

# بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی کمپلکس سطحی جهت ازدیاد برداشت نفت به وسیله تزریق آب مهندسی شده

فاضل زارع خفری<sup>۱</sup>، فاطمه خاموشی ابرقویی<sup>۲\*</sup> و مهدی نظری صارم<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۲- گروه مهندسی نفت، معدن و مواد، دانشکده عمران و منابع زمین، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

## چکیده

ازدیاد برداشت از مخازن هیدروکربنی باعث کاهش ریسک‌های سرمایه‌گذاری در پروژه‌های توسعه میادین هیدروکربنی می‌شود. با توجه به عدم قطعیت در مسایل زمین‌شناختی در زمان تهیه مدل‌های دینامیک و استاتیک میادین و هزینه بالای اجرایی کردن این پروژه‌ها، می‌توان با آنالیز آزمایشگاهی و تعمیم نتایج آنها و در نهایت مدل‌سازی و طراحی مخزن، این مشکل را برطرف کرد. تزریق آب مهندسی شده باعث بهبود بازیافت نفت می‌شود ولی مکانیزم اثر آن کاملاً مشخص نیست. براساس تحقیقات انجام شده یکی از مکانیزم‌های موثر آب مهندسی شده، تغییر بار الکتریکی سطح نفت و در نتیجه تغییر ترشوندگی است. در این مطالعه اثر بار الکتریکی بر رفتار ترشوندگی سنگ کربناته که موجب ازدیاد برداشت می‌شود، بررسی گردید. مدل‌های کمپلکس سطحی موجود برای مدل سنگ کلسیتی خالص و ترکیب یونی مورد استفاده در این کار، باز سازی شدند. پس از بررسی مدل‌ها از دو دیدگاه پتانسیل الکتریکی و جذب سطحی، بهترین مدل برای پیش‌بینی پتانسیل زتا در نظر گرفته شد. براساس زوایای تماس به دست آمده، آب دریای ۴۰ بار رقیق شده نسبت به آب دریای غلیظ شده، ۳۰/۷۹٪ آب‌دوستی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این نتایج نشان داد آب دریای ۴۰ بار رقیق شده منجر به کاهش پتانسیل زتا کلسیت خالص /شورآب از ۲/۹- به ۵/۴ mV- و کاهش پتانسیل زتا نفت خام/شورآب از ۶/۲- به ۱۸/۳ mV- شد. براساس این نتایج با کاهش میزان شوری آب، بار الکتریکی این دو سطح منفی‌تر می‌شود و در نتیجه نیروی دافعه و ضخامت فیلم آبی بین این دو میان رویه افزایش می‌یابد. این تغییرات باعث می‌شود آب دوستی سنگ بیشتر شده و نفت تمایل بیشتری جهت جدا شدن از سنگ مخزن را داشته باشد و در نهایت منجر به ازدیاد برداشت می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** تکنیک ازدیاد برداشت، آب کم‌شور، پتانسیل الکتریکی سطحی، پتانسیل الکتریکی زتا، زاویه تماس

## مقدمه

در سنگی که از نفت اشباع شده است) شود و میزان نفت موجود در سنگ به‌زیر مقدار اشباع نفت باقی‌مانده شود، فرآیند ازدیاد برداشت نفت نامیده می‌شود.

هر فرآیند یا روشی که باعث کاهش حجم نفت

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5036.3249)  
Fa.khamoushi@iaushiraz.ac.ir

زیر  $100^{\circ}\text{C}$  است [۸ و ۹]. مکانیزم‌های برهم‌کنش سنگ/سیال، سیال/سیال نیز نقش مهمی در بازدهی فرآیند تزریق آب کم‌شور دارد. این برهم‌کنش‌ها به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم منجر به تغییر ترشوندگی به‌حالت مطلوب می‌شوند. یوسف و همکاران در آزمایش‌هایی، تزریق مغزه کربناته در شرایط مخزنی را مورد بررسی قرار دادند. تغییر ترشوندگی به‌سمت آب‌دوستی با اندازه‌گیری زاویه تماس و مشاهده کاهش مداوم افت فشار در مغزه‌های کامپوزیتی در هنگام سیلاب‌زنی آب کم‌شور تأیید شد. آن‌ها گزارش کردند در مرحله سوم تولید سیلاب‌زنی، آب دریای دو مرتبه رقیق شده (۷ الی ۸/۵٪)، ده مرتبه رقیق شده (۹ الی ۱۰٪) و ۲۰ مرتبه رقیق شده (۱ الی ۱/۶٪)، باعث افزایش برداشت بیشتری نسبت به مرحله دوم تولید داشته است [۱۵]. در مطالعه‌ای ماهانی و همکاران نشان دادند که پتانسیل زتای همه انواع ذرات کربناته، وابسته به شرایط شوری و عدد اسیدیته آب تزریقی است [۱۷]. فتیحی و همکاران، بازیابی نفت از آب شور معمولی با آب شور بدون NaCl، در مخزن سنگ آهکی را مورد مقایسه قرار دادند. میزان بازیابی در آب عاری از NaCl، ۴۷٪ گزارش شد در حالی که برای آب معمولی این مقدار ۳۷٪ بود. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که بازیابی آب کم شور عاری از NaCl به‌دلیل تأثیر لایه دوگانه بسیار بیشتر می‌باشد. همچنین با افزایش ۴ برابری میزان سولفات، میزان بازیابی به ۶۲٪ خواهد رسید [۱۹]. تزریق آب کم شور فرآیندی اقتصادی است که به امکانات سطحی اضافی کمی نیاز دارد و در عین حال روشی زیست‌محیطی است که منجر به کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی نیز می‌شود؛ لذا هدف از این تحقیق، تحلیل نتایج به‌دست آمده زاویه تماس، پتانسیل زتا، نفت خام/شورآب و سنگ/شورآب و همچنین تأثیر ترکیبات یونی در ازدیاد برداشت میدان نفتی شادگان است.

هدف از روش‌های ازدیاد برداشت غلبه بر نیروهایی است که مانع از جریان نفت درون مخزن، به‌سمت دهانه چاه می‌شوند. بعد از فرآیند سیلاب‌زنی در مخازن نفت سبک، نیروهای موئینگی باعث بی‌حرکت شدن نفت در مخزن می‌شوند. در مخازن نفت سنگین، به‌علت گرانشی بالا نفت‌ها بی‌حرکت یا تقریباً بی‌حرکت هستند. سیلاب‌زنی به‌عنوان یک روش معمول جهت افزایش بازیافت از مخازن نفتی است که به‌طور گسترده استفاده می‌گردد [۱]. سیلاب‌زنی اصلاح‌شده فرآیندی است که در آن برای افزایش میزان برداشت نفت، قدرت یونی (سیلاب زنی آب کم‌شور) و یا ترکیب یونی (سیلاب‌زنی آب هوشمند) آب تزریقی، تنظیم می‌شود [۲]. تعادل شیمیایی بین سنگ، هیدروکربن و آب موجود در مخزن، طی میلیون‌ها سال برقرار شده است. این تعادل، تعیین‌کننده نحوه توزیع سیالات مخزن می‌باشد. تغییر ترشوندگی از طریق تزریق آب کم‌شور (FWSL) باعث تغییر توزیع‌پذیری سیالات، تغییر تراوایی نسبی و فشار موئینگی و در نهایت نحوه تولید سیالات مخزن می‌شود [۲]. میزان افزایش تولید در فرآیند سیلاب‌زنی آب کم‌شور به پارامترهای متعددی از جمله خواص نفت و سنگ مخزن، خواص و ترکیب یون‌های موجود در آب تزریقی و آب همزاد مخزن، الگوی چاه و ... بستگی دارد. پیچیدگی روابط تعادلی بین اجزاء و کانی‌های سنگ، نفت و ترکیب آب همزاد موجود و همچنین روابط بین تمام این عناصر موجب پیچیدگی شناسایی مکانیزم سیلاب‌زنی آب کم شور می‌شود. شرایط گوناگونی که تحت عملیات سیلاب‌زنی آب کم شور برقرار می‌شود نشان از وجود مکانیزم‌های گوناگون دارد [۳]. شرایط لازم برای تأثیرگذاری تزریق آب کم شور شامل محیط متخلخل (ماسه‌سنگ حاوی رس)، نفت (دارای عناصر قطبی اسید و باز)، آب همزاد (حاوی کاتیون‌های کلسیم و منیزیم)، آب کم‌شور تزریقی (شوری باید بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm) و دمای مخزن

و مدل‌های کمپلکس سطحی موجود برای مدل سنگ کلسیتی خالص و ترکیب یونی مورد استفاده برای اولین بار در این کار بازسازی شدند.

## مواد

### شورآب

شورآب‌های مختلفی از آب دریای خلیج فارس با سطوح مختلف از شوری در این تحقیق استفاده شدند. ترکیب آب دریا (SW) در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱ ترکیب شورآب خلیج فارس

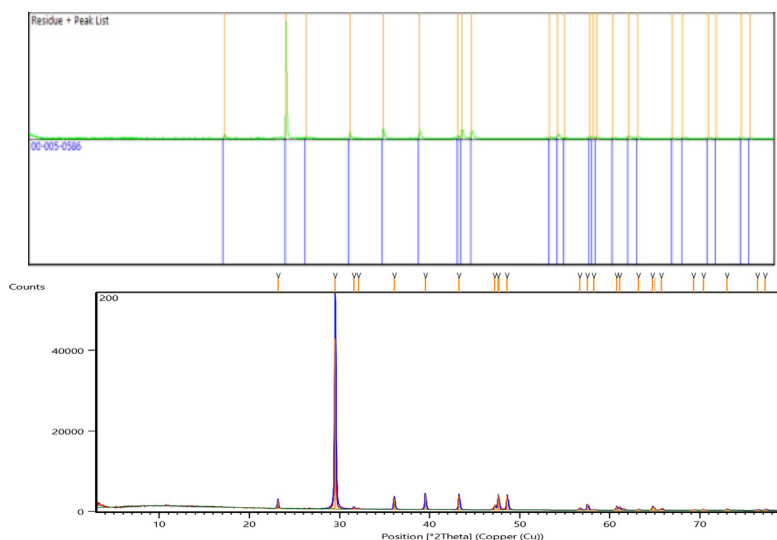
نمک	آب دریای خلیج فارس (g/L)
NaCl	۲۸/۴۰
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	۱/۸۳
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۱۳/۷۳
KCl	۰/۸۰
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۴/۴۹
NaHCO <sub>3</sub>	۰/۱۰

برای تهیه آب با این مشخصات، مقدار دقیق نمک ذکر شده در جدول ۱ در آب مقطر حل شد و سپس با فیلتر کردن آن توسط کاغذ فیلتر ۲۴ μm، آب شور مورد نظر بعد از یک شب آماده شد. آب دریای رقیق شده نیز با اضافه کردن مقدار معینی از آب مقطر به محلول اصلی (آب دریا) به دست آمد. سنگ

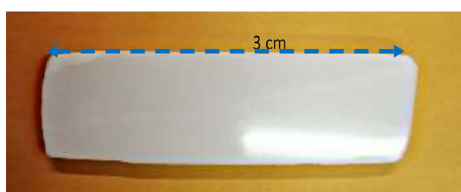
شکل ۱ خروجی دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به سنگ کلسیت را نشان می‌دهد. این شکل بیان می‌کند که همه قله‌های XRD مربوط به پودر کلسیت با قله‌های کلسیت خالص در مرجع تطابق دارد. به عبارت دیگر، پودر کلسیت از خلوص بالایی برخوردار است. سطح مقطع نازک از سنگ کلسیت خالص در شکل ۲ نشان داده شده است.

### نفت خام

نمونه نفت خام یکی از میادین جنوب غرب ایران (میدان نفتی شادگان) در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱ طیف XRD سنگ کلسیم کربنات



شکل ۲ تصویر سطح مقطع کلسیت خالص

## روش اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا با استفاده از SZ-100z dynamic light scattering and (HORIBA, Ltd) particle size distribution analyzer برای بررسی بار الکتریکی سطح سنگ و نفت در تماس با شورآب، (برای دو شورآب، آب دریا و آب دریای ۴۰ بار رقیق شده) اندازه‌گیری شد. برای تهیه سوسپانسیون کلسیت/شورآب روش پیشنهاد شده توسط ماهانی و همکاران به صورت تجربی اصلاح شد [۱۴].

## نتایج آزمایشگاهی

مجموعه‌ای از آزمایش‌های زاویه تماس در سطوح مختلف شوری از آب دریای ۱۰ بار رقیق شده تا آب دریای ۲ بار غلیظ شده برحسب زمان انجام گرفت. در شکل ۳، زاویه تماس آب دریای ۱۰ بار رقیق شده/نفت خام/سنگ کلسیت خالص با گذشت زمان نشان داده شده است. که به مدت ۲۴ h تحت نظر بود و به تعادل رسید. براساس این آزمایش، با گذشت زمان، ترشوندگی از حالت آب دوست به حالت خنثی میل پیدا می‌کند. همین روند در حضور شورآب‌های دیگر نیز مشاهده شد.

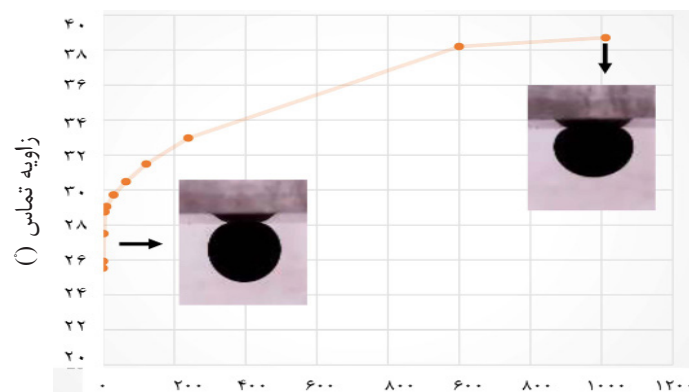
در مرحله اول، نفت خام با استفاده از کاغذ صافی ۴۲  $\mu\text{m}$  در دمای اتاق فیلتر شد. سپس، محتوای SARA<sup>۱</sup> و عدد اسیدی کل نمونه نفت خام به ترتیب طبق فرآیندهای استاندارد ASTM D2007-98 و ASTM-D664 اندازه‌گیری شد [۶]. خواص نمونه نفت خام در جدول ۲ ارائه شده است.

## روش اندازه‌گیری زاویه تماس

در این مطالعه از روش قطره سیسیل (دستگاه قطره آویزان) برای تعیین زاویه تماس سیستم سنگ کلسیتی خالص/نفت خام/شورآب استفاده شد. یک مقطع نازک صیقلی از سنگ خالص کلسیتی که به مدت ۱ h داخل تولوئن غوطه‌ور بوده است، خارج شده و برای شستشوی تولوئن از سطح آن به ترتیب از استون، اتانول و آب مقطر استفاده شد. پس از آن برای تشکیل فیلم مایع، برروی مقطع نازک به مدت ۳۰ min در شورآب مورد نظر قرار می‌گیرد و قطره نفت از طریق سوزن زیر سطح سنگ رها می‌شود. پس از چسبیدن قطره نفت زیر سطح سنگ کلسیتی، بازتابی از قطره روی سطح زیرین سنگ تشکیل می‌شود که به دقت اندازه‌گیری زاویه تماس کمک می‌کند.

جدول ۲ خواص نفت خام

عدد اسیدی کل (mg KOH/g oil)	تست SARA برحسب درصد وزنی				چگالی نفت خام در دمای ۳۰ °C (g/mL)	ویسکوزیته نفت خام در دمای ۳۰ °C (mPa.s)
	آسفالتین	رزین	آروماتیک	اشباع		
۰/۵	۱/۱۵	۹/۵۶	۲۵/۹۳	۶۳/۳۶	۰/۸۳	۸



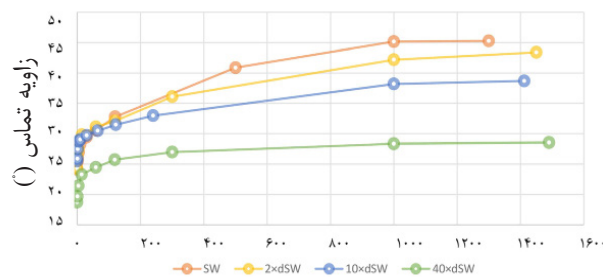
شکل ۳ زاویه تماس آب دریای ده بار رقیق شده سنگ کلسیت خالص

می‌رود فشار موینگی در شوری‌های بالا مقادیر کم‌تری داشته باشد. نتایج زاویه تماس نشان می‌دهد در سنگ‌هایی که دارای ترشوندگی اولیه آب‌دوست هستند برهم‌کنش‌های سیال-سیال و سنگ-سیال در جهت بهبود بازیافت نفت با یکدیگر هم‌سو هستند. ضخامت فیلم آبی بین میان‌رویه آب/سنگ و نفت/آب که تحت تأثیر بارهای الکتریکی این دو میان‌رویه می‌باشد، درجه تغییر ترشوندگی را کنترل می‌کند. شکل ۶، پتانسیل زتا نفت خام/شورآب را برای دو شوری آب دریا و آب دریای ۴۰ بار رقیق شده نشان می‌دهد. این شکل بیان می‌کند با کاهش شوری از آب دریا به آب دریای ۴۰ بار رقیق شده، سطح نفت خام منفی‌تر می‌شود. پتانسیل زتا سنگ/شورآب نیز برای آب دریا و آب ۴۰ بار رقیق شده دریا اندازه‌گیری شد (شکل ۷).

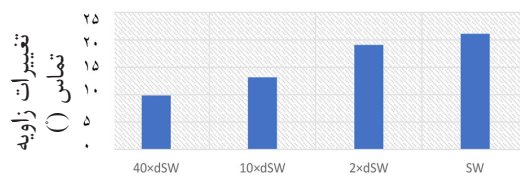
در شکل ۴، زاویه تماس (CA) سیستم نفت خام/شورآب/کلسیت خالص برای شوری‌های متفاوت نشان داده شده است. تفاوت زاویه تماس بین حالت اولیه و تعادلی به‌عنوان معیاری برای تحلیل نتایج بازیافت نفت قرار گرفت.

$$CA_{\text{variation}} = CA_{\text{equilibrium}} - CA_{\text{initia}+1} \quad (1)$$

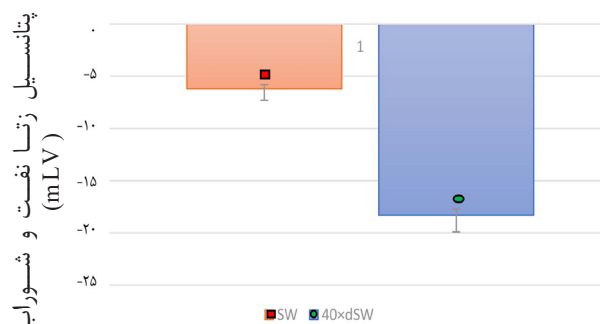
در شکل ۵، تغییرات زاویه تماس برای شوری‌های متفاوت (آب دریای ۴۰ بار رقیق شده (40dsw)، ۱۰ بار رقیق شده (10dsw) و ۲ بار رقیق شده (2dsw)) نشان داده شده است. این شکل بیان می‌کند که افزایش شوری، منجر به تغییر ترشوندگی از حالت آب‌دوست به حالت خنثی می‌شود. آب دریای غلیظ شده دارای بیشترین تغییرات زاویه تماس (۹/۲۸) و آب دریای ۴۰ بار رقیق شده دارای کمترین تغییرات زاویه تماس (۹/۸) در ۲۴ h می‌باشد. بنابراین انتظار



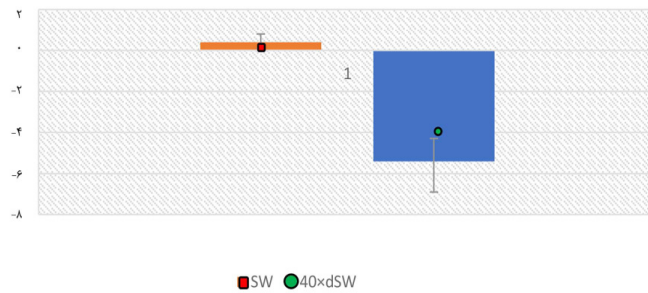
شکل ۴ زاویه تماس دینامیک نفت خام/شورآب/کلسیت خالص



شکل ۵ تغییرات زاویه تماس پس از ۲۴ h در شوری‌های مختلف



شکل ۶ پتانسیل زتا نفت خام/شورآب برای شوری‌های مختلف



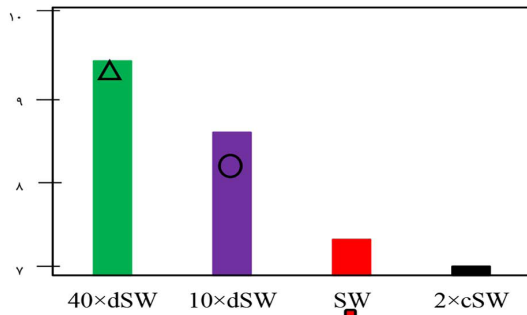
شکل ۷ پتانسیل زتا سنگ/شورآب برای شوری های مختلف

کمک می کند. شماتیکی که بیانگر تأثیر شوری بر بار الکتریکی سطح نفت خام و سنگ در تماس با شورآب می باشد در شکل ۹ به نمایش گذاشته شده است. براساس نتایج، کاهش شوری منجر به منفی تر شدن با الکتریکی سطح نفت خام و سنگ می شود. تغییر در بار الکتریکی این سطوح سبب ایجاد نیروی دافعه بین میان رویه های کلسیت/شورآب و شورآب/نفت خام می شود. بنابراین با کاهش شوری، فیلم آبی ضخیم تر می شود و ترشوندگی سنگ به سمت آب دوستی بیشتر سوق پیدا می کند.

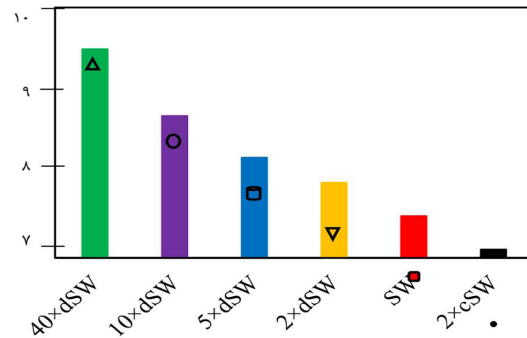
### بررسی تأثیر کاهش شوری بر پتانسیل سطحی و زتای کلسیت/شورآب در مدل های مختلف

با توجه به اینکه سیستم سنگ/شورآب مورد استفاده در این مطالعه، کلسیت خالص می باشد و برای کلسیت خالص در هر مدل، ثابت تعادل متفاوت می باشد؛ بنابراین تأثیر درجه رقیق شدگی بر پتانسیل سطحی و زتای کلسیت شورآب برای هر مدل مورد بررسی قرار گرفت. جهت تهیه آب دریای ۲ بار رقیق شده، میزان هر یون را در ۰/۵ ضرب می کنیم و آب مقطر همان آب دریا با ضریب صفر است. همچنین، برای غلیظ کردن آب دریای دو بار غلیظ شده، میزان هر یون را در عدد ۲ ضرب می کنیم. این ضریب را درجه رقیق شدگی می نامیم. آنالیزهای صورت گرفته در این کار بین ضریب رقیق شدگی صفر و ۲ انجام گرفت.

نتایج نشان می دهد که کاهش شوری از آب دریا به آب ۴۰ بار رقیق شده دریا، منجر به کاهش پتانسیل زتای کلسیت خالص از  $-2/9$  به  $5/4$  mLV می شود. علت پایین آمدن پتانسیل زتا سنگ/شورآب با پایین آمدن شوری را می توان در تغییرات pH سیستم جستجو کرد. pH مخلوط پودر کلسیت و شورآب های مختلف در شکل ۸ الف) نشان داده شده است. نتایج بیان می کند که با کاهش شوری، pH افزایش پیدا می کند که این امر در اثر انحلال میکروسکوپی کلسیت در آب رخ می دهد. افزایش pH موجب کاهش یون های کلسیم و افزایش آنیون های کربناته محلول در آب می شود. به عبارت دیگر به علت در دسترس بودن و فراوانی آنیون های کربناته، جذب آن ها به سایت های هیدراته سطح کلسیت بیشتر می شود. از این رو، سطح سنگ منفی تر می شود که با داده های پتانسیل زتا نیز همخوانی دارد. شکل ۸ ب)، pH سیال خروجی در پایان هر آزمایش سیلاب زنی را نشان می دهد. شباهت بسیار بالای میان شکل ۸ الف و ب) نشان می دهد که تأثیر انحلال اجزای نفت در شورآب، بر pH ناچیز می باشد. کاهش شوری از آب دریا به آب دریای ۴۰ بار رقیق شده، پتانسیل زتای نفت خام/شورآب را به میزان بیشتری نسبت به پتانسیل زتای سنگ/شورآب کاهش می دهد که نشانگر تأثیر ویژه آب کم شور بر میزان افزایش برداشت نفت خام در سیستم تحت بررسی این مطالعه است. مقایسه نتایج پتانسیل زتا سنگ/شورآب و نفت خام/شورآب به درک بهتر تأثیر آب کم شور بر ترشوندگی سنگ

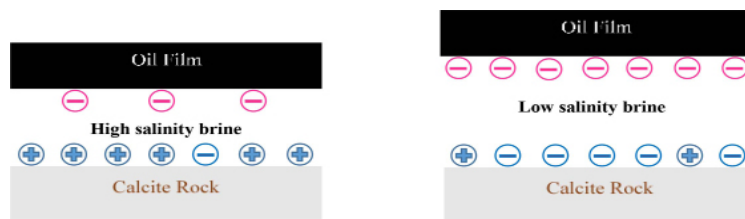


(ب)



(الف)

شکل ۸ الف) pH مخلوط پودر کلسیت و شورآب‌های مختلف و ب) pH سیال خروجی در پایان آزمایش‌های سیلاب‌زنی



⊖ Net negative charge   ⊕ Ca<sup>2+</sup>   ⊖ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

شکل ۹ تأثیر شوری بر بار الکتریکی سطح سنگ و نفت خام [۶]

با توجه به فاصله صفحه برشی از سطح سنگ (nm) ۰/۳، فاصله صفحه برشی از سطح سنگ کمترین تفاوت را میان پتانسیل زتا و پتانسیل سطح ایجاد خواهد کرد. با این حال، همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود روند تغییرات پتانسیل زتا کلسیت/آب با پتانسیل سطحی کلسیت متفاوت است. بر مبنای شکل ۱۰، کاهش شوری ابتدا منجر به افزایش پتانسیل زتا می‌شود تا زمانی که به مقدار حداکثری ۶/۵ در ضریب رقیق شدگی ۰/۴ می‌رسد که معادل آب دریای ۲/۵ بار رقیق شده است. کاهش شوری بیشتر منجر به کاهش پتانسیل زتا خواهد شد. تغییرات مشاهده شده در شوری بالا، در خلاف جهت تغییرات پتانسیل سطحی می‌باشد. علت این پدیده را می‌توان به طول دبای نسبت داد.  $\kappa$  معکوس طول دبای است که شاخصه‌ای از لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد و به صورت رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

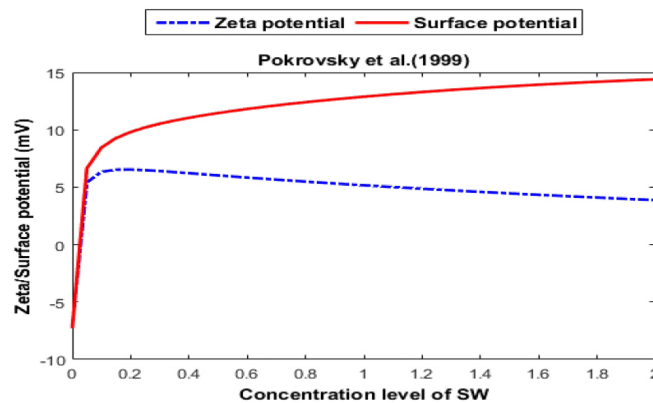
$$\kappa^{-1} = (\epsilon_0 \epsilon_r K_B T / 10000 e^2 N_A \sum_{i=1}^n Z_i I_i)^{0.5} \quad (2)$$

### مدل پکروفسکی و همکاران

ثوابت تعادلی مطالعه پکروفسکی و همکاران برای پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد (جدول ۳). کاهش شوری آب دریای ۲ بار غلیظ شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر)، سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۱۴/۴ به ۷/۳ mV شده است.

جدول ۳ ترکیب یونی آب دریا

آب دریا (mmol/L)	یون
۵۵۰/۱۱	Na <sup>+</sup>
۱۰/۷۳۱	K <sup>+</sup>
۱۲/۴۴۸	Ca <sup>2+</sup>
۶۷/۵۳۶	Mg <sup>2+</sup>
۶۵۹/۳۶۹	Cl <sup>-</sup>
۳۱/۶۱۱	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۱/۱۹	HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>



شکل ۱۰ پتانسیل سطح و زتای با ثوابت تعادلی پکروفسکی و همکاران [۱۱]

سطح کلسیت دارد به گونه‌ای که با کاهش شوری، پتانسیل زتا به صورت پیوسته کاهش می‌یابد (شکل ۱۱). با توجه به شکل ۱۱، هیرث و همکاران پیش‌بینی کردند که در شوری‌های خیلی پایین (کمتر از ضریب رقیق شدگی ۰/۰۱)، کاهش شوری منجر به افزایش پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب می‌شود. اخیراً، رفتار غیریکنواخت زاویه تماس با شوری توسط فیروزآبادی و همکاران (شکل ۱۲) و ماهانی و همکاران گزارش شده است [۱۷] و [۱۸]. رفتار زاویه تماس می‌تواند توسط نیروهای الکترواستاتیکی کنترل شود. براساس تئوری DLVO، وجود مقدار حداقلی، همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، می‌تواند حاکی از مقدار حداقلی در زاویه تماس باشد.

#### مدل بردی و تاین

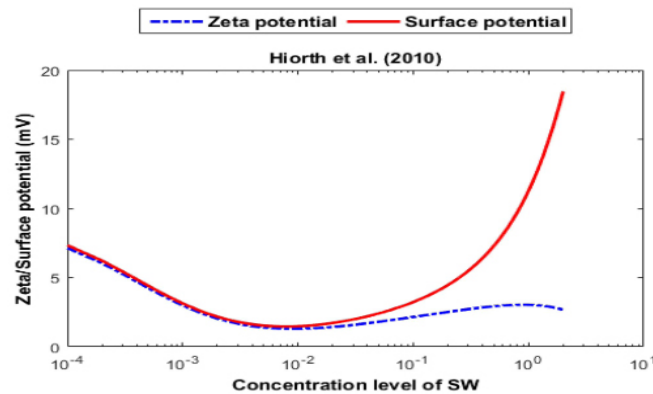
ثوابت تعادلی مطالعه‌ی بردی و تاین برای پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب، در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد. شکل ۱۳ نشان می‌دهد که کاهش شوری از آب دریای ۲ بار غلیظ شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر)، سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۵/۴ به ۶/۲ mV شده است. بازه تغییرات پتانسیل زتا در این مطالعه کمتر از مطالعه پکروفسکی و همکاران است. با این حال، بر خلاف مطالعه پکروفسکی و همکاران، تغییرات در بازه وسیعی از شوری به صورت یکنواخت و خطی است. همچنین، برخلاف مطالعه پکروفسکی و همکاران، پتانسیل زتا روند مشابهی با پتانسیل

که در آن  $\epsilon_0$  ضریب گذردهی خلاء،  $\epsilon_r$  ثابت دی الکتریک آب،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق،  $I$  قدرت یونی،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $e$  بار پروتون است. در شوری‌های بالا، میزان معکوس طول دبای کم‌تر است. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، پتانسیل الکتریکی در شوری‌های بالا نسبت به شوری‌های پایین در فاصله‌ی کمتری از سطح به صفر می‌رسد. بنابراین، در شوری‌های بالا، با افزایش شوری، اثر کاهش مقدار معکوس طول دبای بر اثر افزایش پتانسیل الکتریکی سطح غلبه می‌کند. در نتیجه، رفتار پتانسیل زتا در جهت مخالف تغییرات پتانسیل سطح خواهد بود.

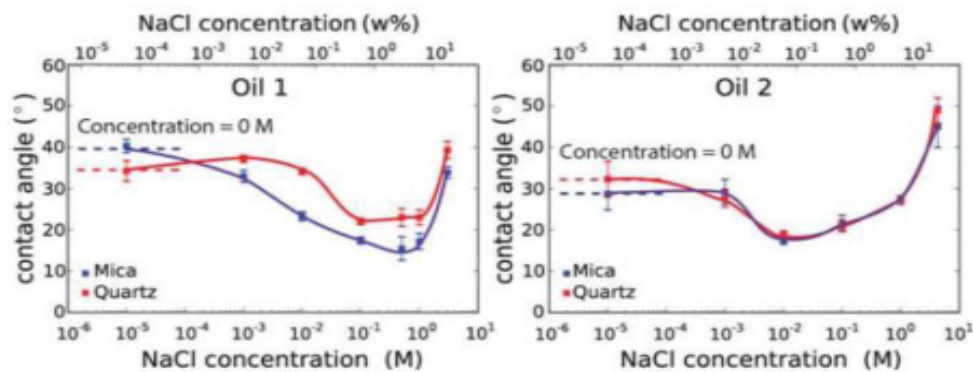
#### مدل ولترز و همکاران

ثوابت تعادلی مطالعه ولترز و همکاران برای پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد. که نشان می‌دهد کاهش شوری از آب دریای ۲ بار رقیق شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر) سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۵/۴ به ۶/۲ mV شده است. بازه تغییرات پتانسیل زتا در این مطالعه کمتر از مطالعه پکروفسکی و همکاران است. با این حال، بر خلاف مطالعه پکروفسکی و همکاران، تغییرات در بازه وسیعی از شوری به صورت یکنواخت و خطی است. همچنین، برخلاف مطالعه پکروفسکی و همکاران، پتانسیل زتا روند مشابهی با پتانسیل

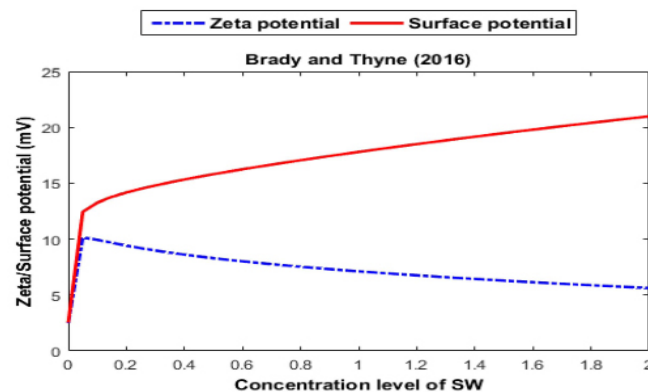




شکل ۱۱ پتانسیل سطح و زتای با ثوابت تعادلی هیرت و همکاران [۱۳]



شکل ۱۲ زاویه تماس نفت ۱ و ۲ روی میکا و کوارتز برحسب غلظت سدیم کلراید [۱۵]



شکل ۱۳ پتانسیل سطح و زتای با ثوابت تعادلی بردی و تاین [۱۵]

این پدیده را می‌توان به طول دبای نسبت داد. در شوری‌های بالا، میزان معکوس طول دبای کم‌تر است. همان‌طور که قبلاً نشان داده شد پتانسیل الکتریکی در شوری‌های بالا نسبت به شوری‌های پایین، در فاصله کمتری از سطح به صفر می‌رسد. بنابراین با افزایش شوری در شوری‌های بالا، اثر کاهش مقدار معکوس طول دبای بر اثر افزایش

روند تغییرات پتانسیل زتا کلسیت/آب با پتانسیل سطحی کلسیت متفاوت است. بر مبنای شکل ۱۳ کاهش شوری ابتدا منجر به افزایش پتانسیل زتا می‌شود تا زمانی که به مقدار حداکثری می‌رسد. کاهش شوری بیشتر منجر به کاهش پتانسیل زتا خواهد شد. تغییرات مشاهده شده در شوری بالا، در خلاف جهت تغییرات پتانسیل سطح می‌باشد. علت

پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد. **شکل ۱۵** نشان می‌دهد که کاهش شوری از آب دریای ۲ بار غلیظ شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر)، سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۲۷/۴ به ۵ mV شده است. روند مشاهده شده در این کار همانند رفتار مشاهده شده در مطالعه ولترز و همکاران است. همچنین، پتانسیل زتا در این مدل با کاهش شوری از ۷/۳ تا ۴/۹ تغییر کرد.

#### مدل ثنایی و همکاران

ثوابت تعادلی مطالعه ثنایی و همکاران برای پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد. **شکل ۱۵** نشان می‌دهد که کاهش شوری از آب دریای ۲ بار غلیظ شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر)، سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۲۷/۴ به ۵ mV شده است. روند مشاهده شده در این کار همانند رفتار مشاهده شده در مطالعه ولترز و همکاران است. همچنین، پتانسیل زتا در این مدل با کاهش شوری از ۷/۳ تا ۴/۹ تغییر کرد.

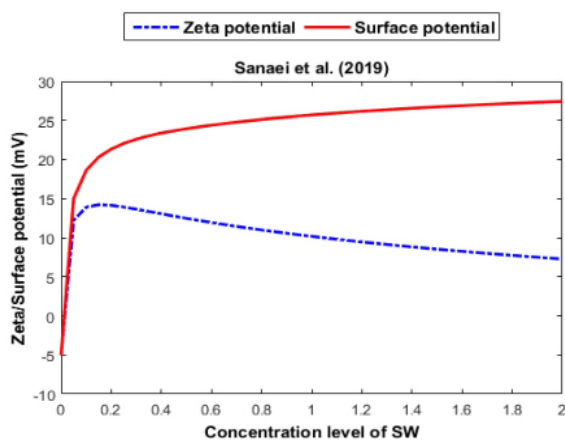
پتانسیل الکتریکی سطح غلبه می‌کند. در نتیجه، رفتار پتانسیل زتا در جهت مخالف تغییرات پتانسیل سطح خواهد بود.

#### مدل ماهانی و همکاران

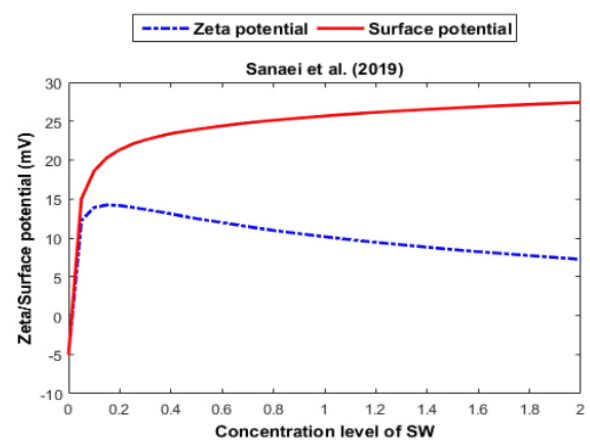
ثوابت تعادلی مطالعه ماهانه و همکاران برای پیش‌بینی پتانسیل سطح و زتای کلسیت/شورآب در سطوح وسیعی از غلظت آب دریا استفاده شد. **شکل ۱۴** نشان می‌دهد که کاهش شوری از آب دریای ۲ بار غلیظ شده (ضریب رقیق شدگی ۲) به سمت آب خالص (ضریب رقیق شدگی صفر)، سبب کاهش پتانسیل سطحی از ۷/۴- به ۵۹/۴ mV شده است. بازه تغییرات پتانسیل سطحی و زتا در این مطالعه، از دیگر مطالعات به صورت معنی داری بیشتر می‌باشد. با این حال مدلی که ماهانی و همکاران ایجاد کرده بودند برخلاف بقیه مدل‌ها قادر به پیش‌بینی رفتار پتانسیل زتا با pH بود. به صورت آزمایشگاهی کاهش pH به صورت کلی موجب کاهش پتانسیل زتا می‌شود. این روند توسط ماهانی و همکاران پیش‌بینی شده است در حالی که دیگر مطالعات قادر به پیش‌بینی این روند نیستند.

#### مدل ثنایی و همکاران

ثوابت تعادلی مطالعه‌ی ثنایی و همکاران برای



**شکل ۱۵** پتانسیل سطح و زتای با ثوابت تعادلی ثنایی و همکاران [۱۶]



**شکل ۱۴** پتانسیل سطح و زتای با ثوابت تعادلی ماهانی و همکاران [۱۴]

## نتیجه گیری

در این مطالعه زاویه تماس، مقادیر pH و پتانسیل زتا در بازه وسیعی از شوری مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه، بررسی تاثیر بار الکتریکی بر رفتار ترشوندگی یک سنگ کربناته است. به منظور ایجاد درک بهتر از فرآیند موثر بر تغییرات بار الکتریکی سنگ، مدل‌های کمپلکس سطحی موجود در تاریخچه برای مدل سنگ کلسیتی خالص و ترکیب یونی مورد استفاده در این تحقیق بازسازی شدند. این مدل‌ها شامل مدل پکروفسکی و همکاران، ولترز و همکاران، هیرث و همکاران، بردی و تاین، ماهانی و همکاران و ثنایی و همکاران بود. پس از بررسی مدل‌ها از دو دیدگاه پتانسیل الکتریکی و جذب سطحی، بهترین مدل برای پیش‌بینی پتانسیل زتای اندازه‌گیری شده در این تحقیق پیشنهاد شد. براساس نتایج به‌دست آمده، زاویه تماس آب دریای ۴۰ بار رقیق شده قدرت بیشتری نسبت به آب دریا برای تغییر ترشوندگی به‌سمت آب‌دوستی دارد. نتایج پتانسیل زتای شورآب/نفت و شورآب/کلسیت نشان داد که بار الکتریکی این دو سطح با کاهش شوری آب دارای بار منفی‌تری می‌شود در نتیجه موجب افزایش نیروی دافعه بین این دو میان‌رویه می‌شود. لذا فیلم آبی بین این دو میان‌رویه ضخیم‌تر شده و ترشوندگی سنگ به‌سمت آب‌دوستی تغییر پیدا می‌کند. بیشتر بودن pH در حضور آب دریای ۴۰ بار رقیق شده نسبت به آب دریا نشان می‌دهد که انحلال میکروسکوپی رخ داده در سطح کلسیت، منجر به آزاد شدن بیشتر آنیون کربنات به‌عنوان یون تعیین‌کننده پتانسیل می‌شود؛ به‌عبارت دیگر، فراوانی آنیون کربناته در

فاز آبی سبب جذب آن روی سایت‌های سطحی کلسیت شده و سطح کلسیت منفی‌تر می‌شود. در همه مدل‌ها، بجز مدل ارائه شده توسط هیرث و همکاران، کاهش شوری منجر به کاهش پتانسیل سطحی می‌شود. در مدل هیرث و همکاران، در بازه آب دریای ۲ بار غلیظ شده تا آب بدون یون، یک مقدار حداقلی شوری وجود داشت. وجود این مینیمم، به یون تعیین‌کننده پتانسیل  $Ca^{2+}$  نسبت داده شد. به گونه‌ای که با کاهش سطح شوری آب دریا، کاهش غلظت کمپلکس  $CO_3Ca^+$  از دیگر کمپلکس‌ها کمتر است. بنابراین، بار مثبت این کمپلکس موجب بالا رفتن بار سطح کلسیت در شوری‌های بسیار پایین می‌شود. قابل ذکر است که در شوری کم به دلیل انحلال کلسیت، یون  $Ca^{2+}$  از طریق انحلال به داخل شورآب وارد می‌شود و نیاز به منبع خارجی نیست.

در همه مدل‌های ارائه شده، جذب یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  موجب افزایش پتانسیل سطحی و جذب یون  $SO_4^{2-}$  موجب کاهش آن می‌شود. این یون‌ها در همه مواقع به‌عنوان یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل عمل می‌کنند. تنها در مدل‌های پکروفسکی و همکاران، ثنایی و همکاران و در مورد آب دریای رقیق شده، یون  $CO_3^{2-}$  می‌تواند به‌عنوان یون تعیین‌کننده پتانسیل، موجب کاهش بار الکتریکی سطح شود. مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی نشان می‌دهد که بجز مدل هیرث و همکارانش، کاهش شوری منجر به کاهش پتانسیل زتا، بار دو سطح منفی‌تر، دافعه بیشتر و در نتیجه لایه ضخیم‌تر و سنگ کلسیتی آب‌دوست‌تر می‌شود که همه این عوامل باعث می‌شود تزریق آب مهندسی شده سبب ازدیاد برداشت گردد.

## مراجع

- [1]. Fettke, C. R. (1938). The Bradford oil field, Pennsylvania and New York. Mineral Resources Report M21, Pennsylvania Geological Survey, Commonwealth of Pennsylvania.
- [2]. Jadhunandan, P. P., & Morrow, N. R. (1995). Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems, SPE Reservoir Engineering, 10(01), 40-46, doi.org/10.2118/22597-PA.

- [3]. Boussour, S., Cissokho, M., Cordier, P., Bertin, H., & Hamon, G. (2009). Oil recovery by low salinity brine injection: Laboratory results on outcrop and reservoir cores, In SPE Annual Technical Conference and Exhibition?, SPE-124277, doi.org/10.2118/124277-MS.
- [4]. Seccombe, J. C., Lager, A., Webb, K., Jerauld, G., & Fueg, E. (2008). Improving waterflood recovery: LoSal™ EOR field evaluation, In SPE Improved Oil Recovery Conference?, SPE-113480, doi.org/10.2118/113480-MS.
- [5]. Lager, A., Webb, K. J., & Black, C. J. J. (2007). Impact of brine chemistry on oil recovery, In IOR 2007-14th European symposium on improved oil recovery, cp-24, European Association of Geoscientists & Engineers, doi.org/10.3997/2214-4609-pdb.24.A24.
- [6]. Mokhtari, R., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2019). Experimental investigation of the influence of fluid-fluid interactions on oil recovery during low salinity water flooding, Journal of Petroleum Science and Engineering, 182, 106194, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106194.
- [7]. Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., & Wersin, P. (1993). A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), 3505-3518, doi.org/10.1016/0016-7037(93)90135-J.
- [8]. Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R., & Wolf, P. U. (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$ , *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(2), 469-475, doi.org/10.1016/0021-9797(76)90057-6.
- [9]. Hochella, M. F. (1990). Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 23(1), 87-132.
- [10]. Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, John Wiley & Sons.
- [11]. Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (1999). Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface, II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution, *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(6), 881-897, doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00013-7.
- [12]. Prédali, J. J., & Cases, J. M. (1973). Zeta potential of magnesian carbonates in inorganic electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 45(3), 449-458, doi.org/10.1016/0021-9797(73)90160-4.
- [13]. Hiorth, A., Cathles, L. M., & Madland, M. V. (2010). The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transport in Porous Media*, 85, 1-21.
- [14]. Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S., & Nasralla, R. (2017). Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: Effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on  $\psi$ -potential and a surface-complexation model, *SPE Journal*, 22(01), 53-68, doi.org/10.2118/181745-PA.
- [15]. Brady, P. V., & Krumhansl, J. L. (2012). A surface complexation model of oil-brine-sandstone interfaces at 100 C: Low salinity waterflooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 171-176, doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.020.
- [16]. Sanaei, A., Tavassoli, S., & Sepehrnoori, K. (2019). Investigation of modified Water chemistry for improved oil recovery: Application of DLVO theory and surface complexation model, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 574, 131-145, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.075.
- [17]. Aslan, S., Fathi Najafabadi, N., & Firoozabadi, A. (2016). Non-monotonicity of the contact angle from NaCl and MgCl<sub>2</sub> concentrations in two petroleum fluids on atomistically smooth surfaces. *Energy & Fuels*, 30(4), 2858-2864, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00175.
- [18]. Karadimitriou, N. K., Mahani, H., Steeb, H., & Niasar, V. (2019). Nonmonotonic effects of salinity on wettability alteration and two-phase flow dynamics in PDMS micromodels. *Water Resources Research*, 55(11), 9826-9837, doi.org/10.1029/2018WR024252.



# Laboratory Investigation and Modeling of the Surface Complex to Increase Oil Recovery by Means of Engineered Water Injection

Fazel Zare Khafri<sup>1</sup>, Fatemeh Khamoushi Abarghouei<sup>\*1</sup>, and Mahdi Nazari Sarem<sup>2</sup>

1. Department of Mechanical Engineering, College of Technical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

2. Faculty of Civil and Earth Resources Engineering, Islamic Azad University, Centre Tehran Branch, Tehran, Iran

Fa.khamoushi@iaushiraz.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5036.3249

Received: February/25/2023

Accepted: July/12/2023

## Introduction

The purpose of the methods of increased extraction is to overcome the forces that prevent the flow of oil inside the reservoir towards the wellhead. After the flooding process in light oil reservoirs, capillary forces immobilize the oil in the reservoir. Fathi et al. compared oil recovery from normal saline water with NaCl-free saline water in the Rambord limestone reservoir. The recovery rate in NaCl-free water was reported to be 47%, while for normal water, this value was 37%. They concluded that the recovery of NaCl-free low-saline water is much higher due to the effect of the double layer. Also, with a 4-fold increase in the amount of sulfate, the recovery rate will reach 62%. Since the amount of increase in production in the process of low salt water flooding depends on several parameters such as the properties of oil and reservoir rock, the composition of ions in the injected water and reservoir water, etc.; On the other hand, injection of low-salt water is an economic process that requires little additional surface facilities, and at the same time, it is an environmental method that leads to the reduction of investment and operational costs. Therefore, the purpose of this research is to analyze the results of contact angle, zeta potential, crude oil/brine and rock/brine as well as the effect of ionic compounds in the increase of Shadgan oil field production and the

existing surface complex models for pure calcite rock model and ionic composition. used for the first time in this work were reconstructed.

## Materials and Methods

### Water Salinity

Different brines from Persian Gulf sea water with different levels of salinity were used in this research. To prepare salty water, the exact amount of salt was dissolved in distilled water, and then by filtering it through 24 micrometer filter paper, the desired salty water was prepared after one night. Diluted sea water was also obtained by adding a certain amount of distilled water to the original solution (sea water).

### Crude Oil

A crude oil sample from one of the fields in southwest Iran (Shadgan oil field) was used in this research. In the first step, crude oil was filtered using 42 µm filter paper at room temperature. Then, SARA content and acid number of the whole crude oil sample were measured according to ASTM D2007-98 and ASTM-D664 standard processes, respectively.

### Contact Angle Measurement Method

In this study, the Cecil drop method (hanging drop

device) was used to determine the contact angle of the pure calcite rock/crude oil/brine system. A polished thin section of pure calcite stone, which was immersed in toluene for one hour, was removed from toluene, and acetone, ethanol, and distilled water were used to wash the toluene from its surface, respectively. After that, in order to form a liquid film on the thin section, it is kept in saline water for 30 minutes and the drop of oil is released under the surface of the stone through a needle. After the oil drop sticks under the surface of the calcite rock, a reflection of the drop is formed on the bottom surface of the rock, which helps to accurately measure the contact angle.

### Zeta Potential Measurement Method

Zeta potential was measured using SZ-100z dynamic light scattering and particle size distribution analyzer (HORIBA, Ltd) to investigate the electric charge of rock and oil surface in contact with brine (for two brines, seawater and seawater diluted 40 times). To prepare the calcite/brine suspension, the method proposed by Mahani et al. in 2017 was experimentally modified.

## Results and Discussion

### Lab Results

A series of contact angle tests were performed at

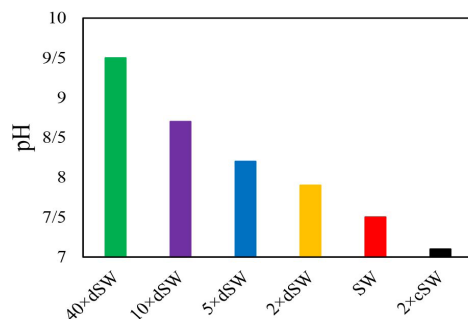


Fig. 9-a PH of different brine samples calcite.

### Conclusions

In this study, contact angle, pH values and zeta potential were investigated in a wide range of salinity. The purpose of this study is to investigate the effect of electric charge on the wetting behavior of a carbonate rock. In order to create a better understanding of the process affecting the changes of the electric charge of the rock, the surface complex models available in history were reconstructed for the pure calcite rock model and the ionic composition used in this work. These models included the model of Pakrovsky et al. [1], Hirth et al. [2], Brady and Thain [3], Mahani et al. [4], and Sanai et al. [5]. After examining the models from the two points of view of electric potential and surface absorption, the best model for predicting the zeta potential measured in this research was proposed. Continued.

different salinity levels from 10 times diluted seawater to 2 times concentrated seawater as a function of time. According to this test, over time, wettability tends to change from hydrophilic to neutral. The same trend was observed in the presence of other brines.

The contact angle results show that in rocks with hydrophilic initial wettability, the fluid-fluid and rock-fluid cohesives are aligned to improve oil recovery. The thickness of the blue film between the water/rock and oil/water interface (which is influenced by the electric charges of these two interfaces) controls the wettability change degree.

Calcite level increases to hydrated sites. Therefore, the stone surface becomes more negative, which is consistent with the data of zeta potential. The pH of the mixture of calcite powder and different brines is shown in Fig. 1-a. Fig. 1-b shows the pH of the outlet fluid at the end of each flooding test. The very high similarity between Fig. 1-a. Fig. 1-b shows that the effect of the dissolution of oil components in brine on pH is negligible. Reducing the salinity from seawater to seawater diluted 40 times reduces the zeta potential of crude oil/brine to a greater extent than the zeta potential of rock/brine, which indicates the special importance of crude oil on the effect of low-salinity water in the system under investigation in this study.

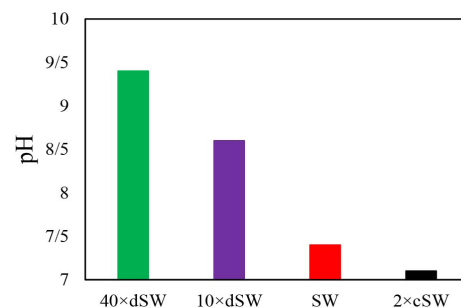


Fig. 9-b pH of the outlet fluid at the end of each of brine

Based on the obtained results, the contact angle of seawater diluted 40 times has more power than seawater to change wettability towards hydrophilicity. The results of zeta potential of saline water/oil and saline water/calcite showed that the electric charge of these two surfaces becomes more negative as the water salinity decreases, thus increasing the repulsive force between these two interfaces. Therefore, the blue film between these two interfaces becomes thicker and the wettability of the stone changes to hydrophilicity. The higher pH in the presence of seawater diluted 40 times compared to seawater shows that the microscopic dissolution occurred on the surface of calcite leads to the release of more carbonate anion as the potential-determining ion; In other words, the abundance of carbonate anion in the aqueous phase causes it to be absorbed on the calcite surface sites and the calcite

surface becomes more negative.

In all models, except for the model presented by Hirth et al., the decrease in salinity leads to a decrease in surface potential. In Hirth et al.'s model, there was a minimum value in the interval from 2 times concentrated seawater to deionized water. The presence of this minimum was attributed to the potential-determining ion  $\text{Ca}^{2+}$ . In such a way that with the decrease of sea water salinity level, the decrease in the concentration of  $\text{CO}_3\text{Ca}^+$  complex is less than other complexes. . Therefore, the positive charge of this complex increases the surface charge of calcite at very low salinities. It should be mentioned that in low salinity due to the dissolution of calcite,  $\text{Ca}^{2+}$  ions enter into the brine through dissolution and no external source is needed.

In all the presented models, the absorption of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions increases the surface potential and the absorption of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions decreases it. These ions act as potential determining ions at all times. Only in the models of Pakrovsky et al., Sanai et al. and in the case of diluted sea water,  $\text{CO}_3^{2-}$  ion can decrease the electric charge of the surface as the ion that determines the potential.

The comparison of laboratory and modeling results shows that, except for the model of Harith and his colleagues, the decrease in salinity leads to a decrease in zeta potential, a more negative surface charge, more repulsion, and as a result, a thicker layer and a more hydrophilic calcite rock, which all these factors cause Engineered water injection can cause increased

harvest.

## References

1. Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (1999). Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution, *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(6), 881-897, doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00013-7.
2. Hirth, A., Cathles, L. M., & Madland, M. V. (2010). The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transport in Porous Media*, 85, 1-21.
3. P. V. Brady and J. L. Krumhansl, "A surface complexation model of oil-brine-sandstone interfaces at 100°C: Low salinity waterflooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 171–176, 2012, doi: 10.1016/j.petrol.2011.12.020.
4. Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S., & Nasralla, R. (2017). Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: Effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on potential and a surface-complexation model, *SPE Journal*, 22(01), 53-68, doi.org/10.2118/181745-PA.
5. Sanaei, A., Tavassoli, S., & Sepehrnoori, K. (2019). Investigation of modified Water chemistry for improved oil recovery: Application of DLVO theory and surface complexation model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 574, 131-145,