بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

بررسی نانوذرات TiO_2 مورد استفاده در ازدیاد برداشت نفت به روش پراکندگی نوری

حمیده احتسابی، محمد مهدی احدیان

پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف

چکیده – استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیم در غلظتهای پایین منجر به ازدیاد برداشت قابل توجه نفت شده و برای توجیه آن نیاز به مدلهای جدیدی وجود دارد. در این پژوهش با استفاده از پراکندگی نوری نانوذرات با اندازه nm ۳۵ در غلظتهای متفاوت و رسم نمودار دبای، وزن ملکولی و ضریب دوم ویریال اندازه گیری شد. به این منظور نیاز به تغییرات ضریب شکست برحسب غلظت بود که با تداخل‌سنجی مایکلسون اندازه گیری شد. با استفاده از ضریب دوم ویریال، فشار اسمزی نانوذرات محاسبه گردید. نتایج نشان می دهد در غلظتهای پایین نانوذرات این فشار نمی تواند مکانیسم اصلی جدا کردن نفت از سطح سنگ مخزن باشد.

کلید واژه- پراکندگی نوری، نانوذره، دی اکسید تیتانیم، ضریب دوم ویریال، ضریب شکست

Investigation of TiO_2 Nanoparticles used in Enhanced Oil Recovery by Optical Scattering Method

Hamide Ehtesabi, Mohammad Mahdi Ahadian

Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology, P.O. Box 11155-1639, Tehran, Iran

Abstract- Application of titanium dioxide nanoparticles in low concentration has significant improvement in enhanced oil recovery which this observation needs new models. In this research, light scattering of nanoparticles with diameter of 35 nm in different concentration were measured and based on Debye plot molecular weight and 2^{nd} virial coefficient were calculated. For this purpose, refractive index increment was needed which was measured using Michelson interferometer method. Based on 2^{nd} virial coefficient, the osmotic pressure of the nanoparticles was calculated. The result indicates that in low concentration of nanoparticles this pressure is not the main mechanism of oil detaching from rock surface.

Keywords: Light scattering, Nanopaticle, Titanium dioxide, Second virial coefficient, Refractive index

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

صنایع نفت و گاز یکی از مهمترین منابع تامین انرژی درگذشته و حال هستند و پیش‌بینی می‌شود در دو دهه آینده تقاضا برای انرژی ۵۰ درصد افزایش یابد. اگرچه استفاده از منابع نوین انرژی درحال افزایش است، اما این افزایش اندک بوده و حداقل تا دو دهه آینده این منابع مکمل منابع هیدروکربنی هستند. به منظور افزایش تولید صیانتی نفت و کاهش هزینه‌های تولید، استفاده از فناوریهای نوین مانند فناوری نانو در ازدیاد برداشت از مخازن نفتی می‌تواند راهکاری برای تأمین افزایش تقاضای انرژی باشد. به این منظور استفاده از تزریق نانوذرات برای ازدیاد برداشت نفت در مقیاس آزمایشگاهی توسط گروههای مختلفی مورد توجه قرار گرفته است [۱].

اخیرا استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیم (TiO_2) در غلظتهای پایین (در حد ۰.۰۱٪ وزنی) منجر به نتایج مناسبی در ازدیاد برداشت نفت شده است [۲]. انتظار می‌رود ازدیاد برداشت نفت با استفاده از تزریق آب حاوی نانوذرات مهندسی شده براساس جنس مخزن و نفت به ازدیاد برداشت بالاتر منجر شود. هزینه ناشی از افزودن نانوذرات در این غلظت پایین در حد چند دلار برای هر متر مکعب آب تزریقی بوده و از لحاظ اقتصادی توجیه مناسبی دارد و اهمیت این موضوع با توجه به ضرورت ازدیاد برداشت مخازن کشور روشن است.

این در حالی است که مکانیسمهای شناخته شده برای ازدیاد برداشت شامل تغییر وشکسانی، تغییر کشش سطح سنگ مخزن و کاهش کشش سطحی آب و نفت در غلظتهای پایین نانوذرات این اثرگذاری قابل توجه را توجیه نمی کند و ضرورت گسترش مدلها در این مقیاس وجود دارد. در رابطه با اثرگذاری نانوذرات در فصل مشترک آب، نفت و سنگ مخزن مکانیسم جدیدی معرفی شده است [۳]. در این مکانیسم غلظت نانوذرات در این مرز مشترک افزایش یافته و منجر به فشار جداکننده (disjoining pressure) می شود. هدف از این تحقیق بررسی میزان فشار اسمزی (P) ناشی از برهمکنش نانوذرات با یکدیگر است که با این رابطه مشخص می شود:

$$P = RT(\frac{c}{M} + A_2 c^2) \qquad (۱)$$

که R ثابت گازها، T دما، c غلظت نانوذرات، M وزن ملکولی و A_2 ضریب دوم ویریال است. یکی از مناسبترین روشها برای اندازه گیری ضرایب این رابطه استفاده از روشهای پراکندگی نوری است. می توان فرض کرد که ضریب دوم ویریال در رابطه ۱، در خواص نوری نیز اثرگذار بوده و با بررسی اثر غلظت در پراکندگی نوری و استفاده از رابطه ریلی-دبای-زیم (Rayleigh-Debye-Zimm)، ضریب دوم ویریال و وزن ملکولی را اندازه گیری کرد. از آنجایی که در نمودار دبای تغییرات ضریب شکست برحسب غلظت نیز وارد می شود، اندازه گیری دقیق اثر نانوذرات بر غلظت نیز ضرورت دارد که با استفاده از تداخل سنج مایکلسون انجام گرفته است.

۲- روش تحقیق

پس از ساخت، نانوذرات TiO_2 با غلظت مشخص در آب دی یونیزه حاوی ۵۰۰۰ ppm نمک NaCl (شرکت مرک) مورد بررسی قرار گرفتند [۴]. این میزان نمک برای شبیه‌سازی شرایط آب مورد استفاده در زمان تزریق اضافه گردید. سپس پایداری نانوذرات در محلول با استفاده از طیف UV-Vis در بازه ۳۰۰-۸۰۰ nm با کمک دستگاه Lambda۹۵۰ شرکت PerkinElmer بررسی شد و اطمینان حاصل شد که نانوذرات در بازه زمانی ۴۸ ساعت که در فرایند ازدیاد برداشت مورد نیاز است، در محلول پایدار هستند.

به منظور اندازه گیری سایز نانوذرات از روش دینامیک پراکندگی نوری (DLS) استفاده شد. برای این اندازه‌گیری و نیز اندازه گیری استاتیک پراکندگی نوری نانوذرات از دستگاه Zetasizer Nano ZS شرکت Malvern استفاده گردید. در این دستگاه نور لیزر با طول موج ۶۳۳ nm به سل حاوی نمونه تابانده شده و پراکندگی نوری در زاویه ۱۷۵ درجه با آشکارساز تکثیرکننده نوری اندازه گیری می‌شود. ابتدا برای کالیبراسیون دستگاه از تولوئن خالص با فرض نسبت ریلی 1.35×10^{-5} 1/cm استفاده شد و نیز پراکندگی نور از محلول نمک بدون نانوذرات اندازه گیری

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

گردید. سپس در غلظتهای مختلف پراکندگی نوری محلول حاوی نانوذرات اندازه گیری شد.

برای اندازه گیری تغییرات ضریب شکست برحسب غلظت نانوذرات از یک تداخل‌سنج مایکلسون و لیزر با طول موج ۶۳۲.۸ nm استفاده شد. سل کوارتز حاوی آب نمک در یکی از بازوهای تداخل‌سنج قرار داده شد و تنظیمات به نحوی انجام گرفت تا فریزهای موازی شکل گیرد. سپس مقدار مشخصی نانوذره به آرامی به محلول اضافه شد و جابجایی فریزها دنبال گردید. این کار با افزودن غلظتهای مختلف تکرار گردید. برای اندازه گیری تغییرات ضریب شکست Δn از این رابطه استفاده شد:

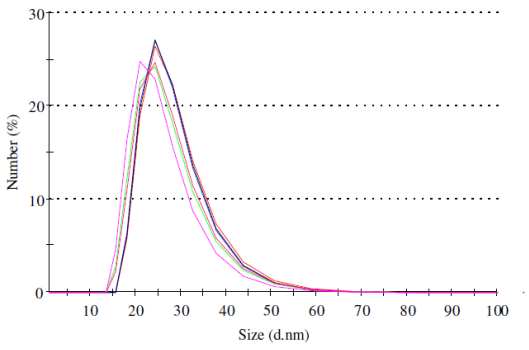
$$\Delta n = m\lambda/(2L) \qquad (۲)$$

که m تعداد فریزهای جابجا شده، λ طول موج نور و L طول مسیر نوری (برابر ۱۰mm در این آزمایش) است.

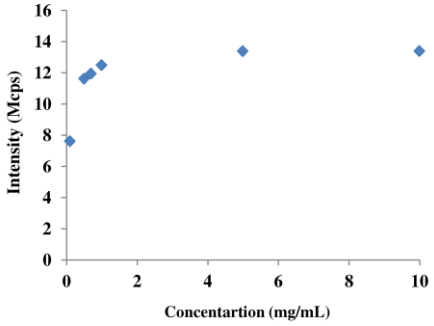
۳- نتایج

شکل ۱ نشاندهنده نتایج DLS در غلظتهای ۰.۱ تا ۱۰ mg/mL است. نتایج نشان می دهد که مستقل از غلظت میانگین سایز نانوذرات ۳۵ nm است.

در شکل ۲ نتایج پراکندگی نوری نانوذرات در غلظتهای مختلف نشان داده شده است. برای بررسی این نتایج رابطه ریلی عبارت است از:



شکل ۱: توزیع سایز نانوذرات در غلظتهای ۰.۱ تا ۱۰ mg/mL در محلول حاوی ppm ۵۰۰۰ از NaCl.



شکل ۲: شدت پراکندگی نوری برحسب غلظت نانوذرات پس از کسر پراکندگی نوری محلول آب نمک.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c\right)\frac{1}{P_\theta} \qquad (۳)$$

که R_Θ نسبت ریلی نور پراکنده شده به نور فرودی، P_θ بستگی زاویه ای را مشخص کرده و با توجه به اینکه سایز نانوذرات بسیار کوچکتر از طول موج نور مورد استفاده است برابر با یک فرض می شود و K از معادله شماره ۴ مشخص می شود:

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A}\left(n\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (۴)$$

در این رابطه N_A عدد آووگادرو، n ضریب شکست محلول و $\frac{dn}{dc}$ تغییرات ضریب شکست در واحد غلظت است.

براساس اندازه گیری تغییرات ضریب شکست به روش تداخل‌سنجی مایکلسون و استفاده از رابطه ۲، تغییرات ضریب شکست بر واحد حجم برابر با ۰.۲۳mL/g محاسبه گردید. با استفاده از روابط ۳ و ۴ در شکل ۳ نمودار دبای رسم گردید و براساس آن وزن ملکولی میانگین برابر ۱۴±۲ MDa و ضریب دوم ویریال برابر با ۴.۹×۱۰^{-۴}mL.mol/g^2 اندازه گیری شد.

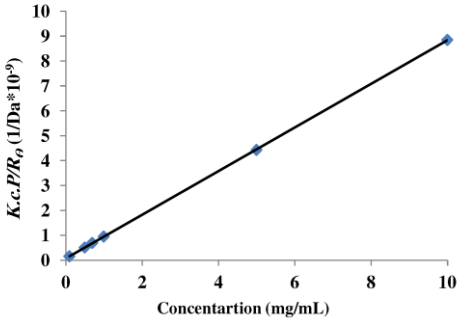
وزن ملکولی اندازه گیری شده با وزن ملکولی که براساس اندازه و چگالی نانوذرات TiO_2 محاسبه می شود همخوانی مناسبی دارد. ضریب دوم ویریال نشان دهنده نحوه برهمکنش ذرات با یکدیگر است. مقدار مثبت این ضریب نشان دهنده برهمکنش دافعه میان ذرات است و انتظار می رود در این شرایط نانوذرات در محلول پایدار باشند در

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

حالیکه در علامت منفی ذرات یکدیگر را جذب کرده و با بزرگ شدن اندازه ذرات ته نشین می شوند.

محاسبه فشار اسمزی با استفاده از رابطه ۱ نشان می دهد که در غلظتهای مورد کاربرد نانوذرات در ازدیاد برداشت میزان اثر ضریب دوم ویریال اندک است. این نتیجه نشان می دهد که این سیستم با نتایج ارائه شده توسط ژانگ و همکاران همخوانی ندارد و فشار اسمزی بسیار کمتر از حدی است که بتواند منجر به نفوذ آب در زیر نفت شود [۳].

این تحقیق نشان می دهد که مدل پیشنهای نمی تواند مدل کاملی برای توصیف اثر نانوذرات در جدا شدن قطره های نفت از جداره سنگ مخزن باشد. برای تکمیل این مدل توجه به پارامترهایی مانند برهمکنش الکتروستاتیکی نانوذرات با فصل مشترک آب/نفت ممکن است راهگشا باشد [۵]. همچنین اثر تک لایه جذب شده بر روی سطح سنگ مخزن می تواند اثر غیر معمول نانوذرات در غلظتهای پایین را توجیه نماید [۶]. استفاده از روشهای پراکندگی نوری ابزار مناسبی برای تکمیل بررسی این برهمکنشها فراهم می نماید.



شکل ۳: منحنی دبای پراکندگی نوری نانوذرات با فرض P برابر یک.

۴- جمع بندی

با استفاده از پراکندگی نوری در غلظتهای مختلف و استفاده از منحنی دبای، ضریب دوم ویریال برای نانوذرات دی اکسید تیتانیم با اندازه میانگین ۳۵ nm در محلول آب نمک اندازه گیری گردید. در این رابطه تغییرات ضریب شکست برحسب غلظت نانوذرات نیز مورد نیاز بود که با استفاده از روش تداخل‌سنجی مایکلسون اندازه‌گیری شد. ضریب دوم ویریال برابر با 4.9×10^{-4} mL.mol/g^2 نمی تواند فشار لازم برای نفوذ آب در زیر نفت و جدا شدن قطره نفتی را فراهم کند و ضرورت بررسی سایر برهمکنشها برای توجیه کامل پدیده ضرورت دارد.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می بینند از زحمات جناب آقای دکتر وحید تقی خانی کمال تشکر و امتنان را داشته باشند.

مراجع

[1] Ju, B., Fan, T., Ma, M., Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles, **China Particuol**. 4 (2006) 41-46.

[2] Ehtesabi, H.; Ahadian, M. M., Taghikhani, V., Ghazanfari, M. H., *Enhanced heavy oil recovery in sandstone cores using TiO_2 nanofluid*, **Energ Fuel** 28 (2014) 423-430.

[3] Zhang, H., Nikolov, A., Wasan, D., Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments**, Energ Fuel** 28 (2014) 3002–3009**.**

[4] Hosseini, Z., Taghavinia, N., Sharifi, N., Chavoshi, M., Rahman, M., *Fabrication of high conductivity TiO_2/Ag fibrous electrode by the electrophoretic deposition method*, **J. Phys. Chem. C** 112 (2008) 18686−18689.

[5] Wang, F., Wu, H., Enhanced oil droplet detachment from solid surfaces in charged nanoparticle suspensions, **Soft Matter** 9 (2013) 7974-7980.

[6] Abdallah, W., Buckley, J. S., Carnegie, A., Edwards, J., Herold, B., Fordham, E., Graue, A., Habashy, T., Seleznev, N., Signer, C., Hussain, H., Montaron, B., Ziauddin, M. *Fundamentals of wettability*, **Oilfield Rev. 19 (2007)** 44-61.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]