

# بررسی پدیده تغییر ترشوندگی در فرآیند تزریق آب هوشمند به مخازن کربناته با استفاده از آزمایش پتانسیل زتا و زاویه تماس

مصطفی منتظری<sup>۱\*</sup>، عباس شهرآبادی<sup>۲</sup>، عمیدالدین نورعلیشاهی<sup>۳\*</sup>، سید محمدعلی موسویان<sup>۲</sup> و احمد حلاجی ثانی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، ایران

۲- بخش ازدیاد برداشت، پژوهشکده مهندسی نفت، پردیس توسعه صنایع بالادستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱/۲۹

## چکیده

امروزه رشد و توسعه جوامع بشری و نیاز روزافزون به انرژی از یک سو و محدودیت منابع نفت از سوی دیگر موجب اهمیت یافتن مباحث ازدیاد برداشت نفت شده است. یکی از روش‌های مورد استفاده در فرآیند ازدیاد برداشت، تزریق آب هوشمند به مخازن هیدروکربوری است. در تحقیق حاضر تاثیر آب هوشمند بر تغییر میزان ترشوندگی سنگ مخزن کربناته بررسی شده است. در این راستا آب سازند و پنج نمونه از آب هوشمند (آب دریا، آب دریا با دو برابر غلظت یون کلسیم، آب دریا با دو برابر غلظت یون منیزیم، آب دریا با دو برابر غلظت یون سولفات و آب دریا با چهار برابر غلظت یون سولفات) تهیه و با آزمایش پتانسیل زتا توانایی آب‌ها در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن مقایسه شد. در ادامه از توانمندترین آب‌ها، برای انجام آزمایش زاویه تماس استفاده گردید. براساس نتایج به‌دست آمده، آب دریا با چهار برابر غلظت سولفات و آب دریا با دو برابر غلظت سولفات به ترتیب موثرترین آب‌ها در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته شناخته شدند. در این ارتباط در هر دو آزمایش پتانسیل زتا و زاویه تماس، آب دریا با چهار برابر غلظت یون سولفات موثرترین آب بر تغییر ترشوندگی بوده و بعد از آن به ترتیب آب‌های دریا با دو برابر غلظت سولفات، آب دریا و آب سازند قرار داشتند. مقادیر پتانسیل زتا برای نمونه‌های یاد شده به ترتیب ۹/۶۱-، ۷/۱۳-، ۱/۲۵- و ۱۵/۸- تعیین گردید. نتایج حاصله از آزمایش زاویه تماس برای نمونه‌های نامبرده در ابتدای آزمایش به ترتیب ۱۳۹/۸۹، ۱۳۶/۶۳، ۱۴۹/۶۸ و ۱۴۴/۱۳ درجه بوده است، که در پایان آزمایش به ۸۷/۱۰، ۱۰۵/۱۷، ۱۳۵/۶۶ و ۱۴۳/۱۳ درجه تقلیل یافت. این نتایج نشان می‌دهد که در حضور نمونه‌های آب هوشمند با غلظت کنترل شده یون سولفات، خاصیت ترشوندگی سنگ کربناته به سمت آب‌دوست بودن متمایل شده، که به نوعی با نتایج آزمایش پتانسیل زتا در توافق است.

**کلمات کلیدی:** آب هوشمند، ترشوندگی، مخازن کربناته، زاویه تماس، پتانسیل زتا

## مقدمه

[۵ و ۶].

راه‌های متفاوتی برای پی بردن به میزان ترشوندگی یک سطح نسبت به یک سیال وجود دارد که اندازه‌گیری پتانسیل زتای سطح و زاویه تماس از جمله آنهاست. همواره در فاصله نانومتری از یک سطح ذرات باردار مثبت یا منفی به چشم می‌خورند. چنانچه این سطح در تماس با یک سیال قرار گیرد به گونه‌ای که سیال، سطح را تماماً بپوشاند، ذرات باردار مخالف سطح سنگ، به سطح نزدیک می‌شوند. در دیدگاه نانومتری مشاهده می‌شود ذرات با بار مخالف، در یک لایه، مشابه یک خازن روبه‌روی یکدیگر آراسته شده‌اند. لایه تشکیل شده از شعاع یونی بارهای مخالف و روبه‌روی هم را اصطلاحاً لایه استرن نام‌گذاری می‌کنند و پتانسیل موجود در آن را پتانسیل زتا می‌نامند [۷]. بسته به نوع باری که در سطح موجود است این پتانسیل می‌تواند مثبت یا منفی گردد. در سنگ‌های کربناته کلسیتی، چنانچه آب هوشمند بتواند پتانسیل سطح را منفی کند (به دلیل وجود بار مثبت بر روی سطح کربناته کلسیتی)، به نوعی ترشوندگی سطح سنگ کربناته را از نفت‌دوستی به سمت آب‌دوستی میل می‌دهد. یکی دیگر از روش‌های میزان ترشوندگی اندازه‌گیری زاویه تماس سطح با سیال مورد نظر در حضور سیال غیرقابل امتزاج دیگر است. اندرسون ترشوندگی نفتی سنگ را از حالت بسیار آب‌دوست تا بسیار نفت‌دوست براساس زاویه تماس به صورت جدول ۱ تقسیم‌بندی نموده است [۸ و ۹].

جدول ۱ توصیف ترشوندگی براساس زاویه تماس در سیستم آب و نفت

زاویه تماس	حالت ترشوندگی
۰-۳۰	قویا آب‌دوست
۳۰-۹۰	نسبتاً آب‌دوست
۹۰	خنثی یا حد واسط
۹۰-۱۵۰	نسبتاً نفت‌دوست
۱۵۰-۱۸۰	قویا نفت‌دوست

1. Crude oil Bran and Rock

پیش از اینکه اصطلاح آب هوشمند در میان محققین رایج گردد و عملیات سیلاب‌زنی را با این آب انجام دهند، معمولاً برای انجام فرآیند سیلاب‌زنی، آب دریا را منبع آب تزریقی قرار می‌دادند. ژاک و همکاران متوجه شدند که شوری آب سازند، در افزایش درصد بازیافت اثر دارد [۱]. مشابه این نتیجه را ریوت و همکاران نیز مشاهده کردند [۲]. بنابراین پیش‌بینی می‌شد که اثر شوری کم آب سیلاب‌زنی، نسبت به آب سازند و آب دریای تزریقی در افزایش درصد بازیافت حائز اهمیت باشد. استاد و همکاران درصد ازدیاد برداشت را به واکنش بین آب تزریقی دارای درجه شوری پایین، سنگ مخزن و نفت موجود در آن (CBR) <sup>۱</sup> مرتبط ساختند. آن‌ها متوجه شدند که یون‌های سولفات، منیزیم و کلسیم در این راستا نقش بسزایی دارند. لذا کم بودن شوری آب از یک طرف و همچنین موجود بودن یون‌های سولفات، منیزیم و کلسیم از طرف دیگر میزان بازیافت نفت را افزایش می‌دهند؛ البته بسته به نوع سنگی که آب با آن در تماس است حضور یون‌های یاد شده ممکن است اثر معکوس نیز داشته باشند [۳]. آب هوشمند را آبی تعریف می‌کنند که میزان شوری و ترکیب یونی آن‌ها به صورت مصنوعی ساخته شده است؛ اما آب با درجه شوری کم را آبی تعریف می‌کنند؛ که در آن تنها شوری آب اولیه به یک نسبت کاهش یافته است. پس می‌توان نتیجه گرفت که آب با درجه شوری کم نیز نوعی آب هوشمند به‌شمار می‌رود، لذا آنچه در متون به‌عنوان آب با درجه شوری پایین به چشم می‌خورد در حقیقت زیرمجموعه‌ای از آب هوشمند است [۴]. زمین‌شناسان به سنگ‌هایی که حاوی حداقل ۵۰٪ از کانی‌های کربناته باشند، سنگ کربناته می‌گویند [۵]. حدوداً نیمی از مخازن شناخته‌شده در جهان کربناته هستند که تراوایی پایین و آب‌دوستی از مشخصه‌های بارز آنهاست. معمولاً بازیافت نفت از این مخازن زیر ۳۰٪ است

ذرات ریز، تبادل یونی چندگانه، کاهش کشش سطحی (IFT) <sup>۳</sup> امولسیون، انبساط لایه دوگانه، تاثیر تولید نمک و تغییر ترشوندگی اشاره کرد. از میان مکانیسم‌های یاد شده بعضی نیز در مخازن و سنگ‌های کربناته مشترک است [۱۴]. مک‌گری و همکاران افزایش در میزان بازیابی نفت را به تغییر ترشوندگی و کاهش کشش سطحی تحت تاثیر آب با غلظت کم نمک ارتباط دادند [۱۵]. ترکیبات هیدروکربنی دارای گروه‌های قطبی نیتروژن، سولفور و اکسیژن (NSO) تمایل به جذب برروی سطح سنگ را از خود نشان می‌دهند که این موضوع باعث تغییر ترشوندگی سنگ به سمت نفت‌دوستی می‌شود [۱۶]. در این میان اثبات شده است که اجزای سنگین نفت خام همچون آسفالتین و رزین، بیشترین تاثیر را برروی ترشوندگی دارند [۱۶]. سه یون  $Ca^{+2}$ ،  $SO_4^{-2}$  و  $Mg^{+2}$  در سطح کربناته باعث تغییر پتانسیل سطح گردیده و روی بار سطحی (پتانسیل زتا) تاثیر دارند [۱۷]. لاگر و همکاران مکانیسم‌های تبادل چندگانه یونی را از رایبه داده و معتقد بودند که مکانیسم اصلی در تغییر ترشوندگی بر اثر تزریق آب هوشمند، بروز تبادل چند یونی بین سطح کانی‌های سنگ و آب تزریقی است [۱۹]. آن‌ها در میدان آلاسکا با تزریق آب هوشمند و مطالعه سیال خروجی کاهش غلظت منیزیم را مشاهده کردند که بیانگر جذب شدید منیزیم توسط سنگ است. در همین ارتباط به نظر می‌رسد که در طول فرآیند مورد بحث حضور یون‌های سولفات از طریق کاهش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بر فرآیند جذب  $Ca^{+2}$  و  $Mg^{+2}$  سرعت می‌بخشد. یون‌های  $Mg^{+2}$  در دمای بالا (بیشتر از  $90^{\circ}C$ ) به دلیل افزایش میل به واکنش‌پذیری، بر اثر برانگیخته شدن الکترون لایه آخر می‌توانند جایگزین یون‌های  $Ca^{+2}$  متصل به گروه کربوکسیلیک شده و موجب رهایش آنها از سطح سنگ گردد.

یوسف و همکاران مطالعات سیلاب‌زنی آزمایشگاهی را برروی سنگ‌های کربناته انجام دادند. آزمایش‌ها در دو حالت، صورت گرفت که در حالت اول از آب دریا برای برداشت ثانویه و در حالت دوم از نسبت‌های رقیق شده آب دریا برای برداشت ثالثیه استفاده کردند. نتیجه بازیافت به‌وسیله آب دریا در حالت ثانویه ۲۰ تا ۲۲٪ و درصد بازیافت در حضور آب دریای رقیق شده تا حدود ۹ الی ۱۰٪ نفت اصلی در جای مغزه گزارش شد [۱۰]. یوسف و همکاران تحقیقی را تحت نظر شرکت آرامکو<sup>۱</sup> عربستان برروی سنگ کربناته انجام دادند. هدف از این تحقیق، پیدا کردن ارتباط بین اثر یون‌های آب تزریقی برروی خواص سطح و میزان بازیافت و نیز رایبه مکانیسم مربوطه بود [۱۰]. آنها با آزمایش‌های زاویه تماس و NMR<sup>۲</sup>، مکانیسم افزایش بازیافت را به تغییر ترشوندگی سنگ مخزن در اثر تزریق آب با شوری‌های متفاوت و تغییر قابل‌ملاحظه بار سطحی سنگ مرتبط ساختند. الشابی و همکاران با انجام شبیه‌سازی از طریق نرم‌افزار شبیه‌ساز سیلاب‌زنی شیمیایی "UTCHEM" و با استفاده از نتایج حاصله از تحقیق یوسف و همکارانش تاثیر تزریق آب هوشمند بر تغییر ترشوندگی را تایید کردند [۱۱].

ماهانی و همکاران آزمایشی را برروی نمونه سنگ ماسه‌ای انجام دادند. آن‌ها آزمایش را تکرار کردند با این تفاوت که مجموعه سنگ‌ها از ماسه‌ای به کربناته تبدیل کردند. آنها نتایج هر دو آزمایش را در مدل‌سازی خود به‌وسیله نرم‌افزار "PHREEQC" به‌کار بردند و تاثیر بالای شوری کم در نمونه کربناته و وجود واکنش‌های الکترواستاتیکی بین نفت خام، آب و نمونه سنگ را دلیل تغییر ترشوندگی دانستند [۱۲ و ۱۳]. مطالعات مربوط به سیلاب‌زنی در مورد سنگ‌هایی غیر از سنگ‌های کربناته نیز انجام گردیده و مکانیسم‌های متفاوتی برای مخازن ماسه‌ای پیشنهاد شده است؛ که از جمله آن‌ها می‌توان به افزایش pH، مهاجرت

1. Aramco

2. Nuclear Magnetic Resonances

3. Interfacial Tension

می‌دهد. افزایش یون‌های فعال سطحی ممکن است موجب تشکیل رسوب، بسته شدن خلل و فرج‌ها و صدمه زدن به سنگ مخزن گردد. بنابراین قبل از ساختن آب‌های هوشمند، تمامی آب‌ها با استفاده از نرم‌افزار scalechem به جهت آگاهی از عدم امکان تشکیل رسوب، مورد تأیید قرار گرفتند. جداول ۲ و ۳ ترکیب آب‌ها را نشان می‌دهند.

#### نفت

از آنجا که دست‌یابی به نفت زنده مخزن از نظر اقتصادی و شرایط انجام آزمایش، بسیار پرهزینه و نیازمند تجهیزات پیشرفته‌ای است؛ در این مطالعه از نفت مرده مخزن A، بعد از فیلتر کردن و عبور از کاغذ  $2/5 \mu\text{m}$  استفاده شد.

جدول ۲ مشخصات آب سازند (A)

مقدار	ترکیبات	
۳۵۲	mg/L	کربن دی‌اکسید
۶۲	mg/L as S <sup>-2</sup>	هیدروژن سولفات
۲۱۰۷۵۴	mg/L	کل جامد حل شده
۲۸۷۵۰	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	سختی کلسیم
۵۵۰۰	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	سختی منیزیم
ناچیز	mg/L as CO <sub>3</sub> <sup>(-2)</sup>	کربنات
۶۳۴	mg/L as HCO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup>	بی‌کربنات
۱۳۱۱۶۵	mg/L as Cl	کلراید
۳۶۰	mg/L as SO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup>	سولفات
۴۸	mg/L as SO <sub>3</sub> <sup>(-2)</sup>	سولفیت
۶۳/۴	mg/L as NO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup>	نترات
۰/۱ <	mg/L as NO <sub>2</sub> <sup>(-1)</sup>	نیتريت
۰/۰۶ >	mg/L as PO <sub>4</sub> <sup>(-3)</sup>	فسفات
۰/۵۶	mg/L	آهن
۶۶۶۲۱	mg/L	سدیم
۲۵۷۹	mg/L	پتاسیم
۱/۴	mg/L	لیتیم
۱۳۹۰	mg/L	استرانسیم
۱۴/۲	mg/L	باریم

1. Total Dissolved Solid

بنابراین دو شرط لازم برای رخ دادن این فرآیند عبارتند از:

۱- وجود  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{Mg}^{+2}$  در حضور  $\text{SO}_4^{-2}$  آب تزریقی.

۲- دمای بالا (معمولاً بالاتر از  $90^\circ\text{C}$ ) [۱۸].

در پژوهش حاضر تاثیر نوع آب هوشمند بر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن (از حالت نفت‌دوستی به آب‌دوستی) در فرآیند تزریق به سنگ مخزن مورد بررسی قرار گرفت. در این ارتباط دو پارامتر مهم پتانسیل زتا و زاویه تماس، مورد مطالعه گرفت. برای بررسی تاثیر آب‌های هوشمند بر تغییر خاصیت ترشوندگی، آب دریا و آب سازند به‌عنوان مبنا انتخاب شد و نتایج آنها با نتایج حاصل از تزریق آب‌های هوشمند دریا با دو و چهار برابر غلظت یون سولفات مقایسه گردیدند.

#### مواد

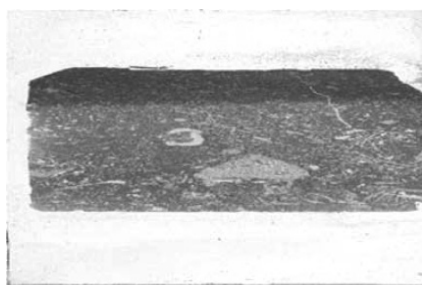
##### آب سازند، آب‌های هوشمند

آب سازند از نمونه واقعی خود (آب سازند A) انتخاب شده‌است. آب‌های هوشمند نیز به‌صورت مصنوعی در ترکیب‌های متفاوت ساخته شده است که شامل: (الف) آب دریا، (ب) آب دریا با غلظت دو برابر یون منیزیم، (ج) آب دریا با غلظت دو برابر یون کلسیم، (د) آب دریا با غلظت دو برابر یون سولفات و (ه) آب دریا با غلظت چهار برابر یون سولفات هستند. جامدات حل شده (TDS)<sup>۱</sup> در آب‌های هوشمند بر مبنای آب خلیج فارس بوده و برای ساختن این آب‌ها از نمک‌های منیزیم کلرید، کلسیم کلرید، سدیم سولفات و سدیم کلرید (که همگی تولیدی شرکت MERK آلمان با درجه خلوص ۹۹٪ بوده‌اند)، در آب دیونیزه (آب مقطری که مجدداً فیلتر شده باشد) استفاده شده است. شوری کم آب خود در تاثیر بهتر از دید برداشت نفت نقش موثرتری دارد. به همین دلیل TDS تمامی آب‌های هوشمند یکسان بوده و از نمک سدیم کلرید به‌منظور رساندن TDS آب‌های هوشمند به TDS آب دریای خلیج فارس استفاده شده است؛ چراکه قسمت اعظم آب دریا را نمک سدیم کلرید تشکیل

جدول ۳ مشخصات آب‌های هوشمند ساخته‌شده

آب هوشمند	سدیم کلرید (mg/L)	سدیم سولفات (mg/L)	منیزیم کلرید (mg/L)	کلسیم کلرید (mg/L)	کل جامدات حل‌شده (mg/L)
آب دریا	۲۹/۱۷	۴/۷۳	۶/۴۳	۱/۳۸	۴۱۷۲۳
آب دریا با دو برابر منیزیم	۲۲/۷۴	۴/۷۳	۱۲/۸۶	۱/۳۸	۴۱۷۲۳
آب دریا با دو برابر کلسیم	۲۷/۷۹	۴/۷۳	۶/۴۳	۲/۷۶	۴۱۷۲۳
آب دریا با دو برابر سولفات	۲۴/۴۴	۹/۴۶	۶/۴۳	۱/۳۸	۴۱۷۲۳
آب دریا با چهار برابر سولفات	۱۴/۹۸	۱۸/۹۲	۶/۴۳	۱/۳۸	۴۱۷۲۳

آلیزارین<sup>۲</sup> به نمونه تمیز در صورت کلسیتی بودن، نمونه تغییر رنگ داده و رنگ قرمز از خود نشان می‌دهد. این تست انجام شده و نتیجه تغییر رنگ در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱ تغییر رنگ بالای عکس، به واسطه تزریق alizarin نشان‌دهنده کلسیتی بودن نمونه است

برای انجام آزمایش پتانسیل زتا، نیمی از نمونه کربناته بعد از پودر کردن توسط آسیاب گلوله‌ای<sup>۳</sup>، از الک ۵  $\mu\text{m}$  عبور داده شد تا از اندازه و یکنواختی پودر حاصله اطمینان حاصل شود. نیمه دیگر مغزه نیز به چهار قسمت با ضخامت یکسان برش داده شد و بعد از صیقل دادن سطوح آنها، در آزمایش زاویه تماس، مورد استفاده قرار گرفت.

### روش انجام آزمایش

در آزمایش پتانسیل زتا، پودر حاصل از نمونه کربناته در درون ظرف کوچکی ریخته و با نفت مرده مخزن، در تماس قرار داده شد.

API نفت مورد استفاده و میزان آسفالتین موجود در آن به ترتیب ۴۰ و ۱/۱٪ بوده است. در جدول ۴ مشخصات نفت قابل مشاهده است.

جدول ۴ مشخصات نفت مرده (A)

جز	وزن مولکولی (g/mol)	درصد وزنی (%wt)	درصد مولی
C <sub>2</sub>	۳۰	۰/۰۱	۰/۰۷
C <sub>3</sub>	۴۴	۰/۱	۰/۴۶
iC <sub>4</sub>	۵۸	۰/۳۵	۱/۲۳
nC <sub>4</sub>	۵۸	۱/۳۷	۴/۸۲
iC <sub>5</sub>	۷۲	۱/۰۶	۳
nC <sub>5</sub>	۷۲	۱/۱۲	۳/۱۷
C <sub>6</sub>	۸۳	۵/۸	۱۴/۲۳
C <sub>7</sub>	۹۵	۴/۸۸	۱۰/۴۷
C <sub>8</sub>	۱۱۰	۴/۰۶	۷/۵۳
C <sub>9</sub>	۱۲۰	۶/۲	۱۰/۵۸
C <sub>10</sub>	۱۳۴	۵/۵۲	۸/۴۲
C <sub>11</sub>	۱۴۶	۶/۵۵	۹/۱۳
C <sub>12</sub> <sup>+</sup>	۴۷۸	۶۲/۹۸	۲۶/۸۹

### پودر، برش‌های مغزه‌ای

نمونه کربناته مربوط به یکی از میادین غربی ایران؛ و طول و قطر آن بعد از سه بار اندازه‌گیری از جهت‌های متفاوت نمونه، به ترتیب ۴/۴۹ و ۳/۶۱ cm بوده است. نمونه استفاده شده کلسیتی است؛ چرا که چگالی دانه‌ای<sup>۱</sup> مربوط به نمونه ۲/۷ است که این مقدار مربوط به کلسیت‌ها است و همچنین در علم زمین‌شناسی اثبات شده است که با تزریق

1. Grain density  
2. Alizarin  
3. Ball mill

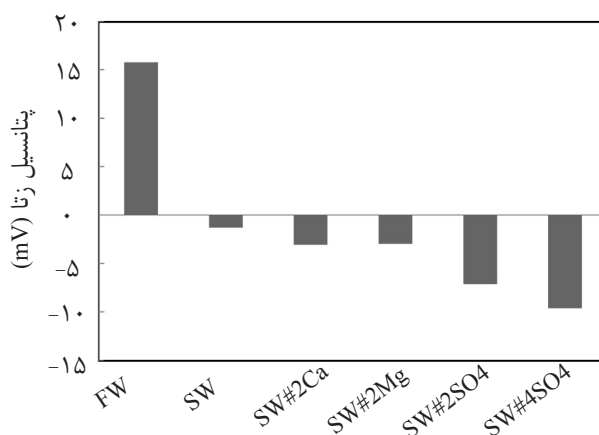
تا ۴۷ hr (تا زمانی که دیگر تغییری در زاویه تماس مشاهده نشد)، ادامه پیدا کرد و در فواصل مشخص از نمونه‌ها عکس برداری شد. عکس‌های گرفته شده به رایانه انتقال داده و زاویه‌های مربوط به قطره و سطح سنگ، در حضور آب مورد استفاده با نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شدند.

### نتایج و بحث

نتایج حاصل از پتانسیل زتا در قالب جدول ۵ و شکل ۲ در زیر آورده شده است. مشاهده می‌شود که در میان آب‌های هوشمند و آب سازند، بیشترین مقدار (مثبت‌ترین مقدار) پتانسیل زتا مربوط به آب سازند با مقدار  $15/8$  mV است و کم‌ترین (منفی‌ترین) مقدار مربوط به آب هوشمند دریا با چهار برابر سولفات بوده که مقدار آن  $9/61$  mV به دست آمد.

جدول ۵ نتایج حاصل از پتانسیل زتا

پتانسیل زتا (mV)	آب سازند و آب هوشمند
۱۵/۸	آب سازند
-۱/۲۵	آب دریا
-۳/۱۱	آب دریا با دو برابر کلسیم
-۲/۹۲	آب دریا با دو برابر منیزیم
-۷/۱۳	آب دریا با دو برابر سولفات
-۹/۶۱	آب دریا با چهار برابر سولفات



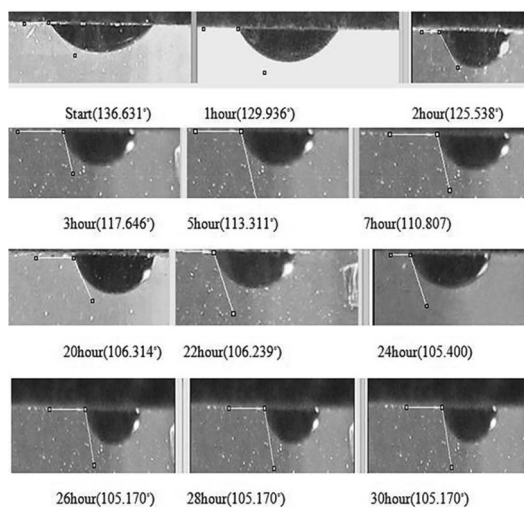
شکل ۲ نمودار پتانسیل زتا برحسب نوع آب هوشمند و آب سازند

به همین ترتیب برش‌های کربناته نیز با نفت مرده مخزن در تماس قرار گرفتند. سپس پودر و برش‌های کربناته به جهت نزدیک کردن شرایط آنها به شرایط مخزن، درون سیلندر مخصوص پیرکردن<sup>۱</sup> قرار داده شدند. سیلندر و محتویات آن به مدت ۳۵ شبانه‌روز در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و فشار  $550$  psi باقی ماندند. بعد از دوره پیر کردن، میزان یکصدم از پودر کربناته با آب‌های هوشمند و آب سازند به صورت مجزا، در تماس قرار داده شد. به جهت رسیدن به یکنواختی بیشتر، مرحله همگن‌سازی توسط دستگاه آلتراسونیک انجام شد و به منظور رسیدن محلول‌ها به شرایط تعادل، بعد از گذشت ۴۸ hr، پتانسیل زتای هر نمونه از طریق دستگاه پتانسیل زتا، در شرایط محیطی اندازه‌گیری شد. در تست آزمایش زاویه تماس، برش‌های مغزه‌ای که دوران پیرشدگی خود را سپری کرده بودند در دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس در شرایط محیطی قرار گرفته و اطراف نمونه‌ها به صورت مجزا، از آب‌های هوشمند و آب سازند پر شدند. نمونه نفتی از زیر دستگاه به سیستم تزریق شد و قطره به گونه‌ای که حالت ترشوندگی نفت‌دوستی در نمونه کربناته حفظ شود، در زیر نمونه قرار گرفت. با گذر زمان، تغییرات زاویه تماس بین نفت و نمونه کربناته در حضور آب‌های متفاوت ثبت شد. بسته به نوع آب هوشمند یا سازند، آزمایش به مدت ۲۴

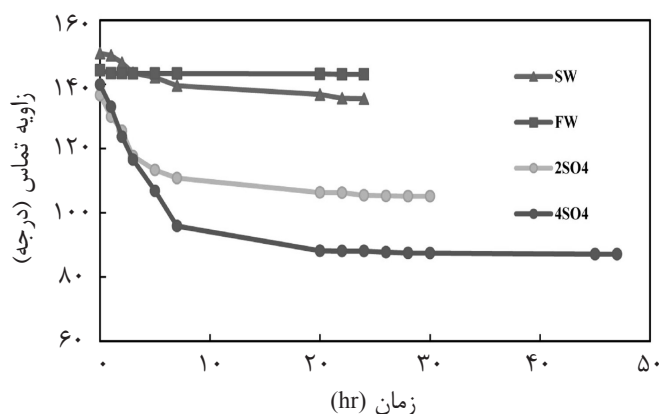
سطح کربناته بیشتر می‌شود. به عبارتی پتانسیل زتای منفی‌تر، بیانی از قدرت بیشتر آب هوشمند، برای جداسازی گروه کربوکسیلی متصل به سطح است که در نتیجه آنها میزان بازیافت نفت بیشتر می‌شود. با این تفاسیر توانایی آب‌های هوشمند در تغییر ترشوندگی سطح به سمت آب‌دوستی به‌قرار زیر است:

آب سازند > آب دریا > آب دریا با دو برابر منیزیم > آب دریا با دو برابر کلسیم > آب دریا با دو برابر سولفات > آب دریا با چهار برابر سولفات اگرچه روند مشاهده شده در این تحقیق با روند گزارش شده توسط گروه تحقیقاتی آقای ماهانی و همکاران در سال ۲۰۱۴-۲۰۱۵ مطابقت دارد، اما مقادیر به‌دست آمده برای پتانسیل زتا در تحقیق حاضر با نتایج گزارش شده توسط آنان اختلاف زیادی دارد [۱۳] و [۱۴]. با فرض آنکه نمونه‌های استفاده‌شده در این دو تحقیق هر دو کربناته و از لحاظ ساختاری یکسان بوده است (این فرض لزوماً دقت بالایی ندارد چراکه نوع ساختار کربناته‌ها و مشخصات فیزیکی در میدان‌های متفاوت، متغیر هستند [۱۵])، علت تفاوت در مقادیر پتانسیل زتا را می‌توان به نوع نفت، غلظت یون‌ها و TDS آب‌های هوشمند مربوط دانست. به‌عبارت دیگر تغییر در غلظت یون‌های فعال، تمایل و توانایی آن‌ها را برای تغییر خواص سطحی سنگ تغییر می‌دهد. به منظور بررسی دقیق‌تر تاثیر آب هوشمند بر تغییرات ترشوندگی، علاوه بر پتانسیل زتا از آزمایش زاویه تماس نیز استفاده شد. شکل ۳ تغییرات زاویه تماس نفت و نمونه کربناته، در حضور نمونه آب‌های هوشمند را در طول زمان برای نمونه آب هوشمند دریا با دو برابر غلظت سولفات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طول زمان زاویه تماس به‌تدریج کاهش می‌یابد. شدت این تغییرات در زمان‌های ابتدایی بالا بوده و به مرور زمان کاهش می‌یابد. این روند برای نمونه‌های دیگر نیز تکرار شده و نتایج کلی آن در شکل ۴ قابل مشاهده است.

از آنجا که نمونه سنگ مخزن مورد مطالعه از نوع کلسیتی بوده و سطح آن انباشته از یون‌های کلسیم با بار مثبت است، بنابراین وجود یون‌های منفی موجود در توده محلول در لایه استرن قابل پیش‌بینی بوده و انتظار می‌رود که تمایل یون سولفات با بار (-۲) به دلیل تمایل بیشتر در پایدارشدن، برای نزدیک شدن به سطح و حضور در لایه استرن بیشتر از آنیون‌های دیگر موجود در محلول باشد. از سوی دیگر چون در سطح کربناته، گروه کربوکسیلی به واسطه یک پیوند قطبی، به کلسیم موجود در سطح متصل است، لذا با نزدیک شدن یون سولفات، رقابت بین پیوندهای کلسیم-سولفات و کلسیم-گروه کربوکسیلی آغاز می‌شود. پیوند بین یون‌های سولفات و کلسیم از نوع یونی بوده که به‌مراتب قوی‌تر از پیوندهای قطبی است؛ بنابراین اتم‌های کلسیم تمایل زیادی به برقراری پیوند با گروه‌های سولفات از خود نشان می‌دهند. در این میان در اثر نیروهای الکترواستاتیکی، یون‌های فعال کلسیم که در توده محلول قرار دارند می‌توانند آزادتر به سمت سطح حرکت کنند و با برقراری پیوند با گروه کربوکسیلی، آن‌ها را از سطح جدا سازند. این پدیده در دماهای بالاتر نیز قابل مشاهده است. چنانکه تحقیقات لاگر و همکارانش نشان داده است که در دماهای بالا (در حدود  $90^{\circ}\text{C}$ ) یون‌های منیزیم به دلیل برانگیخته شدن الکترون لایه آخر، می‌توانند به سطح نزدیک شده و جانشین کلسیم متصل به گروه کربوکسیلی شوند [۱۸]. بنابراین به نظر می‌رسد در دماهای نزدیک به دمای مخزن جداسازی گروه‌های کربوکسیلی بیشتر باشد، چرا که یون‌های فعال سطحی منیزیم نیز در واکنش شرکت کرده و با نشستن به جای کلسیم متصل به سطح، گروه کربوکسیلی متصل به کلسیم را آزاد می‌کند. البته این امر منجر به وجود آمدن رسوب منیزیم کربنات شده که خود می‌تواند به مخزن آسیب وارد کند. با افزایش غلظت یون‌های سولفات، توانایی آنها برای قرارگیری در مجاورت



شکل ۳ تصاویر تغییر زاویه تماس برای آب دریا با دو برابر سولفات



شکل ۴ نمودار زاویه تماس برحسب زمان برای آب سازند و آب‌های هوشمند

یکدیگر روی نمونه کربناته‌ها قرار گیرند.

با توجه به نمودارهای به‌دست آمده در شکل ۴ مشخص است که تغییر سرعت ترشوندگی در ساعت‌های اولیه، بیشترین مقدار خود را دارد. به عبارت دیگر در لحظات اولیه فعل و انفعالات بین فازهای آب، نفت و سنگ با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد و در ادامه تغییرات زاویه تماس نیز کمتر می‌شود، تا آنجا که در نقطه‌ای، فرآیند به سمت تعادل سوق پیدا نموده و زاویه تماس بدون تغییر می‌ماند. با دقت در نمودارهای مربوط به آب‌های هوشمند، مشخص می‌شود که در ساعت‌های اولیه، سرعت تغییرات زاویه تماس در هر دو نمونه بسیار نزدیک به هم هستند. اما روند تغییرات زاویه تماس در مورد آب هوشمند با غلظت سولفات دو برابر بعد از گذشت حدود ۴ hr از آغاز آزمایش رو به

در شکل ۴ تغییرات زاویه تماس در حضور آب سازند، آب دریا و دو نمونه آب هوشمند در طول زمان بررسی شده است. ثبت داده‌ها تا زمان رسیدن به تعادل، (زمانی که زاویه تماس در گذر زمان بدون تغییر بماند) ادامه پیدا کرد. با توجه شکل‌های ۳ و ۴، مشخص می‌شود که در لحظه شروع آزمایش، میزان زاویه تماس نمونه‌ها تقریباً در یک بازه قرار دارند (زاویه‌های اولیه بین ۱۴۹/۶ و ۱۳۶/۶). با این تفاسیر می‌توان گفت که سیستم CBR برای تمامی موارد در لحظه اولیه یکسان است. در این ارتباط تفاوت ناچیز میزان زاویه تماس قطره نفتی در لحظه شروع برای برش‌های متفاوت، به دلیل تفاوت در سطح صیقل داده‌شده و میزان اندک شیب سطحی ایجاد شده بر برش‌ها است؛ که باعث می‌شود قطره‌ها با شیب کمی نسبت به



تامل است، چراکه نتایج به دست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهد که آب دریا توانایی چندانی در تغییر خاصیت نفت‌دوستی سنگ مخزن ندارد، اما در عمل مشاهده می‌گردد که سیلاب‌زنی با آب دریا یکی از موثرترین روش‌ها در تغییر میزان ترشوندگی و افزایش بازیافت در مخازن به‌شمار می‌رود. در توضیح این مطلب به نظر می‌رسد که تعیین تاثیر آب دریا بر خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن همچنان نیازمند بررسی‌های بیشتری بوده و می‌بایست اثر پارمترهایی مانند دما و گازهای محلول در نفت را نیز بر خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن مورد مطالعه قرار داد. در واقع افزایش دما تا دمای مخزن و یا ازدیاد مقدار گاز محلول در نفت می‌تواند باعث کاهش گرانیوی نفت شده و باعث تغییر زاویه تماس به نفع بهبود خاصیت آب‌دوستی گردد. همچنین همان‌طور که لاگر و همکارانش پیشنهاد نمودند، در دمای بالا یون‌هایی مانند  $Mg^{+2}$  برانگیخته شده و لذا با جایگزینی یون‌های  $Ca^{+2}$  متصل به گروه کربوکسیلیک می‌توانند موجب رهايش گروه‌های مذکور گردند [۱۹]؛ که این موضوع قطعاً بر خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن موثر خواهد بود. علاوه بر این باید توجه داشت که در عملیات سیلاب‌زنی با آب دریا غیر از تغییر خواص سطحی سنگ، پارمترهای موثر دیگری مانند تاثیرات هیدرودینامیکی آب تزریقی بر بازده فرآیند موثر هستند که نمی‌توان از آثار آنها چشم‌پوشی نمود.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت یون سولفات در آب دریا به ترتیب تا دو یا چهار برابر مقدار اولیه، زاویه نهایی تماس بین سنگ و قطره نفتی کاهش بیشتری می‌یابد. به طوری که زاویه تماس نهایی نفت در حضور آب هوشمند با غلظت دو و چهار برابر یون سولفات به ترتیب به  $105/7^\circ$  و  $81/1^\circ$  می‌رسد، که نشان از تغییر معنادار خاصیت ترشوندگی سنگ به سمت آب دوستی دارد. در واقع با زیاد شدن غلظت یون

کندی می‌نهد، این در حالیست که تغییرات زاویه تماس در حضور آب هوشمند چهار سولفات همچنان تا زمان‌های بیشتری ادامه دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در حضور آب سازند (FW) زاویه تماس قطره نفتی با نمونه کربناته در ابتدای آزمایش برابر  $144/13^\circ$  بوده است. بنابراین با توجه به جدول اندرسون جدول ۱ می‌توان گفت که در ابتدای آزمایش این نمونه از نظر حالت ترشوندگی، نسبتاً نفت‌دوست است. بعد از گذشت ۲۴ hr این زاویه از مقدار اولیه به  $143/13^\circ$  تقلیل یافت که همچنان از نظر حالت ترشوندگی در بازه نسبتاً نفت دوست قرار دارد. عدم تغییر معنادار حالت ترشوندگی بعد از حدود ۲۴ hr نشان می‌دهد که توانمندی آب سازند برای تغییر زاویه تماس بسیار پایین بوده و لذا می‌توان گفت که آب سازند توانایی چندانی در جدا کردن قطره نفتی از سطح سنگ را ندارد. این موضوع را از دیدگاه مولکولی می‌توان اینچنین توضیح داد که به دلیل ناچیز بودن غلظت یون سولفات در آب سازند (به مقدار ۳۶۰ ppm) مقدار یون‌های سولفات حرکت کننده بر روی سطح کربناته کمتر شده و در نتیجه در سطح سنگ رقابت چندان شدیدی بین فرآیندهای تشکیل پیوند سولفات-کلسیم و فرآیند تشکیل پیوند کلسیم-کربوکسیلیک به وجود نمی‌آید. بنابراین گروه‌های کربوکسیلیک همچنان به سطح نمونه کربناته چسبیده و آزاد نمی‌گردند. در نتیجه حضور گروه‌های کربوکسیلیک بر سطح سنگ، تمایل قطره نفتی برای جدایش از سطح سنگ، کاهش یافته و لذا مقدار زاویه تماس تغییر چندانی نمی‌کند. در مورد آب دریا به دلیل وجود غلظت بیشتر یون سولفات (به مقدار ppm ۳۲۰۰) فرآیند نزدیک شدن یون‌های سولفات به سطح کربناته بیشتر خواهد بود؛ اینکه لحظه تعادل (لحظه‌ای که دیگر واکنشی بین سطح سنگ مخزن و قطره نفت مشاهده نمی‌شود) و در حضور آب هوشمند دریا بازهم حالت ترشوندگی سنگ نسبت به قطره نفت، به صورت نسبتاً نفت‌دوست بوده است؛ قابل

زتا توانایی پتانسیل آب‌ها در تغییر ترشوندگی نسبت به یکدیگر سنجیده شدند. از آنجاکه شوری کم، خود نیز در امر فرآیند ازدیاد برداشت موثر می‌باشد، غلظت تمامی آب‌های ساخته‌شده مشابه غلظت آب دریای خلیج فارس انتخاب گردید. با توجه به مطالعات انجام‌شده، مشخص گردید که یون‌های مورد بحث می‌توانند پتانسیل سطح مخازن کربناته را به سمت آب‌دوستی تغییر دهند. در میان سه یون فعال منیزیم، کلسیم و سولفات، یون سولفات در فرآیند تغییر پتانسیل سطح مخازن کربناته فعال‌تر از بقیه عمل نمود. همچنین به نظر می‌رسد که لازمه فعالیت یون‌های منیزیم و کلسیم، حضور یون سولفات است. به همین دلیل آب هوشمند دریا با دو برابر غلظت منیزیم و کلسیم نیز حاوی پتانسیل زتا منفی است، زیرا این آب‌ها محتوی مقداری یون سولفات هستند. در میان کلیه نمونه‌های ساخته‌شده، آب هوشمند دریا با چهار برابر غلظت یون سولفات، در تغییر دادن زاویه تماس قطره نفتی به سمت آب‌دوستی موثرترین آب هوشمند شناخته شد. این مشاهدات حاکی از تطابق مکانیسم پیشنهادی توسط لاگر و همکاران برای این تحقیق بوده، به طوری که نتایج این دو تحقیق یکدیگر را تایید می‌نمایند.

سولفات، توانایی حرکت آنها از توده محلول به سطح سنگ به دلیل جاذبه با بار مخالف کلسیم بیشتر می‌گردد. در نتیجه، این فرآیند به برقراری پیوندهای یونی بین یون‌های کلسیم موجود در سطح و یون‌های سولفات آزاد در توده محلول شده که باعث رها شدن گروه‌های کربوکسیلیک می‌شوند. با آزاد شدن گروه‌های کربوکسیلیک، چسبندگی سنگ نسبت به فاز نفت کاهش یافته و تمایل قطره نفتی، برای جدایش از سطح کربناته زیاد می‌گردد، که تاثیر این موضوع به صورت کاهش زاویه تماس قابل تشخیص است. تغییرات مشاهده‌شده در شکل ۴ بیانگر آن است که توانایی آب‌ها برای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن کربناته رابطه مستقیمی با روند نتایج حاصل از آزمایش پتانسیل زتا دارد و نتایج هر دو آزمایش یکدیگر را تأیید می‌کنند.

### نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر پدیده تاثیر فرآیند تزریق آب هوشمند، بر تغییر خاصیت ترشوندگی در مخازن کربناته مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور آب سازند و پنج نوع آب هوشمند دریا با غلظت‌های متفاوت از یون‌های فعال سطحی کلسیم، منیزیم و سولفات تهیه و با آزمایش پتانسیل

### مراجع

- [1]. Zhang Y., Xie X. X. and Morrow N. R., "Waterflood performance by injection of brine with different salinity for reservoir cores," SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [2]. Rivet S., Lake L. W. and Pope G. A., "Coreflood investigation of low-salinity enhanced oil recovery," SPE Annual Technical Conference and Exhibition Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [3]. Austad T., RezaeiDoust A. and Puntervold T., "Chemical mechanism of low salinity water flooding," Sandstone Reservoirs, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [4]. Suman Y. K., "Evaluation of low saline smart water enhanced oil recovery in light oil reservoirs," Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina, Canada, 2014.
- [5]. Cuieq L., "Rock/crude-oil interactions and wettability: An attempt to understand their interrelation," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 1984.

- [6]. Treiber L. and Owens W., "A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs," Society of Petroleum Engineers Journal, pp. 531-540, 1972.
- [7]. Graf K. and Kappl M., "Physics and chemistry of interfaces," John Wiley & Sons., 2006.
- [8]. Anderson W., "Wettability literature survey-part 1: rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability," 2<sup>nd</sup>, Journal of Petroleum Technology, Vol. 38, Issue 10, October 1986.
- [9]. Anderson W. G., "Wettability literature survey-part 3: the effects of wettability on the electrical properties of porous media," 2<sup>nd</sup>, Journal of Petroleum Technology, Vol. 38, Issue, 12, December 1986.
- [10]. Yousef A., Al-Saleh S. and Al-Jawfi M., "Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs," In Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [11]. Al Shalabi E., Sepehrnoori K. and Delshad M., "Mechanisms behind low salinity water flooding in carbonate reservoirs," Joint Technical Conference, Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [12]. Mahani H., Berg S., Keya A., Bartels W. and Nasralla R., "Driving mechanism of low salinity flooding in carbonate rocks," SPE-174300-MS, EUROPEC, 1-4 June, Madrid, Spain 2015.
- [13]. Mahani H., Berg S., Keya A., Bartels W. and Nasralla R., "Driving mechanism of low salinity flooding in carbonate rock," EUROPEC Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [14]. Zhang P., "Water-based EOR in fractured chalk; wettability and chemical additive," Petroleum Engineering. Stavanger, University of Stavanger, Norway, 2006.
- [15]. McGuire P. L., Chatham J. R., Paskvan F. K., Sommer D. M. and Carini F. H., "Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope," (in) SPE Western Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [16]. Gonzalez G. and Travalloni L., "Adsorption of asphaltenes and its effect on oil production," (in) SPE Production and Facilities Society of Petroleum Engineers, 1993.
- [17]. Fathi S. J., Austad T. and Strand S. "Water-based enhanced oil recovery (EOR) by "Smart Water" in carbonate reservoirs," (in) SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [18]. Lager A., Webb K. J., Collins R. and Richmond D. M., "LoSal enhanced oil recovery: evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale," (In) SPE Symposium on Improved Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, 2008.



## INTRODUCTION

There are different ways to determine the degree of wettability of a surface relative to a fluid. If a surface is in contact with a fluid in such a way that the fluid completely covers the surface, the oppositely charged particles of the surface will close to the solid/liquid interface. Depending on the type of charge available at the surface, Zeta potential may have either positive or negative value. Since the calcite carbonate surface possesses positive zeta potential, those smart water sample which is able to negatively change the surface potential can shift the wettability of carbonate rocks from oil-wet to water-wet. The other index of surface wettability of rock stones can be considered as contact angle between the surface and the fluid in the presence of another incompatible fluid. Anderson has characterized the oil wettability of the rock from a strongly water-wet to a strongly oil-wet state by considering the contact angle. According to their work, the higher contact angle between the oil droplet and stone is, the lower water wettability properties the stone has [2, 3]. In 2010, Yusuf et al. carried out laboratory studies on the effect of smart water injection into carbonate reservoirs on the oil recovery [4]. In order to find a relationship between the effect of injected water ions on surface properties and the rate of recovery, Youssef et al. conducted an investigation on carbonate rocks [4]. In 2013, Alshabi et al. confirmed the results of Yousef et al. by computer simulation [5]. McGrae et al. (2005) attributed the increase in the recovery rate of oil to a change in wettability and reduced surface tension (IFT) in the presence of low salinity water [6]. Gonzalez and TravalloniL reported that hydrocarbon compounds containing nitrogen, sulfur, and oxygen (NSO) polar groups showed a tendency toward absorption on the surface of the rock, which causes the wettability of the rock to

become hemispherical [7]. In the meantime, heavy crude components such as asphaltene and resin have been shown to have the greatest effect on wettability [7]. Three  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions at the carbonate surface have the capability to change surface potentials and alter surface charge (zeta potential) [8]. In the present study, the effect of the type of smart water injection on the wettability alteration of the reservoir rock was investigated in. In this regard, two important factors of zeta potential and contact angle were studied.

## EXPERIMENTAL

Formation and smart waters: formation water was chosen from a real sample (Formation water A). Smart waters were artificially made in different combinations, including a) seawater; b) seawater with a concentration of twice of magnesium ion; c) seawater with a concentration of twice of calcium ions; d) seawater with a concentration of twice of sulfur ion; and e) Seawater with four times higher sulfur concentration.

**Oil:** dead oil of reservoir (A) was applied. The oil API and the asphaltene content were 40% and 1.1%, respectively.

## POWDER AND SLICE

The carbonate sample, calcite type, was obtained from one of the western fields of Iran.

## RESULT AND DISCUSSIONS

The results of the Zeta potential are given at Figure 1. Since the rock sample is of calcite type, accumulated with positively charged calcium ions, the presence of negative ions in the sternlayer is expectable. Hence, the higher tendency of sulfate ion toward adsorption on the surface, comparing with other anions, is quite expected.



Figure 1: The results of the Zeta potential versus the type of smart water and formation water.

Since the carboxylic group is bonded to the calcium atoms via a polar bond, at the carbonate surface, a sort of competition between the calcium-sulfate and calcium-carboxylic bond should take place. The bond between sulfate ions and calcium ions is much stronger than polar bonds; therefore, calcium atoms tend to exhibit a strong tendency toward attaching to sulfate groups. Meanwhile, with the removal of electrostatic forces, active calcium ions in the bulk can detach freely from the surface and form a chemical bond with the carboxyl groups. By increasing the concentration of sulfate ions, they can approach to the carbonate surface more easily. It means that the more negative zeta potential on the surface is, the higher the capability of the smart water, to improve oil recovery, is reached.

Contact angle variations in the presence of water formations, seawater, and two smart water

samples were investigated over time (Figure 2). In all cases, it is evident that the change in wettability at the early hours is higher. In other words, at the start, the interaction between water, oil, and rock rapidly increased and the contact angle reduced gradually. The process moves towards the equilibrium, and the contact angle remains unchanged at longer contact time. Due to the low concentration of sulfate ions in the water, i.e. 360 ppm, the surface concentration of sulfate ions on the carbonate stone should be insignificant. Therefore, there is no intense competition between the processes of forming sulfate-calcium and calcium-carboxylic couples. However, carboxylic groups still do not stick to the surface of the carbonate sample. As a result of the presence of carboxylic groups on the surface of the rock, the tendency of oil drops toward leaving the surface is reduced, and thus the contact angle does not change at a long time.

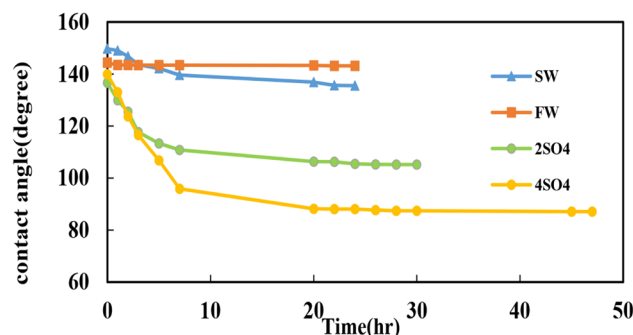


Figure 2: contact angle versus time for the formation and smart waters.

In fact, by increasing the concentration of sulfate ions, their ability to move from the bulk to the surface of the rock is increased due to the attraction force with the oppositely charged calcium species. As a result, this process involves the formation of ionic bonds between the surface calcium ions and sulfate ions in the bulk, releasing carboxylic groups from the surface. Removing carboxylic groups, the interaction between the rock surface and oil phase is reduced dramatically, which is very important in oil droplets removal from the carbonate surface. This can be confirmed by reducing the contact angle between the water droplet and rock surface. The trends observed in Figure 2 indicate that the capability of the water samples toward changing the carbonate reservoir wettability is along with the Zeta potential data in figure 1.

## CONCLUSIONS

The effect of injecting process of smart water on the wettability characteristics of carbonate reservoirs has been studied. Five different types of smart seawater, based on Persian Gulf water, were prepared with different concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  active surface ions. The capability of the smart waters toward surface wettability alteration was determined via measuring the Zeta potential of the carbonate stone. According to the results, it was discovered that the mentioned ions can change the surface of carbonate reservoirs into a hydrophilic surface. Among the three active ions, sulfate ion was more active than the others in term of changing the surface potential of carbonate reservoirs. Also, the smart seawater with four times of sulfate concentration was found as the most effective sample in shifting the contact angle of the oil droplet toward the hydrophilic range, which is in a complete agreement with the mechanism proposed by Loger et al [9].

## REFERENCES

- [1]. Graf K. and Kappl M., "Physics and chemistry of interfaces," John Wiley & Sons., 2006.
- [2]. Anderson W., "Wettability literature survey-part 1: rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability," 2th ed., 1986.
- [3]. Yousef A., Al-Saleh S. and Al-Jawfi M., "Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs," In Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [4]. Al Shalabi E., Sepehrnoori K. and Delshad M., "Mechanisms behind low salinity water flooding in carbonate reservoirs," Joint Technical Conference, Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [5]. McGuire P. L., Chatham J. R., Paskvan F. K., Sommer D. M. and Carini F. H., "Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope," (in) SPE Western Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [6]. Gonzalez G. and Travalloni L., "Adsorption of asphaltenes and its effect on oil production," (in) SPE Production and Facilities Society of Petroleum Engineers, 1993.
- [7]. Fathi S. J., Austad T. and Strand S. "Water-based enhanced oil recovery (EOR) by "Smart Water" in carbonate reservoirs," (in) SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [8]. Lager A., Webb K. J., Collins R. and Richmond D. M., "LoSal enhanced oil recovery: evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale," (In) SPE Symposium on Improved Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, 2008.