

اثر اصلاح آب‌گریزی اسکلروگلوکان بر رفتار جذب آن بر سطح سنگ کربناتی مخزن نفتی

مژده عذیری^۱، جمال اعلایی^{۲*}، علیرضا شریف^{۱*}

۱ گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵۵، تهران، ایران

۲ پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵، تهران، ایران

چکیده

در این مقاله، تأثیر اصلاح شیمیایی پلیمر اسکلروگلوکان بر رفتار جذب آن روی سنگ کربناتی مخزن نفتی مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح شیمیایی اسکلروگلوکان با هدف افزایش آب‌گریزی آن و از طریق پیوندزنی هم‌زمان گروه‌های یونی و آب‌گریز در ساختار آن صورت گرفت. بررسی رفتار جذب نمونه‌ها بر سطح سنگ کربناتی، افزایش میزان جذب نمونه‌های اصلاح شده را در مقایسه با نمونه اولیه نشان داد. ارزیابی عامل‌های مختلف موثر بر فرایند جذب نشان داد که هم‌دمای لانگمویر بهتر از هم‌دمای فرنل‌لیچ و تمکین می‌تواند رفتار جذب اسکلروگلوکان و نمونه اصلاح شده آب‌گریز را پیش‌بینی کند. اما توصیف رفتار جذب نمونه اصلاح شده یونی-آب‌گریز با استفاده از مدل یاد شده مشکل بود. مطالعه سینتیک جذب نمونه‌ها نشان داد مدل‌های شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای از هماهنگی قابل قبولی برای توصیف نتایج تجربی برخوردار است. مطالعات ترمودینامیکی دلالت بر وابستگی مقادیر انرژی آزاد (ΔG) به دما و نیز غلبه مولفه‌های آنتروپیک، در مقایسه با مولفه‌های آنتالپیک، در فرایند جذب نمونه‌ها داشت. همچنین مقادیر آنتالپی جذب (ΔH) نمونه‌های مختلف (در حدود 6 KJ/mol برای اسکلروگلوکان اولیه، در حدود 5 KJ/mol برای اسکلروگلوکان آب‌گریز و حدود 9 KJ/mol برای اسکلروگلوکان یونی-آب‌گریز)، بیانگر جذب فیزیکی نمونه‌ها بر سطح ذرات کربناتی در هر دو محیط آبی و نمکی بود.

*مسئول مکاتبات:

aalaiej@ripi.ir

asharif@modares.ac.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، از میان روش‌های مختلف بازیافت نفت (EOR)، استفاده از سیال گرانشی مورد توجه قرار گرفته است. به نظر می‌رسد برخی از پلیمرهای محلول در آب برای این هدف مناسب باشند و در این بین پلیمرهای طبیعی به دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن ارجح هستند. نکته مهم در کاربرد این سیالات، لزوم سازگاری آن‌ها با شرایط سختی است که در مخازن نفتی وجود دارد. این مواد باید پایداری حرارتی و مقاومت برشی مناسبی داشته باشند [۱]. علاوه بر این، در کاربردهای بازیافت نفت، پدیده جذب پلیمرها از دو منظر حائز اهمیت است. از یک طرف به دلیل عبور پلیمرها از میان محیط متخلخل و جذب آن‌ها بر سطح سنگ مخزن، بازده فرایند تزریق پلیمر (polymer flooding) کاهش می‌یابد. از طرف دیگر جذب پلیمرهای آب‌دوست بر سطح سنگ مخزن، تراوایی و میزان آب‌دوستی محیط متخلخل را تغییر و جریان‌پذیری آب را کاهش می‌دهد [۲]. بنابراین، کنترل میزان جذب پلیمر بر سطح سنگ مخزن حائز اهمیت فراوان است. به علاوه سرعت جذب و تبادل انرژی جذب نیز مهم هستند. در واقع، پلیمرهای با جذب کم برای تهیه سیالات گرانشی مورد استفاده در کاربردهای بازیافت نفت و پلیمرهایی با جذب زیاد برای اصلاح عبورپذیری محیط متخلخل مناسب است [۳-۶]. جذب پلیمر روی سطح جامد وابسته به خواص پلیمر مانند ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، صورت‌بندی و توزیع گروه‌های عاملی، خواص سطح جامد از جمله بار سطح و خواص محلول مانند استحکام یونی، دما، pH و قدرت حلال است [۷-۱۰]. بسیاری از محققان روش‌های تجربی و نظریه را برای پیش‌بینی و توضیح اثرات این عوامل بر فرایند جذب پلیمر به کار برده‌اند [۱۱-۱۳].

لیو و همکاران [۷]، جذب پلی‌ساکاریدها روی سطح تالک را به صورت تجربی بررسی کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد که چگالی جذب کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) و دکستروز روی تالک مستقل از pH بوده و

هم‌دماهای جذب از رفتار لانگمویر تبعیت می‌کند. سازوکارهای جذب حاکی از آن بود که پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های شیمیایی عامل این رخداد هستند. کمال و همکاران [۴]، رفتار جذب پلیمرهای محلول در آب را برای کاربردهای EOR مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب پلی‌آکریل‌آمید آب‌کافتی (HPAM)، به دلیل برهم‌کنش‌های قوی بین گروه COO- و Ca^{2+} سنگ کربناتی بیشتر از پلی‌آکریل‌آمید معمولی است. آن‌ها همچنین جذب زانتان بر سنگ آهک را مورد مطالعه قرار دادند. جذب زانتان بر سنگ آهک عمدتاً به دلیل جاذبه الکتروستاتیک بین بار مثبت سطح سنگ آهک و گروه‌های آنیونی زانتان بود.

سایمون و همکاران [۵]، خواص جذبی هیدروکسی‌اتیل سلولز (HEC) و هیدروکسی‌اتیل سلولز آب‌گریز شده (HMHEC) را بر مونت‌موریلونیت در آب خالص و آب نمک بررسی کردند. برای هر دو پلیمر، میزان جذب در محیط نمکی کمتر از محیط آبی بود. با این وجود، جذب HMHEC در مقایسه با HEC اولیه افزایش جزئی داشت. این پدیده می‌تواند به دلیل حلالیت ضعیف HMHEC در محیط آبی و تمایل بیشتر آن به سطح نانورس باشد. به علاوه، صورت‌بندی فشرده‌تر HMHEC در محلول آبی و وجود تجمعات می‌تواند دلیل دیگر این رفتار باشد. صدیقیان و همکاران [۳]، رفتار جذب پلی‌آکریل‌آمید سولفون‌شده را بر روی سطح کربناتی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها اثر عامل‌های تجربی مانند غلظت پلیمر، نمکی بودن محیط و دما را بررسی کردند. نتایج نشان داد که جذب با افزایش غلظت پلیمر افزایش اما با افزایش دما و نمکی شدن محیط کاهش می‌یابد.

با وجود این مطالعات، نیاز به توسعه ساختارهای پلیمری برخوردار از سازگاری بیشتر با شرایط سخت مخازن همچنان وجود دارد. در این میان، توجه بیشتری به پلیمرهای پلی‌ساکاریدی وجود دارد. از بین پلیمرهای پلی‌ساکاریدی، اسکروگلوکان باتوجه به ویژگی‌های ساختاری از قابلیت‌های بالقوه‌ای در کاربردهای تولید نفت برخوردار است. در کار انجام شده پیشین در این

از مخازن نفتی جنوب غربی ایران تهیه شد (با اندازه مش ۱۶) که به عنوان فاز جامد در اندازه‌گیری‌های جذب، مورد استفاده قرار گرفت. خواص دقیق آن‌ها در جای دیگر ارائه شده است [۳].

۲-۲ سنتز نمونه‌های اسکروگلوکان اصلاح‌شده

نمونه‌های اسکروگلوکان آب‌گریز StCl(x)-Sclg، که x مقدار کلریداستتارویل است) با پیوند زدن مقادیر مختلفی از کلریداستتارویل بر اسکروگلوکان (حل شده در DMF) سنتز شد. اسکروگلوکان یونی آب‌گریز St⁻(Cl(0.3)-Sclg-SO₃⁻) نیز با پیوند زدن مولکول‌های تائورین بر نمونه StCl(0.3)-Sclg سنتز شد. جزئیات روش سنتز و شناسایی ساختار نمونه‌های اسکروگلوکان اصلاح‌شده در مرجع ۱۴ آورده شده است.

۲-۳ آزمون‌های جذب

ماده جاذب (۰/۰۵g) ذرات کربناتی) به ۱۰ ml از محلول‌های آبی و نمکی اسکروگلوکان اولیه و اصلاح‌شده اضافه شد. نمونه‌ها در حمام آب ۲۵ °C یا ۹۰ °C غوطه‌ور شدند و در زمان تماسی ۲۴ ساعته به آرامی هم‌زده شدند. ذرات جامد آن‌ها با سانتریفیوژ به مدت ۱۵ دقیقه در ۴۰۰۰ rpm جدا شدند. فرایند جذب با تعیین غلظت پلیمر باقی‌مانده در محلول با استفاده از طیف‌سنج UV (Optizen 3220 UV) در $\lambda_{max}=317\text{ nm}$ ارزیابی شد. جذب محلول‌های سانتریفیوژ شده، در همان طول موج اندازه‌گیری شد. مجموعه‌ای از محلول‌های استاندارد با غلظت مشخص پلیمر برای تهیه منحنی کالیبراسیون به کار برده [۳] و غلظت تعادلی با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه شد. میزان جذب، $q_e(\text{mg/g})$ ، از معادله تعادل جرمی زیر به دست آمد:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

$C_i(\text{mg L}^{-1})$ و $C_e(\text{mg L}^{-1})$ غلظت‌های اولیه و تعادلی پلیمر را نشان می‌دهد، V(L) حجم محلول و W(g) جرم جاذب به کار رفته است.

همچنین برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر مقدار جذب، محلول‌هایی از نمونه‌های اسکروگلوکان اولیه

گروه تحقیقاتی [۱۴]، اثر اصلاح آب‌گریزی بر ساختار و رئولوژی محلول‌های آبی و نمکی اسکروگلوکان و همچنین نتایج اولیه از میزان جذب این نمونه‌ها بر ذرات سنگ کربناته گزارش شد. با توجه به اهمیت رفتار جذب پلیمرها روی سطح سنگ مخازن نفتی بر کارایی آن‌ها در کاربردهای تولید نفت و تأثیر عامل‌های مختلف بر این موضوع، در این پژوهش، جنبه‌های مختلف رفتار جذب اسکروگلوکان اصلاح‌شده آب‌گریز و یونی (تهیه شده در پژوهش قبلی) بر سطح کربناتی به صورت گسترده تری مورد بحث قرار گرفته است. بر این اساس ابتدا تأثیر مولفه‌هایی مانند غلظت پلیمر، غلظت ذرات سنگ، دما و زمان بر رفتار جذب نمونه‌ها به صورت تجربی بررسی شد. سپس میزان همخوانی داده‌های تجربی مقدار جذب با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فرنللیچ و تمکین مقایسه شد. همچنین مدل‌های سینتیکی مختلف برای تعیین سرعت جذب، بررسی شد. در نهایت، مقدار تبادل انرژی جذب با مطالعات ترمودینامیکی فرایند جذب از طریق محاسبه انرژی آزاد گیبس سامانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در این پژوهش، رفتار جذب اسکروگلوکان اصلاح‌شده آب‌گریز و یونی جدید بوده و در پژوهش‌های قبلی گزارش نشده است.

۲ مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

اسکروگلوکان (Sclg) مورد استفاده در این تحقیق از شرکت Cargill آلمان تهیه شد. این نمونه (Ac-tigum CS11) دارای وزن مولکولی ۱۰^۶ گرم بر مول است. کلریداستتارویل، StCl، و تائورین (۲-آمینو اتان سولفونیک اسید) به ترتیب از شرکت سیگما آلدریچ (Sigma-Aldrich) و سامچون (Samchun) خریداری شد. دی‌متیل فراماید (DMF)، دی‌متیل آمینو پیریدین (DMAP)، کلریدلینیم (LiCl)، مونوکلرواستیک اسید (ClCH₂COOH)، هیدروکسید سدیم (NaOH) متانول و ایزوپروپیل الکل از شرکت مرک (Merck) تهیه شد. ذرات کربناتی از یکی

جدول ۱ ترکیب درصد یون‌های موجود در محلول نمکی ((Total Dissolved Solid(TDS))

غلظت یون‌ها (mg L ⁻¹)											
TDS	Al	Li	PO ₄ ³⁻	HCO ₃ ⁻	K ⁺	NO ₃ ⁻	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
۱۲۹۰۰	۱<	۱.۱	۱۱.۱	۲۲	۲۸	۴۹.۸	۲۱۳	۲۶۶	۷۹۰	۳۹۶۰	۷۳۰۰

در رابطه فوق، K_f (mg/g) و n ثابت فرندلیچ هستند که مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. ثابت فرندلیچ ($n/1$) مربوط به شدت جذب جاذب است. برای $0.5 < n/1 < 1$ ، جذب مطلوب، $0.5 < n/1 < 1$ ، جذب آسان و $n/1 > 1$ ، جذب دشوار پیش‌بینی می‌شود.

q_0 و K_{ad} از شیب و عرض از مبدأ منحنی خطی $\log C_e$ در مقابل $\log q_e$ به دست می‌آید [۱۸].

۲-۴-۳ هم‌دمای جذب تمکین

در نظریه تمکین از رابطه زیر برای بیان کمی مقدار پلیمر جذب شده استفاده می‌شود:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (۴)$$

$$B = \frac{RT}{b_T}$$

B و K_t به ترتیب ثابت تمکین و ثابت تعادلی هستند. شیب و عرض از مبدأ منحنی q_e در مقابل $\ln C_e$ ، ثابت هم‌دما B و K_t را به دست می‌دهد [۱۸].

۲-۵-۲ مدل‌های سینتیکی جذب

مطالعه سینتیک جذب، اطلاعاتی در مورد سازوکار جذب ارائه می‌دهد که برای ارزیابی بازده فرایند جذب اهمیت دارد. داده‌های تجربی جذب پلیمر بر ذرات سنگ کربناتی توسط سه مدل مختلف تحلیل شد: شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون مولکولی (ذره‌ای).

۲-۵-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، یکی از روابط سینتیکی متداول برای محاسبه سرعت جذب سامانه جذب شده-جاذب است. این مدل سینتیکی، اولین نظریه ارائه شده برای بررسی سرعت جذب بر پایه ظرفیت جذب است. معادلات دیفرانسیلی برای سرعت سینتیکی در این مدل به شکل زیر است:

(Sclg)، آب‌گریز (StCl(0.3)-Sclg) و یونی-آب‌گریز (St-Cl(0.3)-Sclg-SO₃⁻) با غلظت‌های مختلف و مقادیر متفاوت ذرات سنگ کربناتی در دو محیط آب مقطر و محلول نمکی (با ترکیب درصد ذکر شده در جدول ۱) تهیه شد.

۲-۴-۲ نظریه هم‌دمای جذب

سه مدل هم‌دمای جذب مورد استفاده در این مقاله برای توضیح رفتار جذب به اختصار شرح داده می‌شود. هم‌دمای جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین، سه هم‌دمای متداول مورد استفاده برای توصیف رفتار جذب هستند که برای توصیف داده‌های تجربی و یافتن بهترین مدل برازش شده در نظر گرفته می‌شوند [۱۶].

۲-۴-۱ هم‌دمای جذب لانگمویر

مدل لانگمویر، جاذبی را با ساختار یکنواخت فرض می‌کند که تمام مکان‌های جذب، یکسان و از نظر انرژی معادل هستند. در این نظریه مقدار ماده جذب شده از محلول بر سطح از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = \frac{q_0 K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e} \quad (۲)$$

در این معادله، q_e مقدار پلیمر جذب شده (mg/g)، q_0 حداکثر مقدار جذب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی (mg/L) و K_{ad} ثابت تعادلی لانگمویر (L/mg) است.

بنابراین، اگر داده‌های تعادلی جذب از هم‌دمای لانگمویر پیروی کنند، منحنی خطی $q_e/1$ در مقابل $C_e/1$ به دست خواهد آمد. مقادیر q_0 و K_{ad} از شیب و عرض از مبدأ آن به دست می‌آیند [۱۷].

۲-۴-۲ هم‌دمای جذب فرندلیچ

در این نظریه مقدار پلیمر جذب شده از محلول به ازای واحد جرم ماده جاذب (q_e) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۳)$$

آب می‌شود. بنابراین، بررسی تأثیر اصلاحات شیمیایی روی رفتار جذب نمونه‌ها اهمیت دارد.

همچنانکه قبلاً اشاره شد جذب پلیمر روی سطح سنگ مخزن وابسته به مولفه‌هایی مانند دما، pH، ساختار پلیمر و سطح، غلظت پلیمر، ماهیت اصلاح، زمان تماس و نمکی بودن محلول است. برخی از این مولفه‌ها همراه با نتایج تجربی در زیر شرح داده شده است.

۳-۲ اثر اصلاح

ظرفیت‌های جذب اسکروگلوکان اولیه و اصلاح شده بر سطح سنگ کربناتی تحت شرایط مختلف در شکل‌های ۳-۱ نشان داده شده است.

شکل‌های ۱a و ۱b مقدار جذب نمونه‌های اسکروگلوکان اولیه و اصلاح شده در محلول‌های آبی در دماهای ۲۵°C و ۹۰°C در زمان ۲۴ ساعت و غلظت سنگ ۰/۵%w/v را بر حسب غلظت اولیه پلیمر نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب اسکروگلوکان‌های اصلاح شده آب‌گریز با افزایش چگالی پیوند، افزایش می‌یابد. گروه‌های استئارات پیوندشده به اسکروگلوکان ساختار فشرده‌ای سه‌گانه آن را به ساختار کلاف‌مانند انعطاف‌پذیر تغییر می‌دهد. ساختار فضایی کلاف‌مانند زنجیرهای اسکروگلوکان اصلاح‌شده، امکان تماس بخش‌های بیشتری از زنجیر با سطح را فراهم می‌کنند. همچنین، برهم‌کنش‌های آب‌گریز به جذب چندلایه می‌انجامد و این امر می‌تواند دلیل دیگر ظرفیت جذب بالای اسکروگلوکان آب‌گریز شده باشد [۲۰]. لایه اولیه با پیوند هیدروژنی یا با برهم‌کنش‌های بخش‌های آب‌گریز به سطح متصل می‌شود. شکل ۲ طرح‌واره جذب لایه‌های بعدی با برهم‌کنش‌های آب‌گریز بر لایه اولیه را نشان می‌دهد.

از طرف دیگر، با وجود جاذبه الکتروستاتیک بین بخش‌های دارای بار منفی نمونه یونی-آب‌گریز و بار مثبت سطح سنگ، این نمونه مقدار جذب کمتری از نمونه‌های آب‌گریزشده نشان می‌دهد. تکرارهای ساخت StCl(0.3)-ScIlg-SO₃⁻ که ساختار آن‌ها با گرانروی‌سنجی محلول رقیق مشخص شد، توانایی کمتری برای تماس با سطح سنگ دارند که می‌تواند

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

در این رابطه، q_e و q_t مقدار ماده جذب شده در حالت تعادلی و در زمان t (mg/g) و K_1 ثابت سرعت (min⁻¹) است. از معادله (۵) طبق شرایط مرزی زیر انتگرال گرفته می‌شود:

$$\begin{aligned} q_t &= 0 & @ & t=0 \\ q_t &= q_e & @ & t=t \end{aligned}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(K_1 q_e) - K_1 t \quad (6)$$

شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t ، K_1 و q_e را مشخص می‌کند [۱۹].

۲-۵-۲ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

معادله مدل شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

با انتگرال‌گیری و خطی کردن معادله (۷)، معادله (۸) به دست می‌آید که برای فرایندهای جذب جامد/مایع کاربرد دارد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

در این رابطه، K_2 ثابت سرعت (g/mg.min) است. با رسم t/q_t در مقابل t ، K_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار محاسبه می‌شوند [۱۹].

۲-۵-۳ مدل نفوذ درون ذره‌ای

در این مدل سینتیک جذب با سازوکارهای انتقال جرم مختلف، مانند فرایند نفوذ داخلی و خارجی کنترل می‌شود. مدل نفوذ درون ذره‌ای از رابطه زیر پیروی می‌کند:

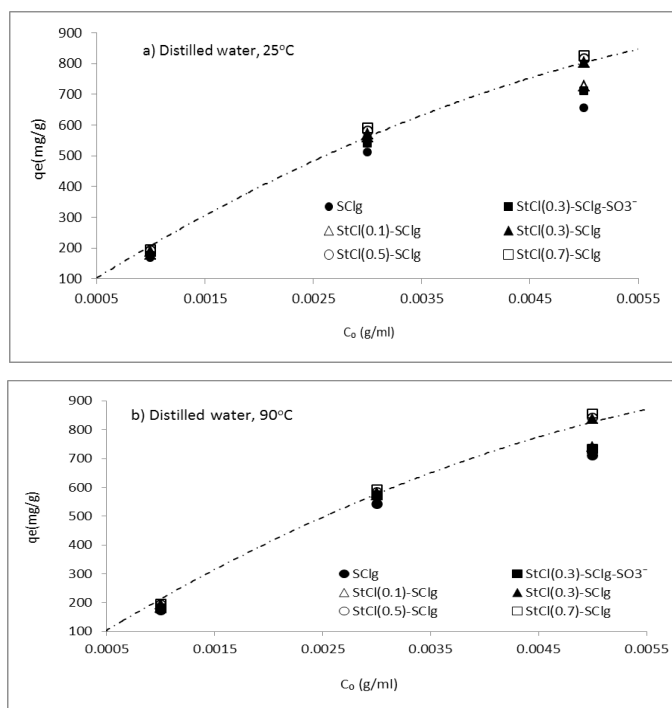
$$q_t = K_{id} t^{0.5} \quad (9)$$

در این رابطه K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای (mg/g.min) است. با رسم q_t در مقابل $t^{0.5}$ ، به دست می‌آید [۱۹].

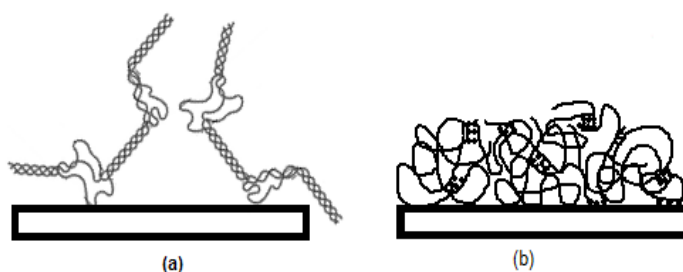
۳ نتایج و بحث

۳-۱ اندازه‌گیری‌های جذب

جذب پلیمر روی سطح سنگ مخازن نفتی بر کارایی آن در کاربردهای تولید نفت موثر است. جذب بهینه پلیمرها با کاهش عبورپذیری آب، سبب کاهش تولید



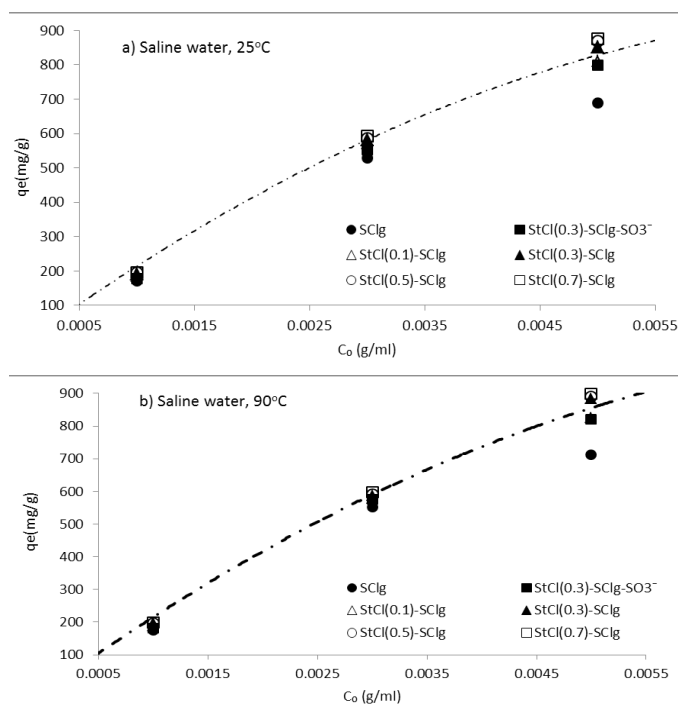
شکل ۱ میزان جذب اسکروگلوکان اولیه و اصلاح شده در محلول آبی در زمان ۲۴ h برحسب غلظت اولیه پلیمر (a) ۲۵°C، (b) ۹۰°C (غلظت سنگ کربناتی ۰/۵% w/v) - نمودار خط چین فقط برای نشان دادن روند تغییرات نتایج است.



شکل ۲ سازوکار پیشنهادی جذب (a) جذب اسکروگلوکان اولیه، (b) جذب اسکروگلوکان اصلاح شده آب‌گریز

افزایش حلالیت و برهم کنش آب‌گریز بیشتر زنجیره‌های استئارات پیوندزده شده در دماهای بالاتر نسبت داده شود. شکل‌های ۳a و ۳b مقدار جذب نمونه‌های اسکروگلوکان اولیه و اصلاح شده از محلول‌های نمکی در دماهای ۲۵°C و ۹۰°C در زمان ۲۴ ساعت و غلظت سنگ ۰/۵% w/v را بر حسب غلظت اولیه پلیمر نشان می‌دهد. بررسی نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب

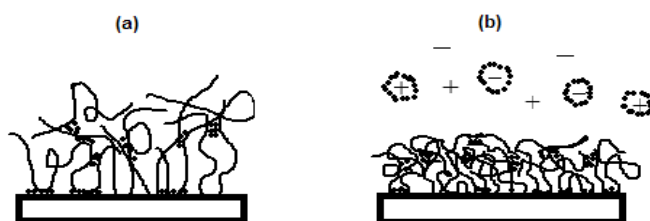
دلیل پایین بودن مقدار جذب آن باشد. به علاوه، دافعه بین بخش‌های یونی زنجیره‌های جذب شده و زنجیره‌های در حال نزدیک شدن به سطح سنگ برای جذب بعدی، می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش مقدار جذب نمونه یونی - آب‌گریز در مقایسه با نمونه‌های آب‌گریز شده باشد [۲۱]. میزان جذب در ۹۰°C (شکل b ۱) به میزان اندکی بیش از میزان آن در ۲۵°C (شکل a ۱) است که می‌تواند به



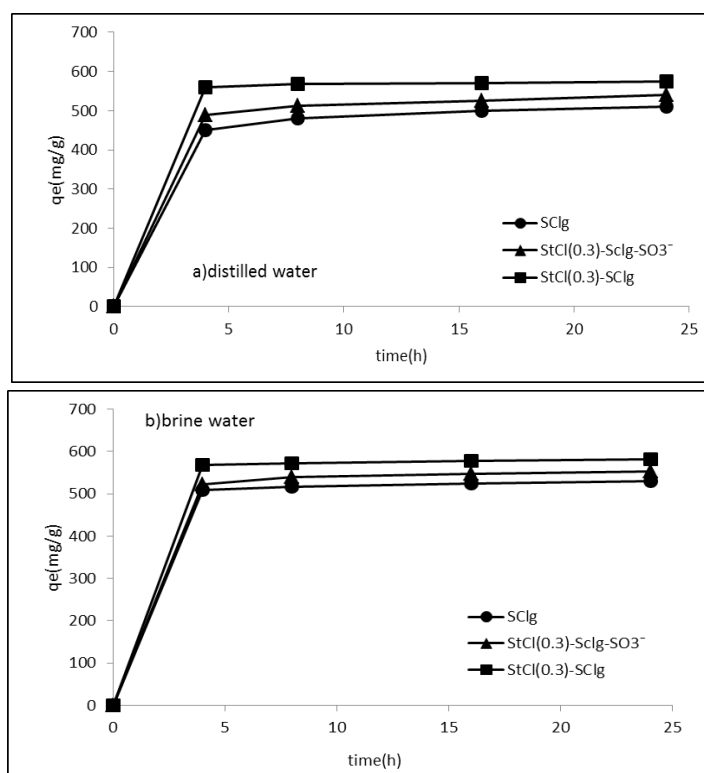
شکل ۳ میزان جذب اسکروگلوکان اولیه و اصلاح شده در محلول نمکی در زمان ۲۴ h برحسب غلظت اولیه پلیمر (a) ۲۵°C، (b) ۹۰°C (غلظت سنگ کربناتی ۰/۵% w/v) - نمودار خط چین فقط برای نشان دادن روند تغییرات نتایج است.

در نمونه یونی-آبگریز نیز با افزودن نمک، لایه‌های تشکیل شده متراکم می‌شود. به علاوه، دافعه بین زنجیرها کاهش می‌یابد و تعداد بیشتری از زنجیرها می‌توانند روی سطح جذب شوند. بنابراین، نسبت به محلول آبی مقدار جذب این نمونه نیز اندکی افزایش می‌یابد. مشابه با محیط آبی، در محیط نمکی نیز با افزایش دما به دلیل بهبود حلالیت و افزایش برهم‌کنش‌های آبگریز درون مولکولی و تراکم زنجیرها، مقدار جذب افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه اسکروگلوکان اصلاح شده آب‌گریز، در

نمونه‌های اصلاح شده در حضور نمک، به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های آب‌گریز در محلول نمکی [۶]، افزایش می‌یابد. به علاوه، فعال شدن اثر خروج نمک از نفوذ آب به داخل زنجیرهای پلیمر جلوگیری کرده و لایه‌های تشکیل شده متراکم می‌شود. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری روی سطح به هم نزدیک شده و فضای بیشتری برای جذب سایر مولکول‌ها در اختیار می‌گذارند. در شکل ۴ ساختار زنجیرهای جذب شده در حضور نمک با ساختار آن‌ها در محلول‌های آبی مقایسه شده است.



شکل ۴ سازوکار جذب پیشنهادی در (a) محلول آبی (b) محلول نمکی



شکل ۵ اثر زمان بر مقدار جذب نمونه اسکروگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی-آب‌گریز در ۲۵ °C (a) محلول آبی، (b) محلول نمکی (غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v، غلظت سنگ ۰/۵% w/v)

زمان، تعداد مکان‌های خالی به دلیل جذب یک لایه پلیمر روی سطح ذرات کربناتی، کاهش می‌یابد. بنابراین، بیشترین مقدار جذب در ساعت‌های اولیه رخ می‌دهد و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت می‌شود. در محلول نمکی (شکل ۵ b) نیز با گذشت زمان مقدار جذب ابتدا افزایشی سریع داشته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود.

۳-۴ اثر غلظت سنگ مخزن

شکل ۶ میزان جذب در محیط آبی و نمکی و دمای ۲۵ °C در زمان ۲۴ h و غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v را به عنوان تابعی از غلظت سنگ نشان می‌دهد.

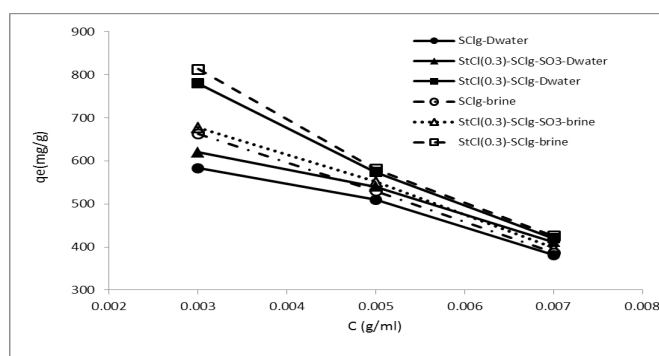
در هر دو محلول با افزایش غلظت جاذب، جذب کاهش می‌یابد. در حقیقت، هنگامی که غلظت سنگ افزایش یابد، ذرات آن به هم متصل شده و کلوخه تشکیل می‌دهند. بنابراین، به دلیل کاهش سطح در دسترس ذرات کربناتی، جذب کاهش می‌یابد. در محلول نمکی،

شرایط آزمایش، جذب بالاتری روی سطح سنگ کربناتی دارد بنابراین توانایی بیشتری برای کاربرد در کنترل تولید آب در مخازن غیریکنواخت می‌تواند داشته باشد [۲۲]. با کنترل چگالی پیوندزنی گروه‌های استئارات روی این پلیمر می‌توان ظرفیت جذب اسکروگلوکان، روی سنگ مخزن را تنظیم کرد.

۳-۳ اثر زمان تماس

در شکل ۵ تابعیت مقدار جذب در محلول آبی و نمکی و دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v و غلظت سنگ ۰/۵% w/v به زمان مشاهده می‌شود.

همان‌گونه که دیده می‌شود، در ساعات اولیه، جذب سریعی اتفاق می‌افتد و پس از ۴ ساعت افزایش قابل توجهی در میزان جذب نمونه‌ها دیده نمی‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده رسیدن به حالت تعادل باشد. در واقع، تعداد زیادی از مکان‌های خالی سطح ذرات کربناتی، در طول مراحل اولیه برای جذب در دسترس هستند. با گذشت



شکل ۶ تأثیر غلظت سنگ مخزن بر مقدار جذب نمونه اسکلوگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی-آب‌گریز در آب مقطر و محلول نمکی (غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v، زمان ۲۴ h، دما ۲۵°C)

مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل شبه مرتبه اول تطابق ضعیفی با داده‌های تجربی داشت [۲۳] اما دو مدل دیگر (شبه مرتبه دوم و نفوذ درون-ذره‌ای) از هماهنگی قابل قبولی در پیش‌بینی نتایج تجربی برخوردار بودند.

مولفه‌های سرعت مدل شبه مرتبه دوم برای اسکلوگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی-آب‌گریز در جدول ۳ فهرست شده‌اند. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که نمونه آب‌گریز، در هر دو محلول آبی و نمکی، بالاترین ثابت سرعت (K_2) را داراست. این امر را می‌توان به ساختار کلافی نمونه آب‌گریز در مقایسه با ساختار فرگانه اسکلوگلوکان و نیز عدم وجود گروه‌های باردار در مولکول‌های آن در مقایسه با نمونه یونی-آب‌گریز نسبت داد. همچنین، در محیط نمکی، ثابت سرعت نمونه‌ها، به دلیل حضور نمک و اثر خروج نمک، بالاتر از محیط آبی است.

جدول ۴ مولفه‌های مدل نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ثابت سرعت اسکلوگلوکان اولیه در محلول آبی از سایر نمونه‌ها بالاتر است. همچنین، در اثر یونی شدن سرعت نفوذ زنجیرها در منافذ سطح، نسبت به نمونه آب‌گریز، افزایش می‌یابد. در محلول نمکی، ثابت سرعت نفوذ نمونه آب‌گریز کمتر و نمونه یونی-آب‌گریز بیشتر از سایر نمونه‌ها است.

سرعت کاهش (شیب نمودارها) نسبت به محلول آبی اندکی بیشتر است؛ زیرا وجود کاتیون‌های نمک باعث دفعه بین ذرات سنگ شده و از تجمع آن‌ها می‌کاهد، بنابراین، سطح در دسترس ذرات سنگ نسبت به محلول آبی بیشتر بوده و جذب بیشتری اتفاق می‌افتد.

۳-۵ مطالعه هم‌دماهای جذب

میزان همخوانی داده‌های مقدار جذب با مدل‌های هم‌دما لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مقایسه شد. دو مدل فرندلیچ و تمکین تطابق ضعیفی با داده‌های تجربی نشان دادند [۲۳] اما مدل لانگمویر تطابق بهتری با نتایج تجربی نمونه‌های اولیه و آب‌گریز داشت. جدول ۲ مولفه‌های هم‌دما لانگمویر در دماهای مختلف در محلول‌های آبی و نمکی را نشان می‌دهد.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، در هر دو محلول اسکلوگلوکان اولیه و آب‌گریز از مدل لانگمویر تبعیت می‌کنند. از طرف دیگر، رفتار نمونه‌های یونی-آب‌گریز در هر دو محلول تا حدود زیادی از پیش‌بینی مدل لانگمویر دور است. این مسأله را می‌توان به وقوع جذب چندلایه در نمونه‌های یونی-آب‌گریز و عدم پوشش کامل سطح سنگ توسط آن‌ها نسبت داد.

۳-۶ مدل‌های سینتیکی جذب

داده‌های مقدار جذب در محلول‌های آبی و نمکی برای نمونه‌های اسکلوگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی-آب‌گریز با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه

جدول ۲ مولفه‌های مدل هم‌دمای لانگمویر در دماهای مختلف، غلظت سنگ ۰/۵% w/v، در ۲۴ h، در محلول آبی و نمکی

دما (K)		محلول نمکی			محلول آبی		
		StCl(0.3)- Sclg	StCl(0.3)- Sclg-SO ₃ ⁻	Sclg	StCl(0.3)- Sclg	StCl(0.3)- Sclg	Sclg
۲۹۸	q ₀ (mg/g)	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۱۴۲۸	۱۶۶۶	۱۴۲۸
	K _{ad} *10 ³ (L/mg)	۲.۸۳	۰.۶۸	۰.۷۷	۰.۹۸	۲.۷۱	۰.۹۸
	R ²	۰.۹۲	۰.۹۳	۰.۹۱	۰.۹۶	۰.۹۴	۰.۹۶
۳۲۳	q ₀ (mg/g)	۲۰۰۰	۲۵۰۰	۲۵۰۰	۱۶۶۶	۱۶۶۶	۱۶۶۶
	K _{ad} *10 ³ (L/mg)	۳.۱۶	۰.۵۷	۰.۶۸	۰.۸۲	۳.۰۱	۰.۸۲
	R ²	۰.۹۳	۰.۸۷	۰.۸۹	۰.۹۳	۰.۹۳	۰.۹۳
۳۴۳	q ₀ (mg/g)	۱۴۲۸	۲۵۰۰	۲۵۰۰	۲۰۰۰	۱۶۶۶	۲۰۰۰
	K _{ad} *10 ³ (L/mg)	۶.۵۱	۰.۶۱	۰.۷۲	۰.۷۲	۳.۴۵	۰.۷۲
	R ²	۰.۹۷	۰.۸۴	۰.۸۷	۰.۹۱	۰.۹۳	۰.۹۱
۳۶۳	q ₀ (mg/g)	۱۲۵۰	۲۵۰۰	۲۵۰۰	۲۵۰۰	۱۶۶۶	۲۵۰۰
	K _{ad} *10 ³ (L/mg)	۹.۴۱	۰.۶۶	۱.۲۴	۰.۵۹	۳.۸۶	۰.۵۹
	R ²	۰.۹۸	۰.۸۲	۰.۶۵	۰.۹۰	۰.۹۳	۰.۹۰

جدول ۳ مولفه‌های سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم اسکروگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی - آب‌گریز در ۲۵°C (غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v و غلظت سنگ ۰/۵% w/v)

محیط نمکی				محیط آبی		
StCl(0.3)- Sclg-SO ₃ ⁻	StCl(0.3)- Sclg	Sclg		StCl(0.3)- Sclg	StCl(0.3)- Sclg	Sclg
۵۵۵	۵۸۸	۵۲۶	۵۵۵	۵۸۸	۵۲۶	۵۲۶
۰.۰۵۴	۰.۰۱۴	۰.۰۱۲	۰.۰۲۷	۰.۰۵۸	۰.۰۲۶	۰.۰۲۶
۱	۱	۰.۹۹	۰.۹۹	۰.۹۹	۰.۹۹	۰.۹۹

جدول ۴ مولفه‌های سینتیکی مدل نفوذ درون ذره‌ای اسکروگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی - آب‌گریز در ۲۵°C (غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v و غلظت سنگ ۰/۵% w/v)

محیط نمکی				محیط آبی		
StCl(0.3)- Sclg-SO ₃ ⁻	StCl(0.3)- Sclg	Sclg		StCl(0.3)- Sclg	StCl(0.3)- Sclg	Sclg
۹.۵۳	۴.۴۶	۷.۱۸	۱۶.۴۹	۴.۳۷	۲۰.۱۴	۲۰.۱۴
۰.۹۱	۰.۹۹	۰.۹۸	۰.۹۷	۰.۸۵	۰.۹۴	۰.۹۴

۳-۷ اثر دما و مولفه‌های ترمودینامیکی

آنتالپی و آنترופی دو عامل کلیدی در طراحی فرایند در نظر گرفته می‌شوند. برای درک بهتر رفتار جذب اسکروگلوکان روی سنگ کربناتی، مولفه‌های ترمودینامیکی آنتالپی (ΔH)، آنترופی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از معادلات زیر ارزیابی می‌شود [۴]:

$$\Delta G = -RT \ln K_c = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$K_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

در این معادلات، K_c ثابت تعادلی، C_i غلظت اولیه، C_e غلظت تعادلی، R ثابت گازها ($J/mol.K$) و T دما (K) است. با رسم نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ می‌توان به مقادیر ΔH و ΔS دست یافت.

همان‌طور که جدول ۵ نشان می‌دهد، مقادیر ΔG در تمام شرایط و برای همه نمونه‌ها منفی است. این نشان می‌دهد که فرایند جذب خودبه‌خودی بوده است. به دلیل اثر مثبت دما بر پدیده جذب، افزایش دما به

منفی‌تر شدن مقدار ΔG در تمام نمونه‌ها منجر شده است. اثر مثبت دما بر فرایند جذب را می‌توان از مثبت بودن مقادیر ΔH نیز استنباط کرد. به عبارت دیگر، مقادیر مثبت ΔH بر گرماگیر بودن فرایند دلالت داشته و افزایش جذب با افزایش دما را توجیه می‌کند. جدول ۵ همچنین، نشان می‌دهد که مقادیر ΔG برای هر نمونه در محلول نمکی کمتر از مقادیر آن در محلول آبی است. در واقع، اثر خروج نمک با متراکم کردن زنجیرهای آب‌گریز شده و افزایش برهم‌کنش آن‌ها با سطح سنگ، نسبت به محیط آبی میزان جذب را افزایش می‌دهد. همچنین، در اثر آب‌گریزی و یونی شدن، به دلیل تبدیل ساختار فنرگونه به کلافی، واکنش جذب تسهیل شده و مقدار ΔG افت می‌کند. از طرف دیگر، با توجه به اینکه برای تمامی نمونه‌ها و در تمام شرایط، $|\Delta H| > |T\Delta S|$ است، می‌توان دریافت که اثرات آنتروپیک بیش از اثرات آنتالپیک، واکنش جذب را تحت تأثیر قرار داده‌اند. مقدار آنتالپی به دست آمده ($\Delta H > -25 KJ/mol$) متناظر با جذب فیزیکی، ناشی از نیروهای وان‌دروالس و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین سطح سنگ و زنجیرهای پلیمر است [۵].

جدول ۵ مولفه‌های ترمودینامیکی جذب اسکروگلوکان اولیه، آب‌گریز و یونی - آب‌گریز بر سطح سنگ کربناتی در محلول آبی و نمکی، غلظت اولیه پلیمر ۰/۳% w/v و غلظت سنگ ۰/۵% w/v، زمان ۲۴ h

محیط نمکی					محیط آبی		
ScI _g	StCl(0.3)-ScI _g	StCl(0.3)-ScI _g -SO ₃ ⁻	ScI _g	StCl(0.3)-ScI _g	StCl(0.3)-ScI _g -SO ₃ ⁻	دما (K)	
۰.۰۳۷	۰.۰۴۲	۰.۰۵۲	۰.۰۳۶	۰.۰۴۳	۰.۰۵۳	۲۹۸	$\Delta S(KJ/mol.K)$
۶.۰۸	۴.۲۳	۹.۵۸	۶.۵۴	۵.۲۶	۹.۸۳		$\Delta H(KJ/mol)$
-۵	-۸.۴۴	-۶	-۴.۳	-۷.۶۱	-۵.۰۷		$\Delta G(KJ/mol)$
۰.۰۳۷	۰.۰۴۲	۰.۰۵۲	۰.۰۳۶	۰.۰۴۳	۰.۰۵۳	۳۲۳	$\Delta S(KJ/mol.K)$
۶.۰۸	۴.۲۳	۹.۵۸	۶.۵۴	۵.۲۶	۹.۸۳		$\Delta H(KJ/mol)$
-۵.۹۳	-۹.۴۹	-۷.۳۱	-۵.۲۱	-۸.۶۹	-۶.۳۲		$\Delta G(KJ/mol)$
۰.۰۳۷	۰.۰۴۲	۰.۰۵۲	۰.۰۳۶	۰.۰۴۳	۰.۰۵۳	۳۴۳	$\Delta S(KJ/mol.K)$
۶.۰۸	۴.۲۳	۹.۵۸	۶.۵۴	۵.۲۶	۹.۸۳		$\Delta H(KJ/mol)$
-۶.۶۸	-۱۰.۳۴	-۸.۳۵	-۵.۹۴	-۹.۵۵	-۷.۳۲		$\Delta G(KJ/mol)$
۰.۰۳۷	۰.۰۴۲	۰.۰۵۲	۰.۰۳۶	۰.۰۴۳	۰.۰۵۳	۳۶۳	$\Delta S(KJ/mol.K)$
۶.۰۸	۴.۲۳	۹.۵۸	۶.۵۴	۵.۲۶	۹.۸۳		$\Delta H(KJ/mol)$
-۷.۴۲	-۱۱.۱۹	-۹.۴	-۶.۶۷	-۱۰.۴۱	-۸.۳۲		$\Delta G(KJ/mol)$

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش رفتار جذب نمونه‌های اسکروگلوکان اصلاح‌شده از طریق پیوندزدن همزمان گروه‌های آب‌گریز و گروه‌های یونی روی ساختار آن مورد ارزیابی قرار گرفت. رفتار جذب نمونه‌ها روی سطح سنگ کربناتی، افزایش جذب نمونه‌های اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه اصلاح‌نشده در هر دو محلول آبی و نمکی را نشان داد. این رفتار می‌تواند مربوط به توانایی زنجیرهای کلاف‌مانند نمونه‌های اصلاح‌شده در مقایسه با ساختار فترگونه سه‌گانه نمونه اولیه اسکروگلوکان در تماس با سطح جامد باشد. با افزایش آب‌گریزی، میزان جذب افزایش یافت. به علاوه، جذب نمونه یونی-آب‌گریز به دلیل حضور گروه‌های یونی و دافعه الکتروستاتیک کمتر از نمونه‌های آب‌گریز بود. همچنین، در نمونه‌های اصلاح‌شده علاوه بر جذب تک‌لایه، جذب چندلایه نیز اتفاق می‌افتد. در محلول نمکی به دلیل اثر خروج نمک و کاهش دافعه الکتروستاتیک، مقدار جذب همه نمونه‌ها افزایش یافت. همچنین، افزایش دما به دلیل ایجاد تجمع بین‌مولکولی، در محلول‌های آبی و نمکی میزان جذب را افزایش داد. با افزایش غلظت اولیه پلیمر، مقدار جذب

افزایش یافت. افزایش غلظت سنگ مخزن، در هر دو محلول آبی و نمکی باعث کاهش مقدار جذب شد. همچنین، با گذشت زمان مقدار جذب به تعادل رسید. بررسی اثر عوامل مختلف بر فرایند جذب نشان داد که برای نمونه‌های اولیه و آب‌گریز، مدل لانگمویر تطابق بهتری با نتایج تجربی داشت (در مقایسه با دو مدل فرندلیش و تمکین) هرچند که به دلیل نیروهای دافعه الکتروستاتیک ایجاد شده توسط بارهای الکتریکی، توصیف رفتار جذب نمونه اصلاح‌شده یونی آب‌گریز با استفاده از مدل لانگمویر مشکل است. بررسی سینتیک جذب نمونه‌ها نشان داد که دو مدل شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای تطابق قابل قبولی برای توصیف نتایج تجربی داشتند. در نهایت مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که رفتار جذب نمونه‌های اولیه و آب‌گریز روی سطح سنگ کربناتی خودبه‌خودی، گرماگیر و تحت تأثیر پدیده‌های آنتروپیک است. نتایج به دست آمده، جذب بهتر نمونه‌های اسکروگلوکان اصلاح‌شده بر روی سنگ مخازن کربناتی با هدف به کارگیری در تولید نفت را نشان می‌دهد. با این وجود تعیین ساختار بهینه این نمونه‌ها نیازمند انجام آزمون‌های تکمیلی (مانند آزمون‌های محیط متخلخل) است.

مراجع

- 1- Abdollahi M., Varamesh A., Nasiri A., Improvement in the Performance of Potato Starch Used in the Water-based Drilling Fluid via its Chemical Modification by Grafting Copolymerization, *Poly. Sci. Tech.*, 22, 251-260, 2009.
- 2- Bera A., Kumar T., Ojha K., Mandal A., Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies, *App. Sur. Sci.*, 284, 87-99, 2013.
- 3- Sodeifian G., Daroughegi R., Aalaie J., Study of Adsorptive Behavior of Sulfonated Polyacrylamide onto Carbonate Rock Particles to Enhance Oil Recovery, *Kor. J. Chem. Eng.*, 32, 2484-2491, 2015.
- 4- Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyedh U.A., Hussein I.A., Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems, *Poly. Reviews*, 55, 491-530, 2015.
- 5- Simon S., Picton D.L., Muller G., Adsorption of Cellulose Derivatives onto Montmorillonite: a SEC-MALLS Study of Molar Masses Influence, *Coll. Sur. A: Phys. Eng. Aspects*, 203, 77-86, 2002.
- 6- Argillier J.F., Audibert A., Lecourtier J., Moan M., Rousseau L., Solution and Adsorption Properties of Hydrophobically Associating Water-soluble Polyacrylamides, *Coll. Sur. A: Phys. Eng. Aspects*, 113, 247-257, 1996.
- 7- Liu G., Feng Q., Ou L., Lu Y., Zhang G., Adsorption of Polysaccharide onto Talc, *Minerals Eng.*, 19, 147-153, 2006.
- 8- Hollander A.F., Somasundaran P., Gryte C.C., Adsorption Characteristics of Polyacrylamide and Sulfonate-containing Polyacrylamide Copolymers on Sodium Kaolinite, *J. App. Poly. Sci.*, 26, 2123-2138, 1981.
- 9- Volpert E., Selb J., Candau F., Green N., Argillier J.F., Audibert A., Adsorption of Hydrophobically Associating Polyacrylamides on Clay, *Langmuir*, 14, 1870-1879, 1998.
- 10- Tekin N.N., Demirbas O.Z., Alkan M., Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Kaolinite, *Microp. Mesop. Mat.*, 85, 340-350, 2005.
- 11- Chen Y., Liu S., Wang G., A Kinetic Investigation of Cationic Starch Adsorption and Flocculation in Kaolin Suspension, *Chem. Eng. J.*, 133, 325-333, 2007.
- 12- Rouhi S., Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption of Polymer Chains on CNTs, BNNTs and GaNNTs, *Fibers and Poly.*, 17, 333-342, 2016.
- 13- Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Adsorption and Thermodynamic Properties of the Alumina-Polyacrylic acid Solution System, *J. Coll. Int. Sci.*, 334, 146-152, 2009.
- 14- Bakhshi M., Ozeiri M., Sharif A., Aalaie J., Effect of Hydrophobic Modification on the Structure and Rheology of Aqueous and Brine Solutions of Scleroglucan Polymer, *Kor. J. Chem. Eng.*, 34, 903-933, 2017.
- 15- Bera A., Kumar T., Ojha K., Mandal A., Adsorption of Surfactants on Sand Surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies, *App. Sur. Sci.*, 284, 87-99, 2013.
- 16- Varshosaz J., Hassanzadeh F., Sadeghi H., Firozian F., Mirian M., Effect of Molecular Weight and Molar Ratio of Dextran on Self-assembly of Dextran Stearate Polymeric Micelles as Nanocarriers for Etoposide, *J. Nanomaterials*, 2012, Article ID 265657, 2012.
- 17- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement, *App. Geochem.*, 22, 249-275, 2007.
- 18- Ahmadi M.A., Shadizadeh S.R., Adsorption of Novel Nonionic Surfactant and Particles Mixture in Carbonates: Enhanced Oil Recovery Implication, *Energy & Fuels*, 26, 4655-4663, 2012.
- 19- Zendehboudi S., Ahmadi M.A., Rajabzadeh A.R., Mahinpey N., Chatzis I., Experimental Study on Adsorption of a New Surfactant onto Carbonate Reservoir Samples—Application to EOR, *The Can. J. Chem. Eng.*, 91, 1439-1449, 2013.
- 20- Starkey P.T., Davis H.T., Tirrell M.V., Argillier J.F., Audibert A., Lecourtier J., Associative Polymers in Aqueous Media, *ACS Symposium Series*, 765, 239-253, 2000.
- 21- Wyatt N.B., Gunther C.M., Liberatore M.W., Increasing Viscosity in Entangled Polyelectrolyte Solutions by the Addition of Salt, *Polymer*, 52, 2437-2444, 2011.
- 22- Alquraishi A.A., Alsewaleim F.D., Xanthan and Guar

Polymer Solutions for Water shut off in High Salinity Reservoirs, Carbohydrate Poly., 88, 859-863, 2012.

۲۳- عذیری مزده، شریف علیرضا، اعلائی جمال، "ارزیابی

رفتار جذب پلی ساکارید اسکروگلوکان آب‌گریز شده بر سطح ذرات کربناتی در محلول‌های الکترولیتی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، آذر ماه ۱۳۹۴.