زمان برای دو نمونه الف) بدون حضور نانو ب) حضور ۶ درصد وزنی نانو سیلیکا، در ساختار ژلانت

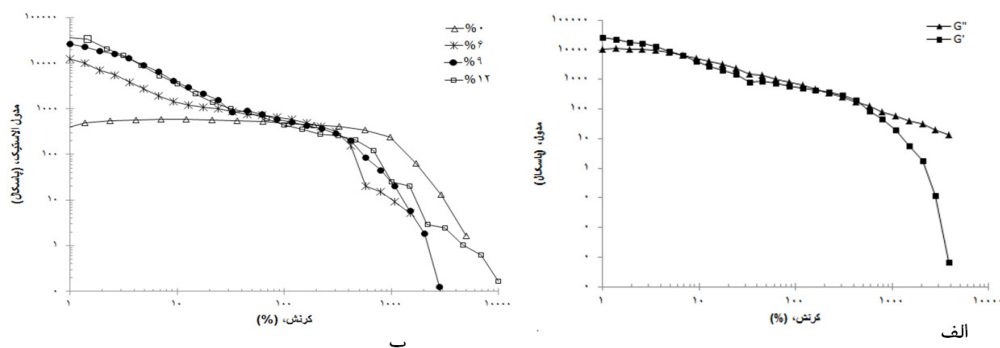
اولیه مدول الاستیک در نمونه همراه با ۹ درصد وزنی از نانوذره در کرنش ۱٪ حدود ۲۶۲۰۰ Pa و در صورت عدم حضور نانو ۵۲۱ Pa است، بنابراین میتوان ادعا کرد که حضور نانو باعث افزایش بیش از ۵۰۰۰ درصدی مدول الاستیک شده است که با توجه به حضور افت فشار در چاه‌ها و نیاز به عدم حرکت و تغییر شکل ژل در طول عملیات انتظار می‌رود نمونه با حضور نانو سیلیکا عملکرد مناسب‌تری داشته باشد.

در ادامه به منظور بررسی تاثیر مقدار نانو ذره بر استحکام ژل تاثیر آزمون جاروب کرنش برای نمونه‌های حاوی به ترتیب ۰، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا انجام شد (شکل ۴). احتمال می‌رود مدول بالای ژل پلیمرهای همراه با مقادیر بیشتر از نانو ذره به دلیل تشکیل شبکه ثانویه پرکننده است. این شبکه ثانویه با افزایش کرنش به آرامی شکسته می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانوذرات به دلیل افزایش شبکه شدن در ساختار ژل، استحکام ژل افزایش بسیار قابل توجه می‌یابد. افزایش بیش از ۵۰۰۰ درصد مدول الاستیک ژل پلیمر در نمونه حاوی ۹ درصد وزنی نانوسیلیکا و ۷۰۰۰ درصد مدول نمونه حاوی ۱۲ درصد نانوسیلیکا نسبت به ژل پلیمر خالص، نشان دهنده بهبود قابل توجهی از خواص این ژل پلیمر برای کاربرد در انسداد چاه نفت است.

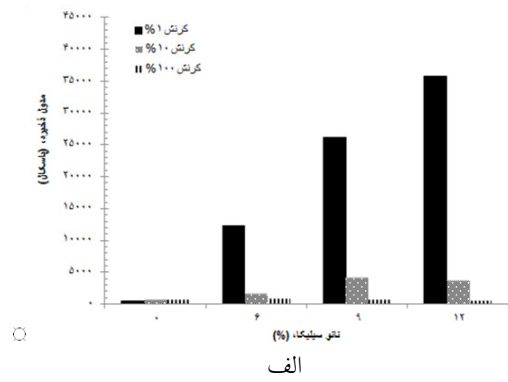
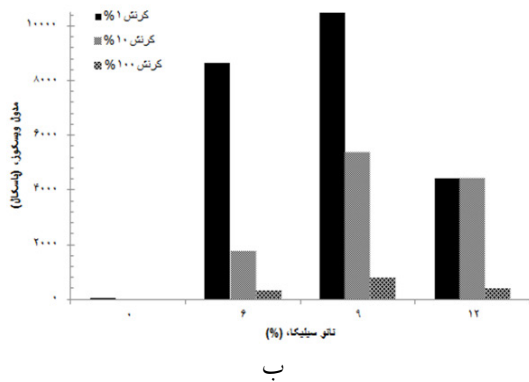
نهایی مدول الاستیک و استحکام ساختاری آنهاست که این مقدار برای نمونه ژلانت (بدون وجود نانو ماده در ساختار) برابر ۷۹۵۴۵ pa و در حضور نانو سیلیکا برابر ۶۱۱۵۶ pa شده است.

۳-۲-۲ ارزیابی در جاروب کرنش

تعیین مقدار تغییر شکلی که ژل می‌تواند بدون آن‌که شکستی در شبکه آن ایجاد شود، یکی از خواص مهم شبکه ژل در حین حرکت است. بدین منظور مدول الاستیک و ویسکوز ژل پلیمر در کرنش‌های مختلف و در فرکانس ۱ Hz بدست آمد (آزمون جاروب کرنش). همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، مدول الاستیک و ویسکوز در کرنش‌های بین ۱۰ تا ۱۰۰٪ ثابت هستند که ناحیه ویسکوالاستیک خطی نامیده می‌شود [۲۲]. در این ناحیه هیچ‌گونه لغزشی بین صفحات ژل اتفاق نمی‌افتد و ژل پلیمر در این ناحیه رفتاری نیمه هوکی از خود نشان می‌دهد. به عبارت دیگر در این محدوده رابطه خطی بین نیرو و تغییر شکل وجود دارد. بعد از کرنش ۱۰۰٪ و تا ۳۰۰۰٪ مدول‌ها کاهش یافته ولی ژل خاصیت خود را هم‌چنان حفظ کرده و نمی‌شکند. همان‌طور که شکل (۳) نشان می‌دهد ژل پلیمر تهیه شده با نانوذرات سیلیکا این خصوصیت را تا کرنش بیش از ۴۰۰٪ نیز حفظ می‌کند ولی بعد از آن ژل خاصیت ویسکوالاستیک خود را از دست می‌دهد. شایان توجه است که مقدار



شکل ۳- منحنی مدول الاستیک و ویسکوز ژل پلیمر الف) با حضور ۹ درصد وزنی نانو سیلیکا و ب) مدول الاستیک ژل پلیمر در غلظت‌های مختلف از نانو ذره در دمای ۹۰ °C

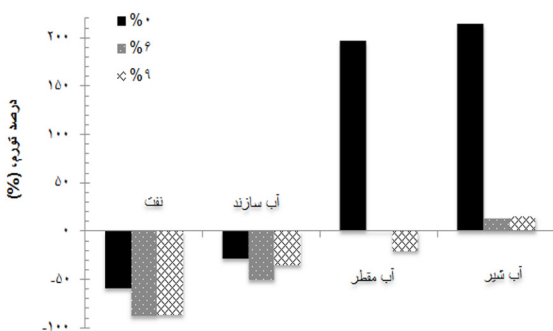


شکل ۴- تاثیر غلظت نانو ذرات سیلیکا بر الف) مدول ذخیره و ب) مدول ویسکوز ژل پلیمر در دمای ۹۰°C

پتانسیل شیمیایی می شود. در نتیجه اختلاف فشار اسمزی حاصل از تفاوت غلظت یون های متحرک بین دو فاز ژلی و فاز محلول کاهش می یابد. علاوه بر این در کاتیون های چند ظرفیتی موجود در محلول، بار کاتیون بر روی شبکه ای شدن یونی در سطح ذرات اثر گذاشته و در نتیجه باعث کاهش زیاد در میزان جذب می شود.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش دستیابی به فناوری ساخت یک ژل پلیمر با هدف انسداد موقت چاه به منظور عملیات تعمیر و مشکلات داخلی ناشی از اتصالات چاه، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مجموعه مطالعات تجربی



شکل ۵- مقایسه درصد تورم تعادلی نمونه های تهیه شده با و بدون نانو ذرات سیلیکا در محلول های مختلف در زمان حدود ۲ هفته و در دمای ۹۰°C

۳-۳ بررسی تورم نمونه در محلول های مختلف

برای توصیف عملکرد و پایداری ژل پلیمر در محلول های مختلف، نمونه های ژل پلیمر در محلول های مختلف و در دما ۹۰°C قرار داده شد و در زمان های مختلف رفتار تورمی ژل پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر شرایط بر تورم ژل پلیمر در شکل (۵) نشان داده شده است. تورم ژل پلیمر در آب مقطر و آب شیر به خوبی نشان داده شده است. این پدیده به دلیل فشار اسمزی و پدیده نفوذ رخ می دهد. در هنگام شبکه شدن ژل پلیمر ممکن است برخی از پیوندها به صورت ضعیف شکل گرفته شده باشد و در نتیجه زمانی که ژل در محلول قرار می گیرد، این پیوندها شکسته شده و یا برخی از مولکول های کوچک از شبکه خارج شده و سبب کاهش جرم و چروکیدگی شود که در محیط آب سازند و نفت به خوبی نشان داده شده است و کاهش تورم دیده می شود. نکته قابل توجه این است که با افزایش نانو ذرات پایداری شکلی ژل پلیمر در محیط به صورت قابل توجهی افزایش می یابد که به دلیل افزایش شبکه شدن و استحکام ژل پلیمر است. درصد تورم منفی در شکل (۵) به دلیل چروکیدگی ژل در محیط آب سازند و نفت است. دلیل اصلی این افت تورم احتمالاً به دلیل نیروی یونی محیط ناشی از اثر هم پوشانی کاتیون های موجود در آن است که سبب می شود دافعه الکترواستاتیکی آنیون ها بر هم غالب نباشد و باعث کاهش اختلاف

علاوه بر آن بر اساس ارزیابی کیفی ژل پلیمر تهیه شده در مدت ۲ ماه، استحکام ساختاری خود را حفظ کرده است. هم‌چنین افزودن نانوسیلیکا باعث بهبود قابل توجه پایداری ژل پلیمر و کاهش حدود ۲۰٪ تورم آن در آب مقطر و آب شیر شده است و مدول و استحکام ژل پلیمر را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده این سامانه برای استفاده در انسداد موقت چاه نفت پیشنهاد می‌شود.

آزمایشگاهی بر روی زمان بندش و خواص استحکامی ژل‌های تهیه شده توسط پلی‌اکریل آمید هیدرولیز شده (PHPA)، عامل شبکه‌ساز کروم و نانوذرات سیلیکا مبتنی بر انجام آزمایش‌های رئولوژی، طرح ریزی شد. مشاهده شد که افزایش نانوذرات باعث افزایش استحکام ژل پلیمر می‌شود. مقدار بهینه نانو ذره که باعث بهبود ساختار ژل پلیمر می‌شود، ۹ درصد وزنی بدست آمد. افزودن این مقدار از نانو ذره به ژل پلیمر باعث افزایش مدول آن تا بیش از ۵۰۰۰ درصد و در نتیجه افزایش استحکام آن شد.

مراجع

- 1- Ribeiro G.M., Laporte G. & Mauri G.R. A Comparison of Three Metaheuristics for The Workover Rig Routing Problem. *European Journal of Operational Research* 220, 28-36, 2012.
- 2- Guerin M., Polymer Breaking in Slickwater Fracturing Applications for Low-Temperature Well Conditions. *SPE Production and Operations Symposium Society of Petroleum Engineers*, SPE-173608-MS, 2015.
- 3- Gajdos M., Kristofic T., Jankovic S., Horvath G. & Kocis I. Use of Plasma-Based Tool for Plug And Abandonment. In *SPE Offshore Europe Conference and Exhibition (Society of Petroleum Engineers)*, 2015.
- 4- Liang J.-T., Lee R. & Seright R. Gel Placement in Production Wells. *SPE Production & Facilities* 8, 276-284, 1993.
- 5- Sydansk R. A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) Gel Technology. In *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium (Society of Petroleum Engineers)*, 1988.
- 6- Romero-Zeron L.B., Hum F.M. & Kantzas A. Characterization of Crosslinked Gel Kinetics and Gel Strength by Use of NMR. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 11, 439-453, 2008.
- 7- Salimi F., Sefti M.V., Jarrahan K., Rafipoor M. & Ghorashi S.S. Preparation and Investigation of The Physical and Chemical Properties of Clay-based Polyacrylamide/Cr (III) Hydrogels as a Water Shut-off Agent in Oil Reservoirs. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31, 986-993, 2014.
- 8- Carvalhal A., Santana C., Costa G. & Embiruçu M. Modeling Non-Electrolyte Hydrogel Swelling Using the Adjusted Parameters from Liquid-liquid Equilibrium Data of the Linear Polymer. *Fluid Phase Equilibria* 435, 1-14, 2017.
- 9- Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *Journal of Advanced Research* 6, 105-121, 2015.
- 10- Peppas N., Bures P., Leobandung W. & Ichikawa H. Hydrogels in Pharmaceutical Formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 50, 27-46, 2000.
- 11- Vega I.N., Morris W., Robles J.L., Peacock H. & Marin A. Water Shut-off Polymer Systems: Design and Efficiency Evaluation Based on Experimental Studies. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium (Society of Petroleum Engineers)*, 2010.
- 12- Zhao G., Dai C., Chen A., Yan Z. & Zhao M. Experimental Study and Application of Gels Formed by Non-ionic Polyacrylamide and Phenolic Resin for In-depth Profile control. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 135, 552-560, 2015.
- 13- Gomaa A.M. & Nasr-El-Din H.A. Effect of Elastic Properties on the Propagation of Gelled and In-situ Gelled Acids in Carbonate Cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 127, 101-108, 2015.
- 14- Al-Muntasheri G.A., Hussein I.A., Nasr-El-Din H.A. & Amin M.B. Viscoelastic Properties of a High Temperature Cross-linked Water Shut-off Polymeric Gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 55, 56-66, 2007.
- 15- Okromelidze G., Garshina O., Nekrasova I. & Iljyasov S. Method of Well-Killing Operation by Using Visco-Elastic Gels with Controllable Destruction Terms. In *SPE Russian Oil and Gas Exploration & Production Technical Conference and Exhibition (Society of Petroleum Engineers)*, 2014.
- 16- Taylor K.C. & Nasr-El-Din H.A. Water-soluble Hydrophobically Am Science and Engineering 19, 265-280, 1998.
- 17- Sun F., Dong Z., Lin M., Chen M. & Wang S. High Strength Polyacrylamide/nmSiO₂ Composite Hydrogel for Well Killing. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 60, 19-25, 2017.
- 18- Rabiee A., Langroudi A.E., Jamshidi H. & Gilani M. Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles. *Science and Technology* 25, 405-414, 2013.
- 19- Rahman I.A. & Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites A Review. *Journal of Nanomaterials* 2012, 8, 2012.
- 20- Vasquez J.E., Eoff L.S. & Dalrymple E.D. Laboratory Evaluation of a Relative Permeability Modifier for Profile Modification in Injection Wells. In *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference (Society of Petroleum Engineers)*, 2009.

- 21- Sydansk R.D. A New Conformance-improvement-Treatment Chromium(III) Gel Technology. SPE/DOE 17329, 1988.
- 22- Pham L.T. & Hatzignatiou D.G. Rheological Evaluation of a Sodium Silicate Gel System for Water Management in Mature, Naturally-fractured Oilfields. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 138, 218-233, 2016.
- ۲۳- صالحی, م.ب, تهیه ژل پلیمر بهینه با تاکید بر خواص رئولوژی و بررسی کارایی آن در محیط متخلخل به منظور جلوگیری از تولید آب در مخازن, رساله دکتری, ایران, دانشگاه تربیت مدرس, تیر ۱۳۹۲.
- 24- Suriano R., Griffini G., Chiari M., Levi M. & Turri S. Rheological and Mechanical Behavior of Polyacrylamide Hydrogels Chemically Crosslinked With Allyl Agarose for Two-dimensional Gel Electrophoresis. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 30, 339-346, 2014.
- 25- Hou K. Continuous Fabrication of Cellulose Nanocrystal/poly (Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogel Fiber from Nanocomposite Dispersion: Rheology, Preparation and Characterization. *Polymer*, 2017.
- 26- Bajpai S., Chand N., Tiwari S. & Soni S. Swelling Behavior of Cross-linked Dextran Hydrogels and Preliminary Gliclazide Release Behavior. *International Journal of Biological Macromolecules* 93, 978-987, 2016.
- 27- Broseta D., Marquer O., Blin N. & Zaitoun A. Rheological Screening of Low-Molecular-weight Polyacrylamide/Chromium (III) Acetate Water Shutoff Gels. In *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium (Society of Petroleum Engineers*, 2000.
- 28- Wang W., Liu Y. & Gu, Y. Application of a Novel Polymer System in Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR). *Colloid and Polymer Science* 281, 1046-1054, 2003.

