

# پدیده ترشوندگی و برهم کنش‌های سطح سنگ و سیال تزریقی هنگام سیلاب‌زنی شیمیایی در فرایند ازدیاد برداشت نفت

سید نورالدین حسینی\*

گروه مهندسی نفت، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

**چکیده:** اهمیت هیدروکربن‌ها در تولید مواد متنوع و گوناگون و همچنین تأمین بخش اعظم انرژی جهان در قرن گذشته به وسیله هیدروکربن‌ها از یک طرف و عدم توانایی جایگزینی انرژی‌های تجدیدپذیر به دلیل رشد سریع نیاز جهانی به انرژی از طرف دیگر، باعث شده که مسئله ازدیاد برداشت از ذخایر هیدروکربنی از کانون توجه پژوهشگران و متخصصین این صنعت خارج نشود. از روش‌های مهم ازدیاد برداشت نفت به ویژه در مخازن کربناته، تغییر ترشوندگی سنگ با استفاده از سیلاب‌زنی شیمیایی است که اخیراً مورد توجه پژوهشگران و مراکز تحقیقاتی زیادی قرار گرفته است. از آنجا که بخش اعظمی از مخازن دنیا و همچنین کشور عزیزمان از جنس کربناته هستند، تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت دوستی به آب دوستی می‌تواند تأثیر چشمگیری در افزایش ضریب بازیافت نهایی مخزن داشته باشد. پژوهش حاضر مروری بر آخرین دستاوردهای ازدیاد برداشت پیشرفته از طریق سیلاب‌زنی شیمیایی در مخازن کربناته نفت دوست است که هدف آن‌ها تغییر در خاصیت ترشوندگی به سمت آب دوستی بوده است. با وجود پژوهش‌های گسترده‌ای که در زمینه مکانیسم‌های تغییر ترشوندگی صورت گرفته، تاکنون همه جنبه‌های آن روشن و مشخص نشده است. بدیهی است بدون یک شناخت جامع و دقیق از مکانیسم این فرایند، کنترل و بهبود آن میسر نخواهد بود. در این مقاله مروری به بررسی مکانیسم‌ها و فعل و انفعال‌های حاکم در فرایندهای ازدیاد برداشت با استفاده از سیلاب‌زنی با آب با شوری کم، سورفکتانت‌ها، پلیمرها و سیلاب‌زنی با استفاده از ذره‌های نانو یا همان نانوسیال‌ها پرداخته شده است و تلاش بر این است تا برهم کنش‌های کانی‌های سطح سنگ مخزن و یون‌های موجود در سیال تزریقی، اجزای نفت خام و آب شور سازند، در فرایندهای ذکر شده مورد بررسی قرار گیرند.

**واژه‌های کلیدی:** ازدیاد برداشت؛ سیلاب‌زنی شیمیایی؛ ترشوندگی؛ سورفکتانت؛ کشش بین سطحی.

**KEYWORDS:** Enhanced oil recovery; Chemical flooding; Wettability alteration; Surfactant; Interfacial tension.

## مقدمه

بخش چشمگیری از انرژی جهان طی قرن گذشته از طریق و به ویژه ساختار اتم کربن یگانه است. توانایی اتم کربن در ایجاد ذخایر هیدروکربنی تأمین شده است. ماهیت و ساختار هیدروکربن‌ها زنجیره‌های مولکولی طولانی و پایدار و در نتیجه پتانسیل

زیادی را، به‌ویژه در دههٔ اخیر به خود جلب نموده است [۱۰-۱۲]. هرگونه تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به‌سمت حالت آب‌دوستی، به‌منزلهٔ غلبه بر نیروهای موئینگی تلقی می‌شود که می‌تواند منجر به افزایش آشام خودبه‌خودی آب به درون ماتریکس‌ها شود و نتیجهٔ نهایی آن افزایش ضریب بازیافت نفت است [۱۳]. واضح است که فعل‌وانفعال‌های پیچیده‌ای که میان نفت خام-آب شور سازند-سنگ رخ می‌دهد، منجر به تغییر ترشوندگی می‌شود. ولی با این حال مکانیسم دقیقی که بتواند توجیه‌کنندهٔ تغییرهای ترشوندگی سنگ، به‌ویژه در شرایط مخزن باشد، تاکنون ارایه نشده است و یا به‌عبارتی همهٔ جنبه‌های این پدیده معلوم نشده است. پژوهش‌های اخیر [۱۴] که با استفاده از طیف‌سنج فروسرخ<sup>(۱)</sup> و پرتو ایکس<sup>(۲)</sup> انجام شده، نشان داده که تغییرهای ترشوندگی سنگ کربناته، یک پدیدهٔ پیچیده است که علاوه بر شوری و ترکیب‌های شیمیایی نفت خام، نوع کانی سنگ نیز بر آن مؤثر است. ترکیبی از سه مکانیسم، شامل تبادل چندیونی، انبساط لایهٔ الکتیریکی دوگانه و خارج شدن نمک<sup>(۳)</sup> برای نشان دادن مکانیسم تغییرهای ترشوندگی، در طول تزریق آب با شوری کم پیشنهاد شده است. کاهش غلظت نمک‌های محلول در آب شور از قبیل،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{CaCl}_2$  تأثیر به‌سزایی در جدایی نفت خام از سطوح سنگ دارد [۱۵]. تغییرهای خاصیت‌های ترشوندگی و کشش بین سطحی<sup>(۴)</sup> میان نفت خام و سیال تزریقی با استفاده از سورفکتانت و آب با شوری کم، به‌عنوان فاکتور اصلی در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت، شناخته شده است [۱۶-۱۷]. با این حال مطالعه‌ها نشان داده است که ترشوندگی به فاکتورهایی از جمله تبادل چندیونی<sup>(۵)</sup>، پیوند کاتیونی، اعداد اسیدی و بازی نفت، ترکیب [۱۸-۱۹] و ساختار سنگ، نسبت کاتیون‌های تک‌ظرفیتی/دوظرفیتی، آب‌سازند [۲۰]، عامل زمان، پتانسیل زتا، غلظت و ساختار سورفکتانت، دما و فشار مخزن [۲۱]، تراوایی و تغییر افت فشار بستگی دارد [۲۲-۲۳].

مطالعه‌ها نشان داده که میدان مغناطیسی اصلاح‌شدهٔ آب که تحت عنوان آب مغناطیسی‌شده شناخته می‌شود، زاویهٔ تماس را بیش‌تر از آب مقطر، پس از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان تماس کاهش می‌دهد [۲۴]. همان‌گونه که مشخص است، مکانیسم و فعل‌وانفعال‌های حاکم در فضای متخلخل سنگ مخزن و برهم‌کنش‌های سطح سنگ، نفت خام، آب شور سازند و

ساخت مواد جدید و متنوع و هم‌چنین تأمین انرژی، عواملی هستند که ضرورت پژوهش و توسعه در صنعت نفت و رسیدن به راه‌حل‌های ازدیاد برداشت هیدروکربن‌ها را در دستور کار پژوهشگران قرار داده است. از آنجا که کشور عزیز ما از جمله کشورهای بزرگ نفت‌خیز است و از منابع هیدروکربنی و ذخایر خدادادی چشمگیری بهره‌مند است، به‌نظر می‌رسد از توانایی علوم شیمی و مهندسی شیمی در حوزه ازدیاد برداشت نفت آن‌طور که درخور و شایسته اهمیت این منابع است، بهره‌گیری نشده است. این درحالی‌ست که این علوم در کشورمان از جایگاه مناسب برخوردار و دارای سوابق درخشانی‌ست و این قابلیت و توانمندی را در جهت حل مشکل‌های صنعت نفت داراست. از جمله مسائلی که امروزه مورد توجه محققان است، روش ازدیاد برداشت شیمیایی است. پدیدهٔ شناخت و تغییر ترشوندگی سطح سنگ مخزن زیرمجموعهٔ روش‌های شیمیایی ازدیاد برداشت نفت است. اساساً استفاده از روش سیلاب‌زنی شیمیایی در ازدیاد برداشت نفت برای غلبه بر نیروی موئینگی و تولید نفت به‌دام‌افتاده در خلل‌و فرج سنگ مخزن است. برای غلبه بر نیروی موئینگی، کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی سطح سنگ از نفت‌دوستی به آب‌دوستی دو مؤلفهٔ کلیدی و مهم هستند که بخش چشمگیری از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده‌اند.

ترشوندگی فاکتور مهمی است که بازیافت نفت و پدیدهٔ جابه‌جایی سیال‌ها را در محیط متخلخل کنترل می‌کند [۱-۲]. تغییرهای ترشوندگی از حالت به شدت نفت‌دوست به حالت آب‌دوست یا خنثی، یکی از مؤثرترین روش‌ها در افزایش برداشت نفت به‌ویژه در مخازن کربناته است [۳-۴]. حدود نیمی از مخازن نفتی جهان در مخازن کربناته قرار دارند و بسیاری از این مخازن کربناته دارای شکاف‌هایی با قابلیت انتقال بالا هستند که در بین لایه‌های با تراوایی کم احاطه شده‌اند [۵-۶]. ارزیابی‌ها در مخازن کربناته نشان داده است که بیش‌تر این مخازن ذاتاً نفت‌دوست هستند. برطبق گزارش‌ها بالغ بر ۶۵٪ این مخازن نفت‌دوست و ۱۲٪ دارای ترشوندگی میانی بوده‌اند [۷-۹].

در مخازن کربناته، بیش‌ترین بازیافت نفت، تحت شرایط ترشوندگی آب‌دوستی به دست می‌آید و تغییر خاصیت ترشوندگی از نفت‌دوستی به آب‌دوستی هدف مهمی است که توجه پژوهشگران

(۱) Infrared Reciever

(۲) Energy-dispersive X-ray spectroscopy

(۳) Salting-out

(۴) Interfacial Tension

(۵) Multi-component ion exchange

نفت دوست کربناته عمل کنند. به علاوه در دمای بالا (بالتر از ۹۰ درجه سلسیوس)، جایگزینی یون‌های  $Ca^{2+}$  به وسیله  $Mg^{2+}$  می‌تواند اسیدهای چرب را که به یون‌های  $Ca^{2+}$  متصل هستند، آزاد کند [۲۸-۲۹]. این بدان معنی است که یون‌های  $Ca^{2+}$  یا  $Mg^{2+}$  می‌توانند جذب گروه‌های کربوکسیلات نفت خام شده و باعث تشکیل ترکیب جدیدی شوند که نتیجه آن جدایی لایه نفت از سطح سنگ باشد و بدین شکل حضور کاتیون‌های دوظرفیتی  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$ ، تغییر ترشوندگی را تسهیل خواهند کرد [۳۰-۳۱]. نتیجه‌های برخی پژوهش‌ها نشان داده است که یون منیزیم به‌تنهایی می‌تواند به‌عنوان یک عامل اصلاح‌کننده ترشوندگی، در سطوح کربناته نفت دوست عمل کند [۳۲].

برخی پژوهشگران به این نتیجه رسیده‌اند که انبساط لایه الکتیریکی دوگانه شاید مکانیسم اولیه برای بهبود بازیافت نفت در طول تزریق با شوری کم است [۳۳-۳۶]. مکانیسم پیشنهادی آن‌ها به این نکته اشاره دارد که بارهای الکتیریکی سطح منفی در سطوح مشترک سنگ-آب شور سازند و نفت-آب شور سازند به دست آمده از سیلاب‌زنی می‌تواند باعث افزایش نیروی دافعه میان سطح سنگ و نفت شود و سرانجام منجر به آزاد شدن لایه نفت از سطح سنگ مخزن خواهد شد [۳۷-۳۹]. آزادی نفت خام از سطح سنگ موجب تشکیل لایه الکتیریکی دوگانه شده و سپس ترشوندگی سنگ مخزن به سمت آب دوستی تغییر می‌کند [۴۰-۴۲]. ترشوندگی در مخازن کربناته یک چالش بزرگ است، از این رو مشخص کردن، توصیف و مدل‌سازی آن‌ها سخت و پیچیده است. انبساط لایه الکتیریکی دوگانه (DLVO)<sup>(۱)</sup> یکی از مکانیسم‌های پیشنهادی برای آب با شوری کم است. این تئوری توسط دجاگین و لاندائو و وروی و اوریبیک توسعه یافته است. این تئوری در رابطه با فعل‌وانفعال‌های نیروی دافعه و جاذبه در مجاورت یک کلئیدی باردار در یک محلول الکترولیت و برای توضیح پایداری کلئیدهای حلال‌گریز در محلول<sup>(۲)</sup> ارائه شده است [۴۳-۴۴]. جدایش بار در فصل مشترک بین دو فاز، لایه مضاعف الکتریکی یا همان انبساط لایه‌های الکتیریکی دوگانه نامیده می‌شود که در حالت ایده‌آل دو منطقه با بارهای مخالف هستند. از مدل لایه مضاعف برای به‌تصویر درآوردن محیط یونی در نزدیکی یک کلئید باردار و تشریح و توجیه چگونگی عمل نیروهای دافعه الکتیریکی استفاده می‌شود. در واقع می‌توان این مدل را به‌صورت لایه‌های متوالی از یون‌ها، در اطراف یک کلئید با بار منفی تصور کرد.

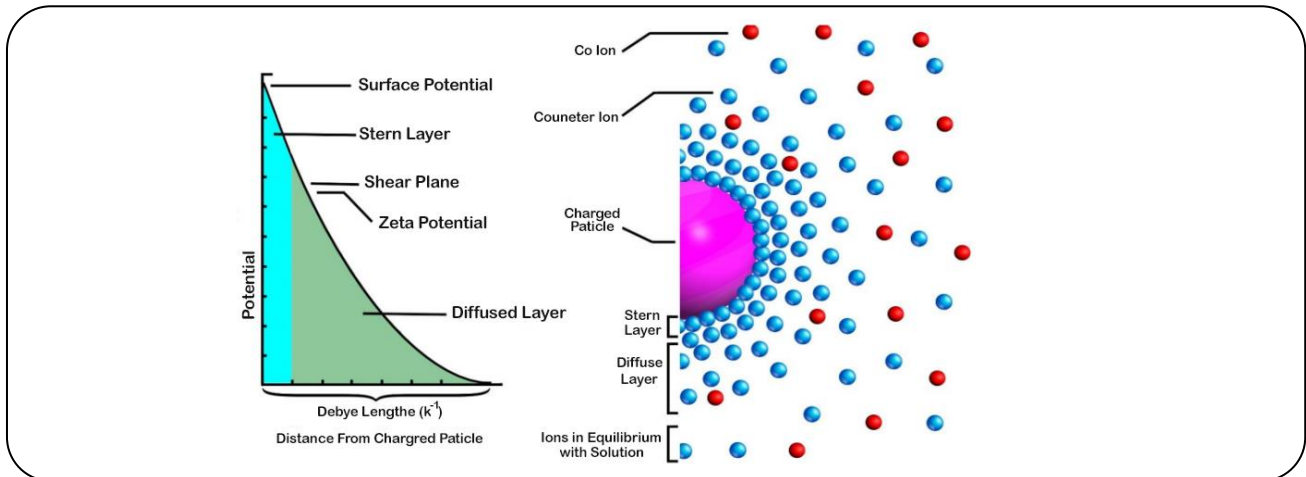
سیال شیمیایی تزریقی، بسیار پیچیده است. از آنجا که تا شناخت دقیق و جامعی از مکانیسم انجام یک پدیده وجود نداشته باشد، تغییر و بهبود آن میسر نخواهد بود، در این مقاله مروری سعی بر این است تا آخرین پژوهش‌هایی که موضوع آن‌ها بررسی مکانیسم‌های حاکم بر تغییر ترشوندگی به وسیله سیلاب‌زنی شیمیایی بوده، مورد بررسی قرار گیرد و با جمع‌آوری نظرهای گوناگون در کنار یکدیگر، گامی رو به جلو برای روشن شدن ابعاد گوناگون این پدیده مهم که تاکنون به‌عنوان مسئله‌ای ناشناخته باقی مانده است، برداشته شود. کار حاضر می‌تواند به‌عنوان سکو و مبنا برای پژوهشگرانی باشد که علاقه‌مند به پژوهش در زمینه پدیده‌های سطحی و شیمی سطح و بررسی نقش این پدیده‌ها در ازدیاد برداشت نفت هستند. به‌طور خلاصه مکانیسم‌ها و فعل‌وانفعال‌های حاکم در فرایندهای ازدیاد برداشت با استفاده از سیلاب‌زنی با آب با شوری کم، سورفکتانت‌ها، پلیمرها و سیلاب‌زنی با استفاده از ذره‌های نانو یا همان نانوسیال‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته و تلاش و تمرکز بر مطالعه پژوهشی است که هدفشان بررسی و مطالعه برهم‌کنش‌های کانی‌های سطح سنگ مخزن و یون‌های موجود در سیال تزریقی، اجزای نفت خام و آب شور سازند در فرایند سیلاب‌زنی شیمیایی بوده است.

## مکانیسم تغییر ترشوندگی با استفاده از سیلاب‌زنی با آب با شوری کم

گزارش‌های بسیاری درباره تغییرهای ترشوندگی کربناته‌ها از شرایط نفت دوست به آب دوست ارائه شده است که اساس آن‌ها استفاده از آب با شوری کم بوده است [۲۵]. مطالعه‌های اخیر نشان داده‌اند که تزریق آب با شوری کم و یون‌های بهینه‌شده، تعادل یونی میان سامانه‌ی نفت-سنگ-آب شور سازند را تغییر می‌دهد. در نتیجه می‌تواند ترشوندگی را به سمت حالت آب دوستی تغییر دهد و اثر نیروهای موئینگی موجود در خلل و فرج سنگ مخزن در یک سامانه‌ی شکاف‌دار را کاهش داده و سرانجام باعث تسهیل پدیده آشام و جابه‌جایی نفت شود [۲۶-۲۷]. برخی پژوهشگران بر این باورند که حضور  $SO_4^{2-}$ ،  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  در آب تزریقی دلیل اصلی تغییرهای ترشوندگی در سنگ مخزن کربناته است. آن‌ها معتقدند که جذب یون‌های سولفات بر روی سطح سنگ آهک، نیروهای دافعه الکترواستاتیکی میان سطح سنگ و کاتیون‌های دوظرفیتی آب شور سازندی را کاهش می‌دهد. بنابراین یون‌های سولفات می‌توانند به‌عنوان سرعت‌دهنده در تغییر ترشوندگی سطح‌های

(۱) Deryaguin, Landau, Verwey and Overbeek

(۲) Lyophobic



شکل ۱- تصویر مدل لایه دوگانه در سطح مشترک نفت و آب با شوری کم [۴].

یون‌های محلول بستگی دارد. نتیجه‌های برخی پژوهش‌ها نشان می‌دهد که انبساط لایه الکتیریکی دوگانه<sup>(۴)</sup>، منجر به تشکیل نیروهای دافعه میان نفت و ماسه‌سنگ و در نتیجه افزایش بازیافت نفت در روش‌های ثانویه و ثالثیه می‌شود [۴۵]. به نظر می‌رسد که انبساط لایه دوگانه، یکی از ساده‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای توضیح مکانیسم و چگونگی تغییر حالت ترشوندگی در طول فرایند تزریق با شوری کم است. براساس این تئوری، یون‌های با بار مخالف در لایه نازکی از آب شور سازند به سطح مشترک آب شور سازند نفت و آب شور سازند سنگ دارای بار منفی جذب و در نتیجه یک سامانه‌ی لایه دوگانه در هر سطح مشترک تشکیل می‌شود و نیروی دافعه بین آن سطوح مشترک را جدا می‌کند که طول مشخص جداشدگی، طول دبای<sup>(۵)</sup> نامیده می‌شود.

هم‌چنین به‌منظور تصور آسان حرکت و چگونگی آرایش ذره‌های باردار در یک محلول، که از یک میدان الکتیریکی پیروی می‌کند، شکل ۲ پیشنهاد شده است. شکل مربوطه تصویر جامع و یک بزرگنمایی از سطح ذره کلئید را نشان می‌دهد. در این شکل آرایش ذره‌های باردار را حاصل دو نوع حرکت دانسته‌اند. در حرکت نوع اول (I) توده و سطح آن ثابت و ذره‌های کلئیدی متحرک هستند، در حالی که در نوع دوم (II) ذره‌های کلئیدی ثابت و توده را متحرک فرض کرده است.

ابتدا تأثیر کلئید بر روی یون‌های مثبت (یون‌های با بار مخالف)<sup>(۱)</sup> مورد توجه قرار می‌گیرد. در این حالت، نیروی جاذبه از طرف کلئید با بار منفی، باعث جذب یون‌های مثبت و تشکیل یک لایه در اطراف سطح کلئید می‌شود. این لایه با بار مخالف، لایه استرن نامیده می‌شود. سپس یون‌های مثبت اضافی باز هم به‌وسیله کلئید جذب شده، ولی به‌وسیله لایه استرن<sup>(۲)</sup> و سایر یون‌های مثبت که سعی در نزدیک شدن به کلئید را دارند، دفع می‌شوند. این تعادل دینامیکی منجر به تشکیل لایه نفوذی<sup>(۳)</sup> یون‌های با بار مخالف می‌شود (شکل ۱). همان‌گونه که در شکل مشخص است، غلظت بالای یون‌های موجود در نزدیکی سطح به تدریج و با دور شدن از سطح کلئید کاهش یافته و این عمل تا ایجاد تعادل با یون‌های با بار مخالف در محلول ادامه می‌یابد. به‌طور مشابه و به‌دلیل نیروی دافعه کلئید منفی، کاهش غلظت یون‌های منفی نیز در نزدیکی سطح ایجاد شده و غلظت این یون‌ها با افزایش فاصله زیاد می‌شود. لایه نفوذ به‌عنوان یک محیط باردار در اطراف ذره مجسم می‌شود. چگالی بار در هر نقطه از سطح برابر با اختلاف بین غلظت یون‌های مثبت و منفی در آن نقطه است.

چگالی بار در نزدیکی کلئید، دارای بیش‌ترین مقدار بوده و با افزایش فاصله به‌صورت تدریجی حذف می‌شود که در این منطقه غلظت یون‌های مثبت و منفی تقریباً باهم برابر می‌شود. لایه استرن مربوط به یون‌های با بار مخالف و اتمسفر باردار در لایه نفوذ به نام لایه مضاعف نامیده می‌شوند. ضخامت این لایه، به نوع و غلظت

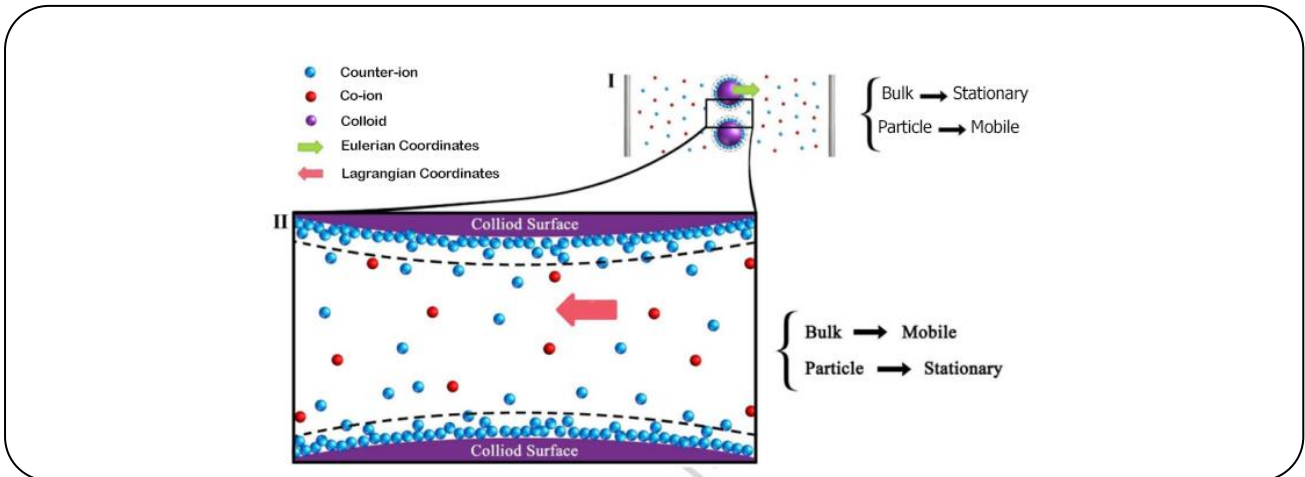
(۱) Counter-ion

(۲) Stern layer

(۳) Diffused layer

(۴) Electrical Double Layer

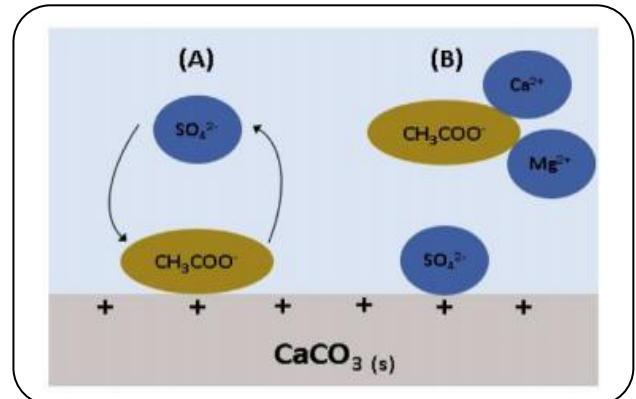
(۵) Debye



شکل ۲- نحوه تشکیل لایه الکتیریکی دوگانه به دست آمده از بار الکتیریکی سطح مشترک نفت و آب با شوری کم [۲۵].

آن‌ها هنگام استفاده از آب با شوری کم و آب با شوری کم به همراه سورفکتانت را به طور جداگانه به تصویر کشیده است. در این شکل قسمت (a) یک سنگ کربناته نفت دوست است که در معرض آب سازندی قرار دارد (حالت اولیه سنگ مخزن)؛ قسمت (b) مربوط به زمانی است که سطح سنگ در معرض آب سازندی با شوری کم قرار می‌گیرد. همان‌گونه که نشان داده شده، در این حالت تعدادی از کربوکسیلیک‌اسیدها به دلیل فعل و انفعال‌های یون‌هایی مثل سدیم و کلر در آب شور سازندی با شوری کم با سطح سنگ، همراه با یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  از سطح سنگ جدا شده‌اند که نشان‌دهنده این نکته است که آب شور سازندی با شوری کم، قادر است تا حدودی کربوکسیلیک‌اسیدها را از سطح جدا کند. قسمت (c) نیز مربوط به زمانی است که سطح سنگ در معرض سورفکتانت با شوری کم قرار گرفته است که بیانگر این نکته است که با اضافه شدن سورفکتانت با شوری کم، مقدار بیشتری کربوکسیلیک‌اسید، از سطح سنگ کربناته جدا می‌شود که دلیل آن وجود سورفکتانت در آب با شوری کم است.

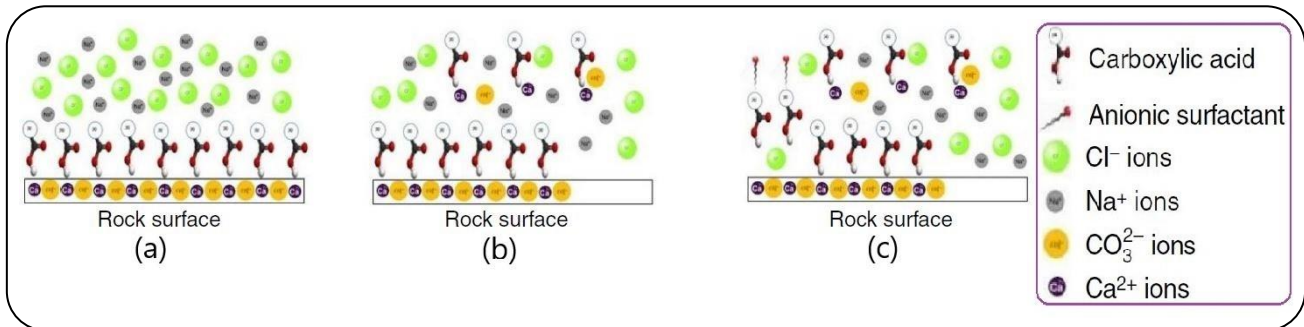
پیش از آن، شیرازی و همکاران نتیجه‌های مشابهی اریه کرده بودند که بر این نکته تأکید داشت که بار منفی ترکیب‌های اسیدی نفت خام معمولاً بر روی بار مثبت سطح کربناته بازی جذب می‌شود تا ترکیب  $\text{Ca}^{2+}$ -Carboxylate بر روی سطح سنگ ایجاد شود و سرانجام تغییرهای ترشوندگی به سمت حالت نفت دوستی بیش‌تر رخ دهد. بنابراین سیلاب‌زنی با آب هوشمند ترکیب‌های کربوکسیلیک را از سطح سنگ دفع می‌کند که منجر به آب‌دوست شدن سطح سنگ می‌شود [۴۸].



شکل ۳- مکانیسم پیشنهادی رحیمی و همکاران برای تغییر ترشوندگی در آب با شوری کم [۴۶].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۹ میلادی توسط رحیمی و همکاران ارایه شد، مکانیسم تغییر ترشوندگی و جابه‌جایی یون‌ها هنگام استفاده از آب با شوری کم در شکل ۳ پیشنهاد شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، آن‌ها عامل جدا شدن گروه‌های کربوکسیلیک دارای بار منفی چسبیده به سطح سنگ را، ایجاد پیوند قوی‌تر یون‌های منفی سولفات با سطح سنگ دانسته‌اند و از طرف دیگر بر این باورند که گروه‌های منفی نفت خام در توده محلول با یون‌های کلسیم و منیزیم، ایجاد ترکیب و کمپلکسی جدید خواهند نمود و تحت تأثیر این دو عامل، نفت از سطح سنگ جدا و ترشوندگی تغییر خواهد نمود [۴۶].

ویس‌کرمی و همکاران، تأثیرگذاری شوری کم را توسط سه مکانیسم «اثر نم‌زایی، انحلال کلسیت و انبساط لایه دوگانه» بیان کردند [۴۷]. شکل ۴ نحوه آرایش یون‌ها در مکانیسم پیشنهادی



شکل ۴- مکانیسم پیشنهادی ویس کرمی هنگام استفاده آب با شوری کم و آب با شوری کم و سورفکتانت [۴۷].

به‌طور کلی مکانیسم تغییرهای ترشوندگی از نفت‌دوستی به آب‌دوستی با استفاده از سورفکتانت را می‌توان در سه مرحله شرح داد [۵۷\_۵۵]:

(۱) تشکیل پیوند یونی ناشی از جاذبه الکترواستاتیکی میان گروه‌های شیمیایی آلی جذب‌شده بر سطح سنگ و سورفکتانت با بار مخالف.

(۲) دفع و مهاجرت گروه‌های شیمیایی از سطح سنگ به فاز نفت به دلیل حلالیت‌ناپذیری پیوند یونی تشکیل‌شده در آب.

(۳) آشام آب سازندی در سنگ به دلیل نیروهای موئینگی و جابه‌جایی آب سازندی با نفت به دلیل فعل‌وانفعال‌های آب‌گریزی.

استفاده از سورفکتانت‌های طبیعی نیز اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. در همین راستا یک مطالعه، سورفکتانت طبیعی با پایه گیاهی به نام تریبولوس ترستریس<sup>(۱)</sup> را معرفی و نتیجه‌های به دست آمده از استفاده آن را موفقیت‌آمیز گزارش نموده است. در این مطالعه اثرهای فردی و کلی اجزای آب هوشمند، آب سنتز شده با غلظت‌های گوناگون یون‌های فعال ( $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$ ) روی کاهش کشش بین سطحی، تغییرهای ترشوندگی و بازیافت نفت در نمونه سنگ کربناته مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌ها نشان داد که تأثیر غلظت یون‌های فعال بر تغییر ترشوندگی، در مقایسه با تأثیر آن‌ها بر کاهش کشش بین سطحی آب-نفت، بسیار چشمگیر است. به‌علاوه این سورفکتانت طبیعی توانسته کشش بین سطحی آب-نفت را به مقدار زیادی کاهش دهد. همچنین آزمایش سیلاب‌زنی مغزه، افزایش بازیافت نفت را از ۴۲/۵٪ برای تزریق آب مقطر، به ترتیب بالغ بر ۶۴٪ و ۷۲٪ برای آب هوشمند و ترکیب آب هوشمند و این سورفکتانت طبیعی نشان داد [۵۸].

### مکانیسم‌های تغییر ترشوندگی با استفاده از سورفکتانت‌ها

سورفکتانت‌ها گروه مهمی از ترکیب‌های شیمیایی صنعتی هستند که به‌طور گسترده در تمام بخش‌های صنایع نوین امروزی کاربرد دارند. آنها مولکول‌های دوگانه‌دوستی هستند که با قرار گرفتن در سطح بین دو فاز منجر به کاهش کشش بین سطحی و تشکیل تعلیق‌های ریز هیدروکربن در آب و یا آب در هیدروکربن می‌شوند [۴۹]. در میان تکنیک‌های شیمیایی ازدیاد برداشت نفت، سیلاب‌زنی با سورفکتانت به مدت بیش‌تر از چهل و پنج سال مورد توجه بوده است [۵۰].

نتیجه‌های یک پژوهش نشان داده است که غلظت کمی از پلیمر همراه با سورفکتانت در آب سازندی می‌تواند باعث تأثیر در تغییرهای ترشوندگی در کربناته‌ها شود [۵۱]. گزارش شده است که سورفکتانت‌های آنیونی می‌توانند به سطح میکا جذب شوند و موجب تغییر در ترشوندگی سطح شوند، درحالی‌که این امکان برای یون‌های تک‌ظرفیتی  $Na^+$  برقرار نیست [۵۲]. کاتیون‌های  $Ca^{2+}$  سطح کلسیت می‌توانند جایگزین یون‌های  $SO_4^{2-}$  موجود در محلول سورفکتانت رقیق شده شوند و بدین‌صورت سطح کلسیت دارای بار منفی خواهد شد و ترکیب‌های قطبی نفت را دفع خواهد کرد و در نتیجه خاصیت ترشوندگی سنگ می‌تواند به سمت آب‌دوستی تغییر نماید [۵۳].

به‌طور کلی و بنابر گزارش‌های به دست آمده از پژوهش‌های منتشر شده، به‌طور معمول استفاده هم‌زمان سورفکتانت با شوری کم می‌تواند موارد زیر را باعث شود:

- (۱) کاهش کشش بین سطحی
- (۲) تغییر در زاویه تماس سه‌فازی میان آب-نفت-سنگ
- (۳) ناپایداری سطح مشترک نفت-آب منجر به جداسازی قطره نفت، به دلیل فعالیت نیروی شناوری [۵۴].

(1) Tribulus Terrestris

## محلول سورفکتانت در آب با شوری کم

اخیراً استفاده از محلول سورفکتانت در آب با شوری کم برای تغییر در خاصیت ترشوندگی سنگ و افزایش ضریب بازیافت نفت مورد توجه قرار گرفته است. نتیجه‌های یک پژوهش بر این نکته تأکید دارد که سورفکتانت با شوری کم توانست است پیوند کاتیونی را ناپایدار کند و ترشوندگی سطح سنگ را به سمت حالت آب‌دوستی جزئی تغییر دهد [۵۹]. براساس پژوهش‌های احمدی و همکارانش، برای سنگ‌های کربناته، اگر یون‌های  $SO_4^{2-}$  در محلول سورفکتانت با شوری کم حضور داشته باشند، مکانیسم تبادل چندیونی رخ می‌دهد. بنابراین سورفکتانت با شوری کم دارای  $SO_4^{2-}$  یا آب دربای رقیق شده می‌تواند برای تغییر ترشوندگی مخزن کربناته به سمت آب‌دوستی بیش‌تر مفید باشد [۶۰].

## انحلال سنگ

یکی از مکانیسم‌های تغییرهای ترشوندگی در سنگ کربناته انحلال کلسیت است. ترکیب‌های آلی نیروی دافعه روی  $Mg^{2+}$  را کاهش می‌دهند و این قابلیت را به آن می‌دهند که به سطح نزدیک شود و با یون‌های  $CO_3^{2-}$  واکنش دهد و این فعل‌وانفعال منجر به رسوب  $MgCO_3$  می‌شود. بنابراین غلظت  $CO_3^{2-}$  کاهش پیدا کرده و تعادل به سمت تشکیل هر چه بیش‌تر  $CO_3^{2-}$  تغییر می‌یابد و در نتیجه انحلال کربناته بیش‌تر می‌شود. انحلال کربناته منجر به تولید  $Ca^{2+}$  اضافی در نزدیکی سطح می‌شود که با گروه آلی که از قبل به سطح جذب شده واکنش می‌دهد و برخی از آنها را آزاد می‌کند [۶۱]. البته باید در نظر داشت که براساس نتیجه‌های یک پژوهش، برای سنگ کلسیت انحلال Ca در حضور آب با شوری کم تأثیرگذار نیست و می‌توان بیان کرد که انحلال کانی در تزریق آب با شور کم به همراه سورفکتانت نقش به‌سزایی ندارد [۶۲].

## مکانیسم‌های تغییرهای ترشوندگی با استفاده از نانوذره‌ها و نانوسیال‌ها

یک نانوسیال به‌عنوان سیالی با پایه مناسب که دارای نانوذره‌هایی با اندازه میانگین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در سوسپانسیون کلئیدی است، تعریف می‌شود. نانوسیال‌ها، طبقه جدیدی از سیال‌ها هستند که به‌وسیله پراکندگی نانوذره‌ها برپایه یک سیال (به طور معمول و به‌طور رایج آب) ساخته می‌شوند [۵۸، ۶۳، ۶۴]. نانوذره‌ها در ازدیاد برداشت نفت، کاربردهای چندمنظوره‌ای دارند [۶۵]. گزارش شده

است که استفاده از یک نانوسیال پایدار برای تغییر ترشوندگی سطح به‌سمت یک حالت مطلوب، منجر به ازدیاد برداشت نفت می‌شود [۶۸-۵۶]. چنانچه نانوسیال‌ها به سطح مشترک آب و نفت دسترسی یابند، شرایط جذب نانوترکیب‌های اصلاح‌شده بر روی سطح فراهم می‌شود که به‌نظر می‌رسد شرایط لازم برای تغییرهای ترشوندگی، بدین‌گونه مهیا می‌شود و سرانجام حرکت نفت در محیط متخلخل بهبود یافته و تولید نفت افزایش می‌یابد [۷۱-۶۹]. در نتیجه استفاده از نانوذره‌ها به‌همراه آب با شوری کم بیش‌تر مشکل‌های مربوط به فعل‌وانفعال‌های سنگ و سیال می‌تواند به‌وسیله وجود نیروهای جاذبه میان اجزای ذره و سطوح دانه رفع شود و از آسیب‌سازند نیز جلوگیری به‌عمل می‌آید [۷۲]. نتیجه‌ها نشان داده است که از ویژگی‌های نانوسیال‌های کاهش کشش بین سطحی سیال تزریقی و نفت و هم‌چنین غلبه بر نیروی موئینگی و سرانجام افزایش بازیافت نفت است [۷۳]. دلایل و مکانیسم‌هایی که استفاده از نانوذره‌ها را توصیه می‌کنند، براساس نتیجه‌های پژوهش‌هایی است که نشان می‌دهند با جذب برخی از نانوذره‌های آب‌دوست بر روی سطح سنگ، ترشوندگی سنگ از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست تغییر می‌کند [۷۴]. در واقع در این حالت وقتی که نانوذره‌های سطح سنگ را با یک لایه نازک آب پوشش می‌دهند، می‌تواند قطره نفت را از سطح سنگ جدا کند و منجر به افزایش تولید شود [۷۵]. کاربرد نانوتکنولوژی یک دسترسی جدید به‌سمت ازدیاد برداشت نفت و بازیافت بیش‌تر نفت در مخزن است [۷۷-۷۶].

به‌عنوان مثال اثر آمونیوم‌اکسید بر تغییرهای ترشوندگی سنگ کربناته با استفاده از آزمایش سیلاب‌زنی، مورد ارزیابی قرار داده شد و نتیجه‌ها نشان داد که نانوسیالی که دارای ۰/۵٪ وزنی  $Al_2O_3$  بود، توانست بازیافت نفت را تا ۱۱/۵٪ افزایش دهد [۷۸]. از دیگر موارد دارای اهمیت در زمینه استفاده از این قبیل مواد، سایز نانوذره‌ها است. نتیجه‌های مبین این حقیقت هستند که هرچه اندازه نانوذره‌های کوچک‌تر باشد، بازیافت نفت بیش‌تر خواهد شد، به‌گونه‌ای که در غلظت‌های برابر، نانوذره‌ها با سایز کوچک‌تر دارای فعل‌وانفعال‌های بین‌مولکولی بیش‌تر در فصل مشترک سطوح گوناگون سیال - سیال و سیال - سنگ هستند که منجر به کاهش بیش‌تر در کشش بین سطحی، تغییر خاصیت ترشوندگی و سرانجام باعث افزایش ضریب بازیافت نفت خواهد شد [۷۹-۸۰]. هنگام استفاده از نانوسیال‌ها از اثر دیگر پارامترها مانند میزان شوری ترکیب‌های یونی، ترشوندگی اولیه محیط متخلخل، نوع سنگ و زمانی که سنگ و نانوسیال در تماس با یکدیگر هستند، نباید غافل شد [۸۱]. آزمایش‌های متنوع



برهم می‌زند و بار منفی سطح را تقویت می‌کند. در این حالت یک رقابت میان نانوذره‌ها و یون‌های کربوکسیلات برای رسیدن به سطح سنگ رخ خواهد داد. بنابراین پتانسیل قوی‌تر بار نانوذره‌ها بر مولکول‌های کربوکسیلیک فائق خواهند آمد، سرانجام باعث جداشدن آن‌ها از سطح و جایگزین شدن آن‌ها با نانوذره‌ها خواهد شد [۹۶]. در مطالعه‌ای که بر روی اثر نانوسیال سیلیکا بر سه نوع حالت ترشوندگی آب‌دوست، نفت‌دوست و ترشوندگی میانه انجام شد، گزارش شد که نانوذره سیلیکا، اثرهای مهم و چشمگیری بر کاهش کشش بین سطحی ندارد و بهبود در انجام سیلاب‌زنی سیال‌های مربوط به مکانیسم‌هایی است که به وسیله تغییرهای ترشوندگی کنترل می‌گردند [۹۸]. نکته دارای اهمیتی که باید به آن اشاره نمود این است که پژوهشگران زیادی علاوه بر آنچه ذکر آن رفت، استفاده از ذره‌های نانو را برای بهبود ترشوندگی موفقیت‌آمیز دانسته و توصیه کرده‌اند [۱۰۱-۹۹].

پژوهش‌های جدید نشان داده است که سطح سنگ کربناته اصلاح شده با نانوذره‌ها، تغییرهای ترشوندگی چشمگیری از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست را در پی داشته است. مشخص شده نانوذره‌ها بر نیروی چسبندگی بین قطره‌های نفت خام و سطح سنگ غلبه می‌کنند تا با اعمال فشار جداکننده<sup>(۴)</sup> بر روی سطح سنگ، آن‌ها را از سطح جدا کنند که سرانجام منجر به تغییرهای ترشوندگی می‌شود [۱۰۲].

به عقیده برخی پژوهشگران، تغییرهای ترشوندگی در فضای متخلل سنگ، فشار مثبتی ایجاد می‌کند که باعث می‌شود نفت با کاهش نیروهای موئینگی جابه‌جا و از درون خلل و فو راج سنگ خارج شود. استفاده از نانوسیال‌های کربناته شده، علاوه بر افزایش مکانیسم ترشوندگی به دلیل انحلال‌پذیری بالای کربن‌دی‌اکسید در نانوسیال‌ها، می‌تواند بیانگر این فرض باشد که کربن‌دی‌اکسید بیش‌تری به وسیله تزریق نانوسیال‌های کربناته ذخیره می‌شود [۱۰۳].

### مکانیسم‌های تغییرهای ترشوندگی با استفاده از سیلاب‌زنی با پلیمر

پلیمرها به مدت چندین دهه است که برای کنترل نحوه حرکت آب تزریقی در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت، برای بسیاری از

شامل زاویه تماس، آشام خودبه‌خودی و آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه در یک پژوهش به‌منظور بررسی تأثیر شوری، غلظت نانوسیال و نوع سنگ (سطوح ماسه‌سنگی و دولومیتی)، بر تغییرهای ترشوندگی لایه‌های نفت‌دوست، تحت شرایط محیط انجام شد. نتیجه‌های آزمایش‌های زاویه تماس نشان داد که با افزایش نانوذره‌ها و غلظت الکترولیت، تغییرهای ترشوندگی از حالت نفت‌دوست به آب‌دوست، به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. به‌علاوه تغییرهای ترشوندگی لایه دولومیت<sup>(۱)</sup>، بسیار بیش‌تر از سنگ آهک<sup>(۲)</sup> گزارش شد [۸۲]. در پژوهشی دیگر از نانوذره‌های نیکل از اکسید متکی به سیلیکا (بر پایه سیلیکا) برای کاهش کشش بین سطحی میان نفت سنگین و آب استفاده شد. دلیل استفاده از نانوذره‌های NiO و SiO<sub>2</sub> ارزانی، دردسترس بودن و هم‌چنین قابلیت خوب آن‌ها در ازدیاد برداشت نفت ذکر شد [۶۳]. استفاده از نانوسیال‌های سبز و پلیمرهای طبیعی مخلوط‌شده با آب با شوری کم نیز اخیراً مورد بررسی قرار گرفته است. پلیمر پوشیده‌شده با نانوترکیب<sup>(۳)</sup> ZnO/SiO<sub>2</sub> در یک پژوهش برای افزایش ضریب بازیافت به‌کار گرفته شد. نتیجه‌ها حاکی از کاهش چشمگیر کشش بین سطحی، ویسکوزیته بالاتر، پایداری تعلیق بهتر و تغییرهای ترشوندگی چشمگیر به سمت یک سامانه‌ی آب‌دوستی، از زاویه تماس ۱۳۷ درجه به ۳۴ درجه بود [۸۳].

تأثیر نانوذره‌های اکسیدهای فلزی مانند اکسید آهن [۸۴]، آلومینیوم اکسید [۸۶-۸۵]، تیتانیوم اکسید [۸۸-۸۷] و سیلیکا [۹۱-۸۹] هم‌چنین غلظت ذره‌های [۹۲]، اندازه و سایز ذره‌های [۹۳] و پارامتر دما [۹۵-۹۴] بر خاصیت ترشوندگی سطح سنگ از مسائل مهمی است که اخیراً توجه پژوهشگران را به خود جلب نموده است. مطالعه‌های مکانیکی تغییرهای ترشوندگی سطح سنگ آهک، با استفاده از نانوذره‌های سیلیکا نشان داده است وقتی که سطح سنگ آهک در آب غوطه‌ور می‌شود، برخی از گونه‌های دارای بار مخالف از قبیل  $Ca^{2+}$  و  $HCO_3^-$  تولید می‌شوند [۹۶]. از طرف دیگر، وقتی که نانوذره‌های سیلیکا در تماس با آب قرار دارند، سطح با بار منفی نانوذره، به دلیل انحلال جزئی ذره‌ها در آب افزایش خواهد یافت و بر روی سطح ذره‌های تولید  $SiO^-$  می‌کند [۹۷]. بنابراین وقتی که سطح سنگ آهک در محلول دارای نانوذره غوطه‌ور می‌شود، ذره‌ها با بار منفی به سطح مثبت سنگ آهک نزدیک می‌شوند. این فرایند، موازنه بار نزدیک به سطح سنگ آهک را

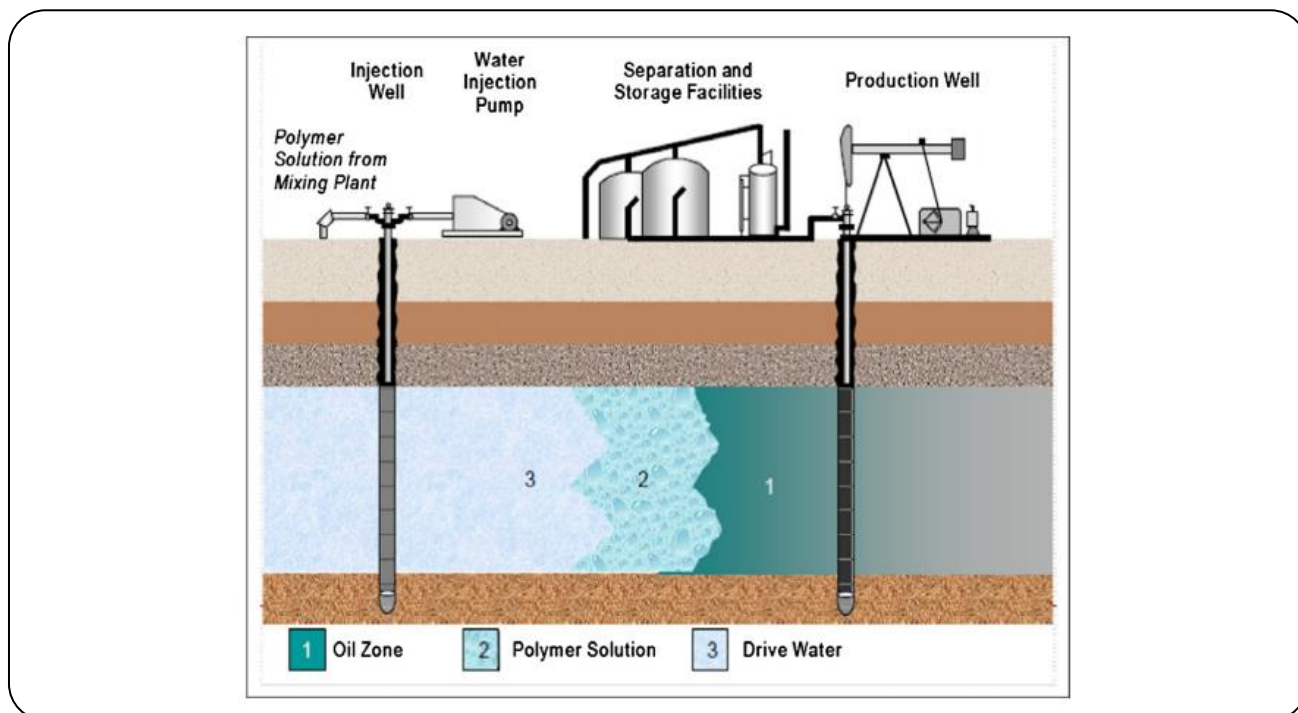
(۱) Dolomite

(۲) Lime stone

(۳) Nano compound

(۴) Dissjoining pressure





شکل ۵ - شماتیک فرایند سیلاب‌زنی با پلیمر سیلاب و تجهیزات سطح‌العرضی مورد استفاده در آن [۱۰۶].

(۲) کاهش تراوایی نسبی آب در سنگ متخلخل به وسیله جذب و یا حفظ پلیمر در روزنه‌های فضای خالی سنگ مخزن [۱۰۷-۱۰۵].

از پلی‌اکریل‌امیدی که به صورت جزئی هیدرولیز شده است (HPAM)<sup>(۲)</sup>، به عنوان گسترده‌ترین پلیمر استفاده شده برای کاربردهای ازدیاد برداشت شیمیایی نفت یاد شده است. مهم‌ترین دلیل پراستفاده بودن این پلیمر، حلالیت بالای آن در آب است [۱۰۹-۱۰۸].

هنگام به کارگیری سیلاب‌زنی با پلیمر با شوری کم، ضروری است به حضور یون‌های سولفات توجه ویژه شود، چرا که مشخص شده یون‌های  $SO_4^{2-}$ ، در محلول پلیمر مانع جذب پلیمر می‌شوند و همچنین میزان جذب به صورت گسترده در شرایط اسیدی را کاهش می‌دهد. علاوه بر موارد مذکور در این روش سنگ مخزن با مشکل کاهش تراوایی نیز رو به رو خواهد شد [۱۱۱-۱۰۹]. در محلول پلیمر دارای  $Ca^{2+}$ ، روند جذب نسبت به پلیمر دارای  $SO_4^{2-}$  متفاوت است. وقتی که یون‌های  $Ca^{2+}$  در محلول پلیمر خنثی وجود دارد، باعث تغییرهای ترشوندگی کمی می‌شوند و از طرفی کاهش تراوایی در محلول دارای  $SO_4^{2-}$  بیش‌تر است [۱۱۲]. در بین پلیمرها،

مخازن نفتی به کار گرفته می‌شوند. آن‌ها می‌توانند به آسانی ویسکوزیته آب را افزایش دهند. این امر نسبت تحرک نفت به آب را افزایش می‌دهد و بازیافت نفت را در عملیات سیلاب‌زنی بهبود می‌بخشد [۱۰۵-۱۰۴]. سیلاب‌زنی با پلیمر با شوری کم LSPF<sup>(۱)</sup>، یک روش ازدیاد برداشت نفت مؤثر، مبتنی بر اثر مشترک شامل تزریق توده پلیمری و به دنبال آن سیلاب‌زنی (با آب) ادامه‌دار طولانی‌مدت برای رانش توده پلیمری و جبهه نفت به سمت چاه‌های تولیدی است. شکل ۵ نمای ساده‌ای از یک فرایند سیلاب‌زنی با پلیمر است. در این شکل موقعیت چاه تزریقی، چاه تولیدی، پمپ‌ها و تجهیزات سطح‌العرضی، جبهه نفت، جبهه سیال پلیمری تزریقی و جبهه آب تزریقی در فرایند سیلاب‌زنی با پلیمر به تصویر کشیده شده است. برای به بیش‌تر رساندن راندمان ازدیاد برداشت، طراحی ترکیب‌های آب با شوری کم، با در نظر گرفتن ویژگی‌های پلیمر می‌تواند بازیافت را بین ۵ تا ۳۰ درصد نفت اولیه درجا افزایش دهد.

بر اساس اصل نسبت تحرک، پلیمر محلول در آب حرکت جبهه را به وسیله دو مکانیسم کاهش می‌دهد:

(۱) افزایش ویسکوزیته فاز آب

(۱) Low Salinity Polymer Flooding

(۲) Hydrolyzed Polyacrylamide

که بسیار دارای اهمیت است، ارتباط پایداری آن‌ها با شوری است [۱۱۸]. برای به بیش‌تر رساندن راندمان ازدیاد برداشت سیلاب‌زنی با پلیمر با شوری کم، طراحی ترکیب‌های آب با شوری کم مناسب با در نظر گرفتن ویژگی‌های پلیمر ضروری است. با این حال، اثرهای یون‌های تعیین‌کننده بالقوه بر روی پلیمرها وقتی که پلیمر با شوری کم در یک مخزن کربناته به کار گرفته می‌شود، در مطالعه‌های کمی بررسی شده است. وجود یون‌های تعیین‌کننده بالقوه از قبیل  $SO_4^{2-}$ ،  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  و، در آب با شوری کم برای تغییرهای ترشوندگی در روش تزریق آب با شوری کم، یک فاکتور کلیدی محسوب می‌شود. برای تغییرهای ترشوندگی سطح سنگ کربناته به سمت یک شرایط آب‌دوست، باید نفتی که بر سطح سنگ چسبیده است از سطح جدا شود. بنابراین تشکیل یک شرایط نفت‌دوست مناسب لازم به نظر می‌رسد [۱۱۹-۱۲۰].

### تأثیر PH بر زاویه تماس به عنوان شاخص تغییر ترشوندگی

پژوهش‌ها نشان داده است که فاکتورهایی مثل PH سیال تزریقی و نوع PH ناشی از انحلال سنگ می‌توانند خاصیت ژئوشیمیایی سنگ مخزن را تحت تأثیر قرار دهند [۱۲۱-۱۲۲]. میزان تأثیر شوری در مخازن با ترکیب‌های اسیدی بالا از طریق انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌ها، شامل اندازه‌گیری‌های زاویه تماس و پتانسیل زتا و مدل‌سازی ترکیب‌های سطحی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که در PH برابر با ۸، هم شوری و هم نوع یون، زاویه تماس را تحت تأثیر قرار می‌دهند. شوری کم، پتانسیل زتای سامانه‌های نفت-آب شور سازند و کلسیت-آب شور سازند را، مخصوصاً در حضور  $Na_2SO_4$  و در PH برابر با ۸، به شدت منفی می‌کند و تشکیل لایه الکتیریکی دوگانه را باعث می‌شود. شکست پیوندهای الکترواستاتیکی میان نفت و کلسیت، به صورت خطی با عدد اسیدی افزایش می‌یابد که اشاره بر پتانسیل بالای اثر شوری کم در مخازن کربناته دارای نفت با خاصیت اسیدی بالا دارد [۱۲۳]. [۴۹]. هنگام مطالعه اثر PH بر تغییر ترشوندگی سطوح کربناته باید توجه داشت که زنجیرهای هیدروکربنی چسبیده به سطوح که انتهای آن قطبی شده است، می‌توانند بسته به میزان PH محلول یونیزه شوند. هنگامی که سطح کلسیت در معرض محلول آبی قرار می‌گیرد، PH کم‌تر به معنی وجود مقدرهای کم‌تر یون‌های  $NH^+$ - در سطح نفت، و  $CaOH^+$  در سطح کلسیت است [۱۲۴-۱۲۵].

HPAM<sup>(۱)</sup> یک پلی‌الکترولیت بسیار پرکاربرد است که دارای بار منفی روی گروه‌های کربوکسیلیک  $COOH^{(۲)}$  است و به شدت به pH، شوری، ترکیب و غلظت یون حساس است. مسئله pH از این منظر اهمیت دارد که چنانچه pH آب سازند کم باشد، زنجیره‌های پلیمر به صورت حلقه در می‌آیند که این امر منجر به افزایش میزان جذب پلیمر بر روی سطوح سنگ و سرانجام منجر به هدر رفتن پلیمر می‌شود [۱۱۳]. در یک پژوهش، پلیمرهای آب‌گریز گوناگونی، با استفاده از مواد فعال سطحی پلیمریزه‌شونده بر پایه آمونیوم‌های چهاروجهی<sup>(۳)</sup>، برای تغییرهای ترشوندگی سنگ کربناته، آماده و استفاده شدند. این مواد در سطوح مشترک سنگ-آب نفت، به عنوان سورفکتانت کاتیونی عمل می‌نمایند. آزمایش‌های سیلاب‌زنی، نتیجه‌های تحمل مناسب شوری، مقاومت در برابر دما و بهبود ویژگی‌های مربوط به افزایش ویسکوزیته پلیمر را نشان داد. به علاوه همه نتیجه‌ها، توانایی پلیمرهای سنتز شده را در تغییر ترشوندگی سنگ، از شرایط نفت‌دوست به آب‌دوست تأیید کردند [۱۱۴].

بر اساس نتیجه‌های یک پژوهش، در دماهای بالا جذب مولکول‌های پلیمر بر روی کربناته‌ها به تأخیر می‌افتد، چرا که نیروهای جاذبه ضعیف خواهند شد. با این حال سطوح کربناته هنوز نیز قابلیت آب‌دوست شدن در دمای بالا را دارند. دلیل آن می‌تواند ناشی از اثر ترکیبی جذب پلیمر و وجود دمای بالا باشد که اسیدهای کربوکسیلیک را از سطوح کربناته دفع می‌کند. نتیجه‌ها نشان داده است که ترکیب اثرهای که باعث افزایش ویسکوزیته می‌شوند، می‌توانند منجر به تغییرهای ترشوندگی مطلوب شوند [۱۱۵]. جذب پلیمرهای محلول در آب بر روی سطح سنگ‌های کربناته و ماسه‌سنگی به وسیله اضافه کردن نانوذره‌ها به محلول‌های پلیمری به حداقل می‌رسد. کاهش جذب پلیمر و هم‌چنین افزایش ویسکوزیته محلول، ضریب بازیافت سیلاب‌زنی با پلیمر را افزایش می‌دهد [۱۱۶].

### سیلاب‌زنی با پلیمر به همراه آب با شوری کم

سیلاب‌زنی با پلیمر به همراه آب با شوری کم، یک روش ازدیاد برداشت امیدبخش است که اثر هم‌زمان ایجاد یک نسبت تحرک مناسب با اضافه کردن پلیمرها را به همراه دارد، در حالی که منجر به تغییرهای ترشوندگی سطوح سنگ کربناته با استفاده از آب با شوری کم در محلول پلیمر نیز خواهد شد [۱۱۷]. از ویژگی‌های پلیمرها

(۱) Hydrolyzed Polyacrylamide

(۳) Quaternary Ammonium Based Surfmier

(۲) Carboxyl Group

## تأثیر نوع و غلظت یون‌ها روی زاویه تماس

مطالعه‌های زیادی برای مشخص کردن یون‌های کلیدی و تأثیرگذار بر تغییر ترشوندگی صورت پذیرفته است. این پژوهش‌ها پایداری فیلم ترکننده بر روی سطح سنگ آهک را با اندازه‌گیری کشش بین سطحی، زاویه تماس و آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه، مورد بررسی قرار داده‌اند. براساس نتیجه‌های آن‌ها، بارهای به‌شدت منفی در سطوح مشترک سنگ-آب شور سازند و نفت-آب شور سازند، در طول تزریق آب دریا به‌وجود می‌آید و نیروهای دافعه در سطح مشترک سنگ-نفت، برای آزادسازی فیلم نفت از سطح سنگ آهک افزایش می‌یابند. یون‌های  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$ ، یون‌های تعیین‌کننده و عامل‌های مهم و کلیدی برای تغییر ترشوندگی مغزه به یک شرایط ترشوندگی مناسب هستند. استفاده بهینه از غلظت این یون‌های کلیدی در آب تزریقی می‌تواند منجر به ویژگی‌های ترشوندگی سطح به حالت آب‌دوستی بیش‌تر شود. مطالعه‌ها نشان داده است که ترکیب  $(Mg^{2+}/SO_4^{2-})$  و  $(Ca^{2+}/SO_4^{2-})$ ، به‌عنوان عامل‌های اصلاح ترشوندگی قادرند که زاویه تماس را به‌طور چشمگیری کاهش دهند و گروه کربوکسیلات را از سطح جدا کنند [۳۳-۱۲۶] و هم‌چنین مشاهده شده است که غلظت‌های برابر منیزیم و سولفات، حالت آب‌دوستی بیش‌تری را فراهم می‌کند. درحالی‌که برای ترکیب کلسیم و سولفات، وقتی که از غلظت‌های اندک کلسیم و غلظت‌های بالاتر سولفات استفاده شد، حالت آب‌دوستی بیش‌تری به‌دست آمد [۱۲۸-۱۲۷]. براساس نتیجه‌ها وقتی که از غلظت کم یون‌های منیزیم استفاده می‌شود، جذب یون‌های سولفات بر روی سطح سنگ و نیز فعل‌وانفعال‌های یون‌های منیزیم با گروه کربوکسیلات، عامل و مکانیسم اصلی تغییرهای ترشوندگی هستند. از طرفی در غلظت بالای یون‌های منیزیم، هیچ‌گونه جذبی از یون‌های سولفات مشاهده نشد، که بدین معنی است که سولفات به‌عنوان یک کاتالیست برای تغییرهای ترشوندگی به‌وسیله  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$ ، مفید و سودمند بوده است [۱۲۹-۱۳۰].

## تأثیر اجزای تشکیل‌دهنده نفت خام بر تغییر ترشوندگی

بی‌تردید درک بهتر از فرایند جذب انواع گوناگون ترکیب‌های قطبی بر سطوح کربناته و تأثیر ساختار نفت خام بر حالت ترشوندگی به درک صحیح از شناخت و کنترل این پدیده کمک می‌کند [۱۳۱]. چندین پژوهشگر گزارش کرده‌اند که جذب ترکیب‌های آلی قطبی

نفت خام بر روی سطح سنگ، باعث تغییر ترشوندگی مخازن کربناته از شرایط آب‌دوست به نفت‌دوست می‌شود [۱۳۲-۱۳۳]. هنگام بررسی پدیده ترشوندگی همواره این نکته باید مدنظر باشد که بارهای منفی گروه‌های کربوکسیلیک در ترکیب‌های آسفالتین و رزین، توسط بارهای مثبت بر روی سطح کربناته جذب شده و ترشوندگی به‌شدت نفت‌دوست را باعث می‌شوند [۱۳۴-۱۳۵]. دلایل مهمی که عامل جذب ترکیب‌های نفت خام بر روی سطوح کانی را معرفی کرده‌اند شامل فعل‌وانفعال‌های قطبی، رسوب سطحی، فعل‌وانفعال‌های اسیدی-بازی و پیوند یونی است [۱۳۲]. ترکیب‌های قطبی با وزن مولکولی بالا بسته به نوع سنگ، درصد اشباع اولیه، نوع نفت خام، زمان و دما ویژگی‌های ترکنندگی سطح کانی را به‌طرف حالت نفت‌دوست‌تری سوق می‌دهد [۱۳۶]. میزان و نوع هترواتم‌ها در نفت خام، به‌عنوان یکی از پارامترهای کلیدی دیگر مشارکت‌کننده در تغییر ترشوندگی، در نظر گرفته شده است که فرایند سیلاب‌زنی با شوری کم برای سنگ‌های ماسه‌سنگی و کربناته را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۳۷-۱۳۸]. مطالعه‌های اخیر بر این نکته دلالت دارند که اسیدهای چرب با زنجیره‌های بلند، ترکیب‌های اصلی موجود در نفت خام هستند که مسئول تغییرهای ترشوندگی در مخازن کربناته هستند و گروه‌های با ترکیب‌های قطبی در اندازه‌های کوچک در مقایسه با آسفالتین‌ها و رزین‌ها، تأثیر بیش‌تری در تغییرهای ترشوندگی دارند [۱۴۰-۱۳۹]. باید در نظر داشت که سطح سنگ مخازن کربناته دارای بار مثبت است و عامل‌های اصلی نفت‌دوست‌بودن در سنگ‌های کربناته، ترکیب‌های اسیدی در نفت خام عمدتاً کربوکسیلات ( $R-COO^-$ ) با بار منفی هستند [۱۴۲-۱۴۱]. مطالعه روی جذب ترکیب‌های اسیدی نفت خام نشان می‌دهد که نوع مواد کربوکسیلیک نقش بسیار برجسته‌تری در مقایسه با غلظت مواد اسیدی در تغییرهای ترشوندگی سطوح کربناته ایفا می‌کند [۱۴۳]. هم‌چنین انحلال اسید در آب و فعالیت سطحی اسید، پارامترهای مهمی در تغییرهای ترشوندگی سنگ مخزن پس از مهاجرت نفت هستند. به نظر می‌رسد که اسیدهای چرب با زنجیره‌های طولانی، نفتیک‌اسیدهای با زنجیره طولانی و آسفالتین، ترکیب‌های اصلی در نفت خام هستند که باعث تغییرهای ترشوندگی در مخازن کربناته می‌شوند. این درحالی است که اسیدهای غیراشباع، تأثیر کمی دارند. نفتی که دارای قابلیت اسیدی بالا است نسبت به نفتی که خاصیت اسیدی کمی دارد، به اثر شوری حساسیت کم‌تری دارد. زیرا  $-COO^-$  از سطح نفت و  $CO_3^{2-}$  از سطح سنگ با کاهش شوری افزایش پیدا کرده

و از جذب بیشتر ترکیب‌های نفت، به دلیل تولید دافعه الکترواستاتیکی میان آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۴۷]. علاوه بر  $SO_4^{2-}$ ،  $BO_3^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  نیز برای بهبود بازیافت نفت از سنگ‌های کربناته مفید هستند [۱۴۸]. استفاده از سورفکتانت در آب با شوری کم، قابلیت ناپایدار نمودن پیوند کاتیونی را داراست که سرانجام ترشوندگی سطح سنگ را به آب‌دوستی جزئی تغییر می‌دهد و در این بین  $Ca^{2+}$  و  $K^+$  با مولکول‌های نفت به وسیله پیوند بین کاتیون‌ها واکنش می‌دهند [۱۴۹].

### عامل‌های شیمیایی استفاده‌شده برای تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته

به‌طور کلی عامل‌ها و مواد شیمیایی رایج که برای تغییر خاصیت ترشوندگی سطوح کربناته به کار رفته‌اند، شامل انواع سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی، سورفکتانت‌های خنثی، نمک‌های گوناگون مورد استفاده در ساخت آب با شوری کم و نانوذره‌های گوناگون برای ساخت نانوسیال می‌شوند. جدول ۱ خلاصه‌ای از پژوهش‌هایی است که از این مواد در پژوهش‌های خود استفاده نموده‌اند. در این جدول به برخی روش‌ها و آزمایش‌های انجام‌شده در این زمینه اشاره شده است. نکته مهم دیگر این جدول، اشاره به مکانیسم و دلیل پیشنهادی نویسندگان برای تغییر در خاصیت ترشوندگی سطح سنگ کربناته است.

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی فصل مشترک و نتیجه‌های همه پژوهش‌های اخیر بر این حقیقت تأکید دارند که مکانیسم تغییر پدیده ترشوندگی بسیار پیچیده و به دست آمده از فعل‌وانفعال‌های یونی و برهم‌کنش‌های ذره‌های کلونیدی باردار در نفت خام و شورآب سازند و هم‌چنین بار الکتریکی کانی‌های سطح سنگ است. با تغییر ترشوندگی سنگ از نفت‌دوستی به آب‌دوستی می‌توان نیروی موئینگی را کاهش داد. برای غلبه بر نیروی موئینگی و تولید نفت به‌دام‌افتاده در خلل و فرج سنگ مخزن می‌بایست با طراحی صحیح سیال تزریقی مناسب مبتنی بر شناخت کافی نسبت به سنگ و سیال مخزن اقدام نمود. هم‌چنین نظریه این که دما از مؤثرترین پارامترها بر افزایش و کاهش برهم‌کنش‌های شیمیایی ذره‌ها است و از طرف دیگر، مخازن در عمق‌های گوناگون و دماهای گوناگون هستند، لازم است پارامتر

و با تولید نیروی دافعه خاصیت آب‌گریزی را افزایش می‌دهد [۴۹]. نتیجه‌های یک پژوهش حاکی از این واقعیت است که تغییرهای ترشوندگی شاید توسط سه فاکتور تحت تأثیر قرار می‌گیرد که این سه فاکتور شامل ترکیب کانی‌های سنگ، غلظت آب شور سازند و ترکیب شیمیایی نفت خام می‌باشد [۱۴]. براساس نتیجه‌های یک پژوهش، غوطه‌ور شدن کلسیت در آب بدون یون منجر به تجزیه کلسیم کربنات ( $CaCO_3$ ) می‌شود و ایجاد یون‌های  $(Ca^{2+})$  به دست آمده برای جذب شیمیایی کربوکسیلیک اسید و آسفالتین، یک پتانسیل محسوب می‌شود. هم‌چنین واکنش یون‌های  $OH^-$  با  $Ca^{2+}$  باعث تشکیل  $(CaOH^+)$  می‌شود که بر روی یون‌های کربنات  $(CO_3^{2-})$  جذب می‌شود و در نتیجه جذب گونه‌های دارای بار منفی تجزیه شده، با واکنش تبادل یونی با یون‌های  $OH^-$  افزایش می‌یابد [۱۳۱]. نتیجه‌ها نشان داده که در حضور فیلم آب، قدرت حلالیت اسید در آب و جذب اسید در طول فرایند پدیده ترشوندگی سطح را کنترل می‌کند. در صورتی که در غیاب فیلم آب، فعالیت سطحی ترکیب‌های قطبی، فرایند جذب را کنترل خواهد کرد. جذب فیزیکی ترکیب‌های قطبی ممکن است با پیوند هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیلیک و یون‌های کربناته بر روی سطح رخ دهد. اگرچه جذب فیزیکی برگشت‌پذیر است و جذب‌کننده و جذب‌شونده تشکیل پیوندهای ضعیفی می‌دهد، با این حال ممکن است به صورت جزئی نیز به تغییرهای ترشوندگی کمک کند.

### مکانیسم تبادل یونی

برای سنگ‌های کربناته چنانچه یون‌های  $SO_4^{2-}$  در محلول سورفکتانت با شوری کم حضور داشته باشند، تبادل چندیونی MIE<sup>(۱)</sup> رخ می‌دهد. بنابراین سورفکتانت با شوری کم دارای  $SO_4^{2-}$  یا آب دریای رقیق شده می‌تواند برای تغییر ترشوندگی مخزن کربناته به سمت آب‌دوستی بیش‌تر مفید باشد [۱۴۴، ۱۴۵]. کاتیون‌های  $Ca^{2+}$  بر روی سطح کلسیت می‌توانند با یون‌های  $SO_4^{2-}$  در محلول سورفکتانت رقیق شده جایگزین شوند و در نتیجه این فعل و انفعال‌های ترکیب‌های قطبی نفت و سطح کلسیت دارای بار منفی شده، یکدیگر را دفع خواهند کرد [۱۴۶]. هم‌چنین این موضوع ممکن است وقتی که کاتیون‌های  $Mg^{2+}$  بر روی سطح کلسیت جایگزین  $Ca^{2+}$  می‌شوند، رخ دهد و پیوند میان  $Ca^{2+}$  و ترکیب‌های قطبی نفت را می‌شکند. همان‌گونه که غلظت  $SO_4^{2-}$  بر روی سطح کلسیت افزایش می‌یابد، یون‌های  $Ca^{2+}$  ترکیب‌های قطبی نفت را آزاد می‌کند

(۱) Multicomponent Ion-Exchange

جدول ۱- مکانیسم‌های پیشنهادی، روش‌ها و عامل‌های شیمیایی استفاده‌شده برای تغییر ترشوندگی کربنات‌ها در پژوهش‌های اخیر.

مرجع	مکانیسم پیشنهادی	روش‌ها و یا آزمایش‌های استفاده‌شده در پژوهش	عامل شیمیایی استفاده‌شده در پژوهش	نمونه سنگ و یا کانی‌های سازنده نمونه
[30]	تشکیل پیوند یونی	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، اندازه‌گیری کشش بین سطحی و سیلاب‌زنی	سورفکتانت کاتیونی DTAB	کلسیت
[135]	لایه الکتیریکی دوگانه	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و اندازه‌گیری کشش بین سطحی	آب با شوری کم	کلسیت (CaCO <sub>3</sub> )
[150]	جذب سطحی سولفات و تشکیل پیوند پی	پتانسیل زتا و سیلاب‌زنی	DTAB، سورفکتانت‌های Triton X_100 و SDS	لایمستون و دولومیت
[151]	تشکیل پیوند یونی	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، اندازه‌گیری کشش بین سطحی، آزمایش آشام خودبه‌خودی و تست اموت	سورفکتانت کاتیونی	کلسیت
[148]	تبادل یونی	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و اندازه‌گیری کشش بین سطحی	سورفکتانت آنیونی	کلسیت
[152]	جذب سطحی سولفات، حلالیت کانی‌ها، تبادل یونی و نفوذ سیال	پتانسیل زتا	نمک سولفات	کربنات کلسیم
[153]	جذب سطحی سولفات	پتانسیل زتا	نمک‌های گوناگون	سنگ مخزن کربنات
[55]	دفع و جذب الکترواستاتیکی و تشکیل پیوند یونی	آزمایش آشام خودبه‌خودی	آب با شوری کم	لایمستون
[154]	تبادل یونی	سیلاب‌زنی	آب با شور کم	لایمستون
[155]	نیروی شناوری	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و اندازه‌گیری کشش بین سطحی	نانوسیلیکا	کلسیت (CaCO <sub>3</sub> )
[156]	تشکیل پیوند یونی	اندازه‌گیری زاویه تماس و آزمایش آشام خودبه‌خودی	سورفکتانت‌های گوناگون آنیونی، کاتیونی و خنثی	لایمستون
[13]	تشکیل پیوند یونی	اندازه‌گیری زاویه تماس	نانوسیل	کلسیت
[32]	تشکیل پیوند یونی	سیلاب‌زنی، اندازه‌گیری زاویه تماس و آزمایش آشام خودبه‌خودی	آب با شور کم در حضور سورفکتانت کاتیونی	لایمستون
[157]	حذف مواد فعال سطحی	ساخت مدلی برای پیش‌بینی شارژ سطح	آب با شور کم	کلسیت
[130]	دفع و جذب الکترواستاتیکی	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس و پتانسیل زتا	نمک‌های گوناگون	کلسیت
[147]	حلالیت کانی‌ها	سیلاب‌زنی	آب با شور کم	لایمستون
[15]	تشکیل پیوند یونی و تبادل یونی	آزمایش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، اندازه‌گیری کشش بین سطحی و سیلاب‌زنی	سورفکتانت کاتیونی	لایمستون

نکته است که فعل‌وانفعال‌ها و برهم‌کنش‌های سطحی در محیطی که دربرگیرنده سطح سنگ، نفت خام، آب شور سازند و سیال تزریقی است، تعیین‌کننده وضعیت ترشوندگی سطح سنگ است. از طرفی تبدیل یک ماده به حالت نانوذره می‌تواند ویژگی‌های آن را به‌شدت افزایش دهد و این می‌تواند باعث افزایش در فعل‌وانفعال‌های سطحی ذره‌ها شود که ممکن است بتواند تغییر چشمگیر و قابل ملاحظه‌ای در خاصیت ترشوندگی ایجاد کند. بنابراین به‌نظر می‌رسد در آینده پژوهشگران علاقمند به کار در این حوزه، می‌بایست مبحث استفاده از نانوذره‌ها و نانوسیال‌ها و به‌طور کلی تکنولوژی نانو را، برای پژوهش‌های بیشتر و ادامه این مسیر در دستور کار قرار د.

دما در مطالعه‌های گوناگون به‌عنوان یک رکن مورد توجه بیشتر قرار گیرد.

از نتیجه‌های دیگری که به دست آمده از این پژوهش است می‌توان به این حقیقت اشاره کرد که هنگامی که هدف تغییر ترشوندگی برای افزایش ضریب بازیافت است، الگویی کلی که بتواند پاسخگوی طراحی سیال تزریقی مناسب برای همه مخازن باشد، نمی‌توان مشخص نمود. هر مخزن ویژگی‌های خاص خود (نوع سنگ، نوع سیال، دما و ...) را دارد و با در نظر گرفتن این شرایط و شرایط ویژه هر مخزن باید سیال تزریقی مناسب آن طراحی شود.

مسئله دارای اهمیت دیگر، استفاده از نانوذره‌ها برای تغییر ترشوندگی است. این مطالعه مبین اتفاق نظر پژوهشگران بر این

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۲۴

## منابع

- [1] Rostami A., Zargar G., Takassi M., Moradi S., Jabari B., [Evaluation of a New Agent for Wettability Alteration During Enhanced Oil Recovery](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **39(5)**: 333-341 (2019).
- [2] علائی، مهشاد؛ افضل‌ی تبار، مهسان؛ رشیدی، علیمراد؛ تعیین نانساختار کربنی برتر برای سنتز سیلیکانانوهیبرید جهت ازدیاد برداشت از مخازن نفت، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱۳۹۸).
- [3] Roehl P.O., Choquette P.W., [Carbonate Petroleum Reservoirs](#). Springer Science & Business Media (2012).
- [4] Agosta F., et al., [From Fractures to Flow: A Field-Based Quantitative Analysis of an Outcropping Carbonate Reservoir](#), *Tectonophysics*, **490(3)**: 197-213 (2010).
- [5] F. Jerry Lucia., [Carbonate Reservoir Characterization](#). 2007
- [6] Ehrenberg S., Nadeau P., [Sandstone vs. Carbonate Petroleum Reservoirs: A Global Perspective on Porosity\\_Depth and Porosity-permeability Relationships](#), *AAPG Bulletin*, **89(4)**: 435-445 (2005).
- [7] Chilingar G. V., Yen T. F, [Some notes on Wettability and Relative Permeabilities of Carbonate Reservoir Rocks](#), *II. Energy Sources*, **7(1)**: 67-75 (1983).
- [8] Cuiec L, [Rock/crude\\_Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand Their Interrelation](#). SPE Annual Technical Conference and Exhibition (1984).
- [9] Treiber L.E., Owens W.W, [A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs](#), *SPE J.*, **12(06)**: 531-540 (1972).

- [10] Golabi E., Seyedeyn Azad F., Ayatollahi S., Hosseini N., Akhlaghi N., [Experimental Study of Wettability Alteration of Limestone Rock from Oil Wet to Water Wet by Applying Various Surfactants](#). *Society of Petroleum Engineers*, : - (2012).
- [11] Golabi E., Azad F.S., Ayatollahi S. S., Hosseini S.N., Dastanian, M., [Experimental Study of Anionic and Cationic Surfactants Effects on Reduce of Ift and Wettability Alteration in Carbonate Rock](#), *Int. J. Sci. Eng. Res.*, **3(7)**: 1-8 (2012).
- [12] Zaker S., Parvizi R., Hosseini S., Ghaseminejad E., [Crude Oil Behavior During Injection of Solutions Containing MgSO<sub>4</sub> in the Presence and Absence of CO<sub>2</sub>](#), *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, (2020)
- [13] Karimi M., Mahmoodi M., Niazi A., Al\_Wahaibi Y., Ayatollahi S., [Investigating Wettability Alteration During MEOR Process, A Micro/Macro Scale Analysis](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **95**: 129-136 (2012).
- [14] Al\_Khafaji A., Wen D., [Quantification of Wettability Characteristics for Carbonates Using Different Salinities](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **173**: 502-511 (2019).
- [15] Hosseini S., Sabet M., Zeinolabedini Hezave A., A. Ayoub M., Elraies K.A., [Effect of Combination of Cationic Surfactant and Salts on Wettability Alteration of Carbonate Rock](#), *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, : - (2020).
- [16] Shabib\_Asl A., Abdalla Ayoub M., Abdalla Elraies K., Hosseini S., Hematpour H., [Investigation into the Effects of Crude Oil on Foam Stability by Using Different Low Salinity Water](#), *Indian Journal of Science and Technology*, **9**: 35- (2016)
- [17] Hosseini S.N., Shuker M.T., Sabet M., Zamani A., Hosseini Z., Shabib\_Asl A., [Brine Ions and Mechanism of Low Salinity Water Injection in Enhanced Oil Recovery: A Review](#), *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, **11(11)**: 1257-1264 (2015)..
- [18] Golabi E., Sogh S.R.M.P., Hosseini S.N., Gholamzadeh M.A., [Biosurfactant Production by Microorganism for Enhanced Oil Recovery](#), *Int J Sci Eng Res*, **3(7)**: 1-6 (2012).
- [19] Song J., Zeng Y., Wang L., Duan X., Puerto M., Chapman W. G., Hirasaki G.J., [Surface Complexation Modeling of Calcite Zeta Potential Measurements in Brines with Mixed Potential Determining Ions \(Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>\) for Characterizing Carbonate Wettability](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **506**: 169-179 (2017).
- [20] Terry R.E., Enhanced Oil Recovery, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, **18**: 503–518 (2001).
- [21] Aminian A., Zarenezhad B., [Wettability Alteration in Carbonate and Sandstone Rocks Due to Low Salinity Surfactant Flooding](#), *Journal of Molecular Liquids*, **275**: 265-280 (2018)
- [22] Garrett H.E., [Surface Active Chemicals](#), Elsevier, (2013).
- [23] Huh C., Lange E.A., Cannella W.J., [Polymer Retention in Porous Media, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium](#), Society of Petroleum Engineers, (1990).



- [24] Hosseini H., Norouzi S., Schaffie M., [Wettability Alteration of Carbonate Rocks Via Magnetic Fields Application](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering* (2018).  
doi: 10.1016/j.petrol.2018.08.022.
- [25] Hajibagheri F., Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., Hashemi A., [The Synergic Effects of Anionic and Cationic Chemical Surfactants, and Bacterial Solution on Wettability Alteration of Carbonate Rock: An Experimental Investigation](#), *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, **513**: 422-429 (2017).
- [26] Rashid S., Mousapour M.S., Ayatollahi S., Vossoughi M., Beigy A.H., [Wettability Alteration In Carbonates During “Smart Waterflood”](#): Underlying Mechanisms and the Effect of Individual Ions, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, **487**: 142-153 (2015).
- [27] Ding H., Rahman S., [Experimental and Theoretical Study of Wettability Alteration During Low Salinity Water Flooding\\_An State of the Art Review](#), *Colloid. Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, **520**: 622-639 (2017).
- [28] Al\_Attar H.H., Mahmoud M.Y., Zekri A.Y., Almehaideb R., Ghannam M., [Low-Salinity Flooding In A Selected Carbonate Reservoir: Experimental Approach](#), *J. Pet. Explor. Produc. Technol.*, **3(2)**: 139-149 (2013).
- [29] Kasmaei K.A., Rao D.N., [Is wettability alteration the main cause for enhanced recovery in low\\_salinity waterflooding?](#). *SPE Reserv. Eval. Eng.* 18(02), 228\_235 (2015).
- [30] Zhang P., Tweheyo M.T., Austad T., [Wettability Alteration and Improved Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Seawater into Chalk: Impact of the potential determining ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>](#), *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **301**: 199–208 (2007).  
doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.058.
- [31] Karimi M., Al\_Maamari R.S., Ayatollahi S., Mehranbod N., [Mechanistic Study of Wettability Alteration of Oil\\_Wet Calcite: The Effect of Magnesium Ions in the Presence and Absence of Cationic Surfactant](#), *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, **482**: 403-415 (2015).
- [32] Karimi M., Al\_Maamari R.S., Ayatollahi S., Mehranbod N., [Impact of Sulfate Ions on Wettability Alteration of Oil\\_Wet Calcite in the Absence and Presence of Cationic Surfactant](#). *Energy Fuels*, **30(2)**: 819-829 (2016a).
- [33] Amiri S., Gandomkar A., [Influence of Electrical Surface Charges on Thermodynamics of Wettability During Low Salinity Water Flooding on Limestone Reservoirs](#), *Molliq* (2018).  
doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.069
- [34] Nasralla R.A., Bataweel M.A., Nasr\_El\_Din H.A., [Investigation of Wettability Alteration by Low Salinity Water](#). In *Offshore Europe*, Aberdeen, UK, (2011).
- [35] Mahani H., Keya A.L., Berg S., Bartels W.B., Nasralla R., Rossen W.R., [Insights into the Mechanism of Wettability alteration by Low\\_Salinity Flooding \(LSF\) in Carbonates](#), *Energy and Fuels*, **29**: 1352-1367 (2015b).

- [36] Alotaibi M.B., Nasralla R.A., Nasr\_El\_Din H.A., [Wettability Studies Using Low\\_Salinity Water in Sandstone Reservoirs](#), *SPE Reserv. Eval. Eng.*, **14**: 713–725 (2011).
- [37] Mahani H., Keya A.L., Berg S., Bartels W.\_B., Nasralla R., Rossen W.R. , [Insights Into the Mechanism of Wettability Alteration by Low\\_Salinity Flooding \(LSF\) In Carbonates](#), *Energy & Fuels.*, **29**: 1352–1367 (2015).  
doi: 10.1021/ef5023847
- [38] Ding H., Rahman S., [Experimental and Theoretical Study of Wettability Alteration During Low Salinity Water Flooding–An State of the Art Review](#), *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **520**: 622–639 (2017).  
doi:10.1016/j.colsurfa.2017.02.006.
- [39] Koleini M.M., Mehraban M.F., Ayatollahi S., [Effects of Low Salinity Water on Calcite/Brine Interface: A Molecular Dynamics Simulation Study](#), *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **537**: 61–68(2018).  
doi:10.1016/j.colsurfa.2017.10.024.
- [40] Mahani H., Keya A.L., Berg S., Nasralla R., [Electrokinetics of Carbonate/Brine Interface in Low\\_Salinity Waterflooding: Effect of Brine Salinity, Composition, Rock Type, and pH on Z\\_Potential and A Surface\\_Complexation Model](#), *SPE Journal.*, **22**: 53-68 (2017).  
doi: [https://doi.org/10.2118/181745\\_PA](https://doi.org/10.2118/181745_PA)
- [41] Brady P.V., Thyne G., [Functional Wettability in Carbonate Reservoirs](#), *Energy & Fuels.*, **30**: 9217–9225 (2016).  
doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01895
- [42] Alghamdi A.O., Alotaibi M.B., Yousef A.A., [Atomistic Simulation of Calcite Interaction with Ionic Species and Oil Components in Water\\_Flooding](#), *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **529**: 760–764 (2017).  
doi:10.1016/j.colsurfa.2017.06.069.
- [43] Derjaguin B., Landau L., *Acta Physicoschim. U.R.S.S.* 14, 633, (1941).
- [44] Verwey E., Overbeek J., [Theory of the Stability of Lyophobic Colloids](#). Elsevier, *Amsterdam*, (1948).
- [45] Xie Q., Liu Y., Wu J., Liu Q., [Ions Tuning Water Flooding Experiments and Interpretation by Thermodynamics of Wettability](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, : - (2014).
- [46] Rahimi A., Honarvar B., Safari M., [The role of Salinity and Aging Time on Carbonate Reservoir in Low Salinity Seawater and Smart Seawater Flooding](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, : - (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106739>.
- [47] Veiskarami S., Jafari, A., Soleymanzadeh,A., [Phase Behavior, Wettability Alteration, and Oil Recovery of Low\\_Salinity Surfactant Solutions in Carbonate Reservoirs](#), SPE 200483, (2020).

- [48] Shirazi M., Farzaneh J., Kord S., et al., [Smart Water Spontaneous Imbibition Into Oil\\_Wet Carbonate Reservoir Cores: Symbiotic And Individual Behavior of Potential Determining Ions](#), *Journal of Molecular Liquids*, : - (2019).  
[doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112102](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112102)
- [49] Sari A., Chen Y., Xie Q., et al., [Low Salinity Water Flooding in High Acidic Oil Reservoirs: Impact of pH on Wettability of Carbonate Reservoirs](#), *Journal of Molecular Liquids*, (2019)  
[doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.081](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.081)
- [50] Jia H., Leng X., Hu M., Song Y., Wu H., Lian P., Liang Y., Zhu Y., Liu J., Zhou H., [Systematic Investigation of The Effects of Mixed Cationic/Anionic Surfactants on the Interfacial Tension of a Water/Model Oil System And Their Application To Enhance Crude Oil Recovery](#), *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **529**: 621–627(2017).  
[doi:10.1016/j.colsurfa.2017.06.055](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.055).
- [51] Ayirala S.C., Boqmi A., Alghamdi A., AlSofia A., [Dilute Surfactants for Wettability Alteration and Enhanced Oil Recovery In Carbonates](#) , *Journal of Molecular Liquids*, **285**: 707–715 (2019).
- [52] Allen F.J., Griffin L., Alloway R.M., Gutfreund P., Lee S.Y., Truscott C.L., Welbourn R.J.L., Wood, M.H.; Clarke S.M., [An Anionic Surfactants on an Anionic Substrate: Monovalent Cation Binding](#), *Langmuir*, **33** (32): 7881-7888 (2017).
- [53] Purswani P., Tawfik M.S., Karpyn Z.T., [Factors and Mechanisms Governing Wettability Alteration by Chemically Tuned Water flooding: A Review](#), *Energ. Fuels.*, **31** (8): 7734-7745 (2017).
- [54] Hammond P.S., Unsal E., [Forced and Spontaneous Imbibition of Surfactant Solution Into an Oilwet Capillary: the Effects of Surfactant Diffusion Ahead of the Advancing Meniscus](#), *Langmuir*, **26**: 6206\_6221 (2010).
- [55] Zhang P., Tweheyo M.T., Austad T., [Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: the Effect of Calcium In The Presence of Sulfate](#), *Energy and Fuels.*, **20**: 2056–2062 (2006).  
[doi:10.1021/ef0600816](https://doi.org/10.1021/ef0600816).
- [56] Fathi S.J., Austad T., Strand S., [Water-Based Enhanced Oil Recovery \(EOR\) by “smart water”: Optimal Ionic Composition for EOR in carbonates](#), *Energy and Fuels.*, **25**: 5173–5179 (2011).  
[doi:10.1021/ef201019k](https://doi.org/10.1021/ef201019k).
- [57] Yildiz H.O., Morrow N.R., [Effect Of Brine Composition on Recovery of Moutray Crude Oil by Waterflooding](#), *Journal of Petroleum science and Engineering*, **14**: 159-168 (1996).  
[doi: https://doi.org/10.1016/0920\\_4105\(95\)00041\\_0](https://doi.org/10.1016/0920_4105(95)00041_0).
- [58] Moradi S., Isari A.A., Bachari Z., Mahmoodi H., [Combination of a New Natural Surfactant and Smart Water Injection For Enhanced Oil Recovery in Carbonate Rock: Synergic Impacts of Active Ions and Natural Surfactant Concentration](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, : - (2019).  
[doi: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.043](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.043).

- [59] Kobayashi K., Liang Y., Murata S., Matsuoka T., Takahashi S., Amano K-i., Nishi N., Sakka T., [Stability Evaluation of Cation Bridging on Muscovite Surface for Improved Description of Ion-Specific Wettability Alteration](#), *J. Phys. Chem. C.*, **121** (17): 9273-9281 (2017).
- [60] Ahmadi M.A., Shadizadeh S.R., [Spotlight on the New Natural Surfactant Flooding in Carbonate Rock Samples in Low Salinity Condition](#), *Nature*, **8**: 10985 (2018).
- [61] Khaledialidusti R., Kleppe J., [Significance of the Kinetics of Minerals in Reactivetransport Problems Geochemical Interactions](#), *SPE Eur. Featur. 79th EAGE Conf. Exhib. Paris, Fr. 12–15 June. SPE-185844-MS.*, 12–15(2017).  
doi:<https://doi.org/10.2118/185844-MS>.
- [62] Sari A., Xie Q., Chen Y., Saeedi A., Pooryousefy E., [Drivers of Low Salinity Effect in Carbonate Reservoirs](#), *Energ. Fuel.*, **31** (9): 8951-8958 (2017).
- [63] Dahkaee K.P., Sadeghi M.T., Fakhroueian Z., Esmaeilzadeh P., [Effect of NiO/SiO<sub>2</sub> Nanofluids on the Ultra Interfacial Tension Reduction Between Heavy Oil and Aqueous Solution and Their Use for Wettability Alteration of Carbonate Rocks](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, - (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.024>.
- [64] Alvim R.S., Babilonia O.A., Celaschi Y.M., Miranda C.R., [Nanoscience Applied to Oil Recovery and Mitigation: A Multiscale Computational Approach](#), *MRS Advances*, **2**:477-482 (2017),.
- [65] Aghajanzadeh M.R., Sharifi M., [Stabilizing Silica Nanoparticles in High Saline Water by Using Polyvinylpyrrolidone for Reduction of Asphaltene Precipitation Damage under Dynamic Condition](#). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, : - (2018).
- [66] Ju B., Fan T., Ma M., [Enhanced Oil Recovery by Flooding with Hydrophilic Nanoparticles](#), *China Particuology*, **4**: 41-46 (2006).
- [67] Binks B.P., [Particles as Surfactants—Similarities and Differences](#), *Current Opinion in Colloid Interface Sci.*, **7**: 21\_41 (2002).
- [68] Amanullah M., Al\_Tahini A.M., [Nano\\_Technology\\_Its Significance In Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application](#), In SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium, Society of Petroleum Engineers (2009).
- [69] Cheraghian G., Nezhad S.S.K., Kamari M., Hemmati M., Masihi M., Bazgir S., [Adsorption Polymer on Reservoir Rock and Role of the Nanoparticles, Clay And SiO<sub>2</sub>](#), *Int. Nano Letters*, **4**: 1-8 (2014).
- [70] Sabet M., Hosseini S.N., Zamani A., Hosseini Z., Soleimani H., [Application of Nanotechnology for Enhanced Oil Recovery: A Review](#), *Defect and Diffusion Forum*, **367**: 149–156(2016).  
doi:[10.4028/www.scientific.net/ddf.367.149](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.367.149)

- [71] Tajmiri M., Ehsani M., [Wettability Alteration of Oil\\_ Wet and Water\\_ Wet of Iranian Heavy Oil Reservoir by CuO Nanoparticles](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36(4)**: 171-182 (2017).
- [72] Abhishek R., Hamouda A. A., Murzin I., [Adsorption of Silica Nanoparticles and its Synergistic Effect on Fluid/Rock Interactions During Low Salinity Flooding in Sandstones](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, **555**: 397-406 (2018).
- [73] Nwidae L.N., Al-Anssari S., Barifcani A., Sarmadivaleh M., Maxim L., Iglauer S., [Nanoparticles Influence on Wetting Behaviour of Fractured Limestone Formation](#). *J. Petroleum Sci. Engin.*, **149**: 782-788 (2017).
- [74] Ko S., Huh C., [Use of Nanoparticles for Oil Production Applications](#), **172**: 97-114 (2019).
- [75] Radnia H., Rashidi A., Nazar A.R.S., Eskandari M.M., Jalilian M., [A Novel Nanofluid Based on Sulfonated Graphene for Enhanced Oil Recovery](#), *Journal of Molecular Liquids*, **271**: 795\_806 (2018).
- [76] Shahzad Kamal M., Adewunmi A.A., Sultan A.S., Al-Hamad M.F., Mehmood U., [Recent Advances in Nanoparticles Enhanced Oil Recovery: Rheology, Interfacial Tension, Oil Recovery, and Wettability Alteration](#). *Journal of Nanomaterials*, **Article ID 2473175**: 1-15 (2017).
- [77] Ahmadi P., et al., [A New Approach for Determination of Carbonate Rock Electrostatic Double Layer Variation Towards Wettability Alteration](#), *Journal of Molecular Liquids*, **275**: 682-698 (2019).
- [78] Seid Mohammadi M., Moghadasi J., Naseri S., [An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir Using  \$\gamma\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles](#), *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, **3(2)**: 18-26 (2014).
- [79] Salem Ragab A.M., Hannora A.E., [A Comparative Investigation of Nano Particle Effects for Improved Oil Recovery—Experimental Work](#). in SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference. Society of Petroleum Engineers2015.
- [80] Vafaeia S., Podowski M.Z., [Analysis of the Relationship between Liquid Droplet Size and Contact Angle](#), *Advances in Colloid and Interface Science Journal*, **113**: 133–146 (2005).
- [81] Hendraningrat L., Torsæter O., [Understanding Fluid\\_Fluid and Fluidrock Interactions in the Presence of Hydrophilic Nanoparticles at Various Conditions](#). in SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers2014.
- [82] Aghajanzadeh M.R., Ahmadi P., Sharifi M., Riazi M., [Wettability Alteration of Oil\\_Wet Carbonate Reservoir Using Silica\\_Based Nanofluid: an Experimental Approach](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, : - (2019),  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.059>.
- [83] Ali J.A., Kolo K., Manshad A.K., et al., [Potential Application of Low\\_Salinity Polymeric\\_Nanofluid in Carbonate Oil Reservoirs: IFT Reduction, Wettability Alteration, Rheology and Emulsification Characteristics](#), *Journal of Molecular Liquids*, : - (2019)  
doi: [doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.053](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.053).

- [84] Shalbafan M., Esmaeilzadeh F., Safaei A., XiaopoWang, [Experimental Investigation of Wettability Alteration and Oil Recovery Enhance in Carbonate Reservoirs Using Iron Oxide Nanoparticles Coated with EDTA or SLS](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, : - (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.085>.
- [85] Giraldo J., et al., [Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina\\_Based Nanofluids](#), *Energy & Fuels*, **27(7)**: 3659\_3665 (2013).
- [86] Zaid H.M., Latiff A., Rasyada N., Yahya N., [The Effect of Zinc Oxide and Aluminum Oxide Nanoparticles on Interfacial Tension and Viscosity of Nanofluids for Enhanced Oil Recovery](#). *Advanced Mater. Res.*, **1024**: 56-59 (2014).
- [87] Esfandyari Bayat A., Junin R., Samsuri A., Piroozian A., Hokmabadi M., [Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures](#). *Energy & Fuels* 28 (2014) 6255\_6266.
- [88] Esmaeilzadeh P., Fakhroueian Z., Nadafpour M., Bahramian A., [Application of ZnO Nanostructures in Improvement of Effective Surface Parameters in EOR Process](#), *J. Nano Res.*, **26**: 9-16 (2014).
- [89] Aghajanzadeh M.R., Sharifi M., [Stabilizing Silica Nanoparticles in High Saline Water by Using Polyvinylpyrrolidone for Reduction of Asphaltene Precipitation Damage under Dynamic Condition](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2018).
- [90] Li S., Hendraningrat L., Torsaeter O., [Improved Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanoparticles Suspension: 2 Phase Flow Experimental Studies](#). in IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference. (2013).
- [91] Zargartalebi M., Barati N., Kharrat R., [Influences of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Nanoparticles on Anionic Surfactant Properties: Interfacial and Adsorption Behaviors](#), *J. Petroleum Sci. Engin.*, **119**: 36-43(2014).
- [92] Zargartalebi M., Kharrat R., Barati N., [Enhancement of Surfactant Flooding Performance by The Use of Silica Nanoparticles](#), *Fuel*, **143**: 21-27 (2015).
- [93] Amraei A., Fakhroueian Z., Bahramian A., [Influence of New SiO2 Nanofluids on Surface Wettability and Interfacial Tension Behaviour between Oil\\_Water Interface in EOR Processes](#), *J. Nano Res.*, **26**: 1-8 (2014).
- [94] Joonaki E., Ghanaatian S., [The Application of Nanofluids for Enhanced Oil Recovery: Effects on Interfacial Tension and Coreflooding Process](#), *Petroleum Sci. Technol.* **32**: 2599-2607 (2014).
- [95] Nwideo L.N., Al\_Ansari S., Barifcani A., Sarmadivaleh M., Maxim L., Iglauer S., [Nanoparticles Influence on Wetting Behaviour of Fractured Limestone Formation](#), *J. Petroleum Sci. Engin.*, **149**: 782-788 (2017).
- [96] Dehghan Monfared A., et al., [Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite: Amechanistic Study](#), *Energy & Fuels*, **30(5)**: 3947-3961 (2016).

- [97] Monfared A.D., et al., [Adsorption of Silica Nanoparticles onto Calcite: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and DLVO Analysis](#), *Chemical Engineering Journal*, **281**: 334-344 (2015).
- [98] Hendraningrat L., Torsæter O., [Effects of the Initial Rock Wettability on Silica-Based Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Processes at Reservoir Temperatures](#), *Energy & Fuels*, **28(10)**: 6228-6241 (2014).
- [99] Giraldo J., Benjumea P., Lopera S., Cortés F. B., Ruiz M. A., [Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids](#), *Energy Fuels*, **27**: 3659-665(2013).
- [100] Al-Ansari S., Barifceni A., Wang S., Maxim L., Iglauer S., [Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate by Silica Nanofluid](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **461**: 435-442 (2016).
- [101] Rezvani H., Riazi M., Tabaei M., Kazemzadeh Y., Sharifi M., [Experimental Investigation of Interfacial Properties in the EOR Mechanisms by the Novel Synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chitosan Nanocomposites](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, **544**: 15\_27(2018).
- [102] Shalhafana M., Esmailzadeha F., Vakili-Nezhaad R., [Enhanced Oil Recovery by Wettability Alteration Using Iron Oxide Nanoparticles Covered with PVP or SDS](#), *Colloids and Surfaces A*, **607**: 125509 (2020).  
[doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125509](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125509)
- [103] Nowrouzi I., Khaksar Manshad A., Mohammadi A. H., [Effects of TiO<sub>2</sub>, MgO and  \$\gamma\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles on Wettability Alteration and Oil Production under Carbonated Nano-Fluid Imbibition in Carbonate Oil Reservoirs](#), *Fuel*, **259**: 116110(2020).  
[doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116110](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116110)
- [104] Pope G.A., [Overview of Chemical EOR](#), in: Casper EOR Workshop, Texas University, Austin, 2007.
- [105] Sorbie K.S., [Polymer-Improved Oil Recovery](#), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- [106] [US Department of Energy website Available Online <http://www.fossil.energy.gov/programs/oilgas/eor/index.html>](#), 2008 (accessed 08.02.08).
- [107] Al-Shalabi E.W., Sepehrnoori K., [A Comprehensive Review of Low Salinity/Engineered Water Injections and their Applications in Sandstone and Carbonate Rocks](#), *J. Pet. Sci. Eng.*, **139**, 137-161 (2016).
- [108] Sorbie K., [Enhanced Oil Recovery](#), Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey (1991).
- [109] Sheng J.J., Leonhardt B., Azri N., [Status of Polymer-Flooding Technology](#), *J. Can. Pet. Technol.*, **54 (2)**: 116-126 (2015).
- [110] Needham R.B., Perez C.A.R., Hidrovo C., [Polymer Flooding Review](#), *J. Petrol. Technol.*, **39(12)**: 1503\_1507 (1987).
- [111] Sheng J.J., [Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice](#), *Gulf Professional Publishing* (2011).



- [112] Lee Y., Lee W., Jang Y., Sung W., [Oil recovery by low\\_salinity polymer flooding in carbonate oil reservoirs](#), Journal of Petroleum Science and Engineering (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106211>.
- [113] Choi S.K., Sharama M.M., Bryant S.L., Huh C., 2009. [pH\\_sensitive polymers for novel conformance control and polymerflood applications](#). In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.
- [114] El\_hoshoudy A.N., [Quaternary ammonium based surfmer\\_co\\_acrylamide polymers for altering carbonate rock wettability during water flooding](#) , Journal of Molecular Liquids 250 (2018) 35–43.
- [115] Li Z., Ayirala S., Mariath R., AlSofi A., Xu Z., Yousef A., [Microscale Effects of Polymer on Wettability Alteration in Carbonates](#), (2020) SPE 200251.
- [116] Khalilinezhad S. S., Cheraghian G., Roayaei E., Tabatabaee H., Karambeigi M. S., [Improving heavy oil recovery in the polymer flooding process by utilizing hydrophilic silica Nanoparticles](#), Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects (2017) 1- 10.
- [117] Khorsandi S., Qiao C., Johns R.T., 2017. [Displacement efficiency for low-salinity polymer flooding including wettability alteration](#). SPE J. 22 (2), 417-430.
- [118] Unsal E., ten Berge A.B.G.M., Wever D.A.Z., 2018. [Low salinity polymer flooding: Lower polymer retention and improved injectivity](#). J. Pet. Sci. Eng. 163, 671-682.
- [119] Derkani M.H., Fletcher A.J., Abdallah W., Sauerer B., Anderson J., Zhang Z.J., 2018. [Low salinity waterflooding in carbonate reservoirs: Review of interfacial mechanisms](#). Colloids Interfaces 2 (2), 43 pages.
- [120] Jalilian M., Pourafshary P., Sola B.S., Kamari M., 2017. [Optimization of smart water chemical composition for carbonate rocks through comparison of active cations performance](#). J. Energ. Resour. Technol. 139 (6), 9 pages.
- [121] Khaledialidusti R., Kleppe J., [Significance of geochemistry in single-well chemicaltracer tests by coupling a multiphase-flow simulator to the geochemical package](#), SPE Journal. 23 (2018) 1126–1144. doi:10.2118/189971-PA.
- [122] Khaledialidusti R., Kleppe J., [Surface-charge alteration at the carbonate/brine interface during single-well chemical-tracer tests: Surface-complexation model](#), SPE Journal. 23 (2018) 14. doi:10.2118/191356-PA.
- [123] Brady P.V.; Thyne G., [Functional Wettability in Carbonate Reservoirs](#), *Energy & Fuels*, **30(11)**: 9217-9225 (2016).
- [124] Xie Q., Chen Y., Sari A., Pu W., Saeedi A.; Liao X., [A pH-Resolved Wettability Alteration: Implications for CO<sub>2</sub>-Assisted EOR in Carbonate Reservoirs](#), *Energy & Fuels*, **31(12)**: 13593-13599 (2017).

- [125] Chen Y., Xie Q., Sari A., Brady P.V., Saeedi A., **Oil/water/rock Wettability: Influencing Factors And Implications for Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs**, *Fuel*, **215**: 171-177 (2018).
- [126] Hosseini S.N., Shuker M.T., Hosseini Z., Tomocene T.J., Shabib\_Asl A., Sabet M., **The Role of Salinity and Brine Ions in Interfacial Tension Reduction While Using Surfactant for Enhanced Oil Recovery**, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, **9(9)**: 722-726 (2015).
- [127] Alshakhs M.J., Kovscek A.R., **Understanding the Role of Brine Ionic Composition on Oil Recovery by Assessment of Wettability from Colloidal Forces**, *Advances in Colloid and Interface Science*, **233**: 126-138 (2016).
- [128] Austad T., Strand S., Madland M., Puntervold T., Korsnes R., **Seawater in Chalk: An EOR and Compaction Fluid**, SPE International Petroleum Technology Conference, Dubai, U.A.E (2007).
- [129] Zhang P., Tweheyo M.T., Austad T., **Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate**, *Energy and Fuels*, **20**: 2056-2062 (2006).
- [130] Boumedjane M., Karimi M., Al\_Maamari R.S., Aoudia M., **Experimental Investigation of the Concomitant Effect of Potential Determining Ions  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$  and  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$  on the Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite Surfaces**, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **179**: 574-585 (2019).
- [131] Al\_Busaidi I.K., Al\_Maamari R.S., Karimi M., Naser J., **Effect of Different Polar Organic Compounds on Wettability of Calcite Surfaces**, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **180**: 569-583 (2019).
- [132] Buckley J., Liu Y., **Some Mechanisms of Crude Oil/Brine/Solid Interactions**, *J. Pet. Sci. Eng.*, **20(3-4)**: 155-160 (1998).
- [133] Gomari K.R., Hamouda A., **Effect of Fatty Acids, Water Composition and pH on the Wettability Alteration of Calcite Surface**, *J. Pet. Sci. Eng.*, **50(2)**: 140-150 (2006).
- [134] Morrow N.R., **Wettability and Its Effect on Oil Recovery**, *J. Pet. Technol.*, **42(12)**: 1,476-1,484 (1990).
- [135] Lashkarbolooki M., Riazi M., Hajibagheri F., Ayatollahi S., **Low Salinity Injection into Asphaltenic-Carbonate Oil Reservoir, Mechanistical Study**, *Journal of Molecular Liquids*, **216**: 377-386 (2016).
- [۱۳۶] قجاوند، حسین؛ نورمحمد، علیرضا؛ ازدیاد برداشت نفت از سنگ‌های کربناته به‌وسیلهٔ آشام خودبه‌خودی محلول‌های سورفکتانت، تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۲: ۶۹ تا ۷۸ (۱۳۹۲).
- [137] Buckley J.S., Liu Y., **Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils**, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **3(1)**: 54-61 (1998).

- [138] Sayyoush M.H., Hemeida A.M., Al\_Blehed M.S., Desouky S.M., [Role of Polar Compounds in Crude Oils on Rock Wettability](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **6(3)**: 225-233 (1991).
- [139] Anderson W.G., [Wettability Literature Survey\\_Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability](#), *J. Pet. Technol.*, **38(10)**: 1125-1144 (1986).
- [140] Ahmadi P., Asaadian H.R., Khadivi A., Kord Sh., [A New Approach for Determination of Carbonate Rock Electrostatic Double Layer Variation Towards Wettability Alteration](#), *Journal of Molecular Liquids*, **275(1)**: 682-698 (2019).
- [141] Zhang, P., Austad, T., [The Relative Effects of Acid Number and Temperature on Chalk Wettability](#). In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers (2005).
- [142] Fathi S.J., Austad T., Strand S., [“Smart water” as a Wettability Modifier in Chalk: the Effect of Salinity And Ionic Composition](#), *Energy Fuels*, **24(4)**: 2514–2519 (2010).
- [143] Fathi S.J., Austad T., Strand S., [Effect of Water\\_Extractable Carboxylic Acids in Crude Oil on Wettability in Carbonates](#), *Energy Fuels*, **25(6)**: 2587-2592 (2011).
- [144] Sohal M.A., Thyne G., Sogaard E.G., [Review of Recovery Mechanisms of Ionically Modified Waterflood in Carbonate Reservoirs](#), *Energ. Fuel.*, **30 (3)**: 1904-1914 (2016).
- [145] Ahmadi M.A.; Shadizadeh S.R., [Spotlight on the New Natural Surfactant Flooding in Carbonate Rock Samples in Low Salinity Condition](#), *Nature*, **8**: 10985 (2018).
- [146] Purswani P., Tawfik M.S., Karpyn Z.T., [Factors and Mechanisms Governing Wettability Alteration by Chemically Tuned Water flooding: A Review](#), *Energ. Fuel.*, **31 (8)**: 7734-7745 (2017).
- [147] Sharma H., Mohanty K.K., [An Experimental and Modeling Study to Investigate Brine\\_Rock Interactions During Low Salinity Water Flooding in Carbonates](#), *J. Pet. Sci. Eng.*, **165**: 1021-1039 (2018).
- [148] Gupta R., Smith G.G., Hu L., Willingham T., Lo Cascio M., Shyeh J.J., Harris C.R., [Enhanced Waterflood for Carbonate Reservoirs\\_Impact of Injection Water Composition](#), SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 25\_28 September, 2011, SPE\_142668.
- [149] Kobayashi K., Liang Y., Murata S., Matsuoka T., Takahashi S., Amano K\_i., Nishi N., Sakka T., [Stability Evaluation of Cation Bridging on Muscovite Surface for Improved Description of Ion\\_Specific Wettability Alteration](#), *J. Phys. Chem. C.*, **121(17)**: 9273-9281 (2017).
- [150] Shehata A.M., Alotaibi M.B., Nasr\_El\_Din H.A., [Water Flooding in Carbonate Reservoirs: Does the Salinity Matter](#), *SPE Res. Eval. & Eng.*, **17(3)**: 170254 (2014).
- [151] Shariatpanahi S.F., Strand S., Austad T., [Initial Wetting Properties of Carbonate Oil Reservoirs: Effect of the Temperature and Presence of Sulfate in Formation Water](#), *Energy & Fuels.*, **25**: 3021-3028 (2011).

- [152] Alotaibi M.B., Yousef, A.A., [The Role of Individual and Combined Ions in Waterflooding Carbonate Reservoirs: Electrokinetic Study](#), *SPE Res. Eval. & Eng.*, **20(1)**: 077-086 (2015).
- [153] Kawasaki, K. Nagata\_cho, Chiyoda\_ku, [Electrotechnical Laboratory, on the Variation of Wettability of Organic Solids in Contact with Water](#), *Journal of Colloid Science.*, **17**: 169-177 (1962).
- [154] Austad T., Shariatpanahi S., Strand S., Black J., Webb K., [Condition for a Low Salinity Enhanced Oil Recovery \[EOR\] Effect in Carbonate Oil Reservoirs](#), *Energy & Fuels.*, **26**: 569-575 (2012).
- [155] Ershadi M., Alaei M., Rashidi A., Ramazani A., Khosravani S., [Carbonate and Sandstone Reservoirs Wettability Improvement without Using Surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery \[C\\_EOR\]](#), *Fuel.*, **153**: 408-415 (2015).
- [156] Mohammed M.A., Babadagli T., [Experimental Investigation of Wettability Alteration in Oil\\_Wet Reservoirs Containing Heavy Oil](#), 19,170034, (2016).
- [157] Yutkin M.P., Mishra H., Tadeusz W., King P., [Bulk and Surface Aqueous Speciation of Calcite: Implications for Low\\_Salinity Waterflooding of Carbonate Reservoirs](#), 23, SPE 182829, (2016).