



Special Issues on Water-based EOR

The Effect of Salinity and Sand Particles Presence on Asphaltene Instability during Low-salinity Waterflooding

Amirhossein Salari, Hassan Mahani* and Shahab Ayatollahi

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

hmahani@sharif.edu

DOI: 10.22078/pr.2023.5204.3313

Received: July/16/2023

Accepted: December/20/2023

Introduction

The efficiency of waterflooding, as a common oil recovery method, can be improved through low-salinity waterflooding (LSWF), in which the chemistry and salinity of the injected water are manipulated. However, issues like organic precipitation and deposition have been reported in the literature when brine salinity is reduced. Organic damage occurs due to the instability of polar oil compounds such as asphaltenes, affecting interfacial tension and emulsion stability [1-8]. Asphaltenes also deposit on reservoir rocks; altering wettability, reducing permeability and injectivity. Asphaltene and emulsion stability can be influenced by the presence of solid particles at the oil and brine interface and has been rarely studied. Therefore, in this paper, the simultaneous effect of brine salinity and sand particles presence on instability stability was investigated. UV spectrophotometry technique or 'indirect method' was used to quantitatively analyze asphaltene instability, alongside measurements of interfacial tension, and zeta-potential of dispersed sand particles in brine. Three sets of experiments were performed to examine the impact of brine properties, rock dissolution, and suspended sand particles presence on asphaltene stability.

Materials and Methods

The study investigated the impact of salinity on asphaltene stability using five types of synthetic brines: formation water, seawater, and diluted seawater by factors of 2 and 10, and distilled water. Dead crude oil

from Koupal oil field, prone to asphaltene deposition, was utilized. Asphaltenes were extracted using pentane and toluene, then measured. Pulverized sandstone was used to produce rock particles. Furthermore, interfacial tension between brine and bulk oil was measured before and after contact with different brines. In this regard, three types of experiments were conducted involving oil and three brine types: brine without rock particles, brine aged with rock particles (and filtered), and brine containing suspended rock particles present (unfiltered). Methods included measuring zeta-potential, UV/Vis spectrophotometry, and centrifugation to analyze asphaltene stability and deposition. Emulsions were prepared and tested for asphaltene onset points. Experiments with rock dissolution involved equilibrating (or aging) sand particles with brine, while those with rock particles present analyzed asphaltene stability after emulsion preparation. Solid deposits analysis involved washing with pentane, deionized water, and toluene to dissolve the asphaltene adsorbed on sand particles.

Results and Discussion

Fig. 1 compares the changes in UV absorption after contact of oil with different brines. Higher asphaltene content leads to greater UV absorption. Results indicate that the UV absorption depends on the normal pentane volume percentage (as asphaltene destabilizing agent) and brine type.

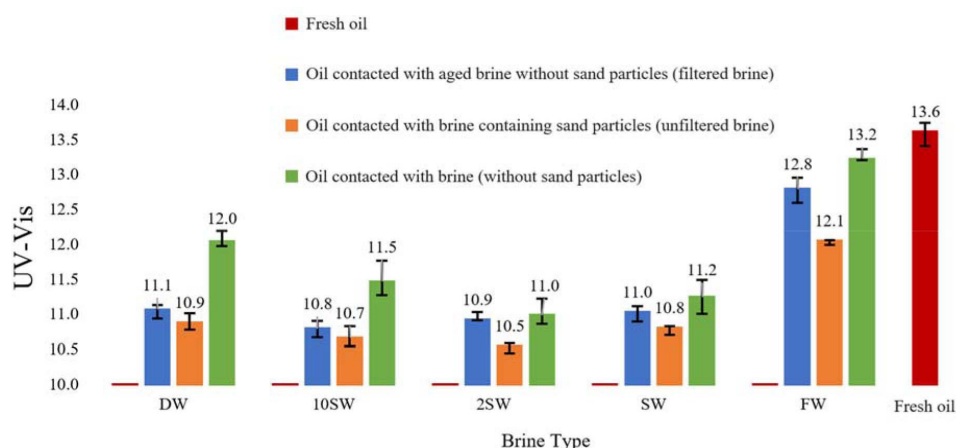


Fig. 1 Change of UV-Vis absorbance of bulk oil upon contact with different aqueous phases, with or without sand particles

Asphaltene stability decreases at higher pentane concentration, with the onset of deposition occurring around 30% pentane volume. Below 30% pentane volume, absorption remains constant. Oil-brine contact reduces absorption, indicating further asphaltene transfer from bulk oil to the interface after emulsification. Asphaltene stability varies with brine salinity: A higher asphaltene stability is observed at higher salinity. The addition of rock affects asphaltene stability, with more asphaltene removed from oil and adsorbed at the oil/water interface or adsorbed on rock surface. The zeta-potential of rock particles becomes more positive with increasing salinity, affecting asphaltene adsorption. In low-salinity water, there is no significant difference between the results with aged brine without particles (filtered brine) and brine containing rock particles. Final IFT (i.e. after brine-oil contact) is higher than the initial IFT due to asphaltene removal, with sand particles presence further reducing the IFT compared to that without sand particles.

Conclusions

This study aimed to investigate how the presence of rock, and brine salinity affect asphaltene stability in emulsified systems. Three scenarios were considered: brine without sand particles, aged brine with sand particles (filtered), and brine containing sand particles (unfiltered). Different crude oil samples and aqueous phases were used, including distilled water, diluted seawater, seawater, and high salinity formation water. A novel experimental procedure based on UV absorption was utilized in this research. Based on the findings of this study, the following conclusions can be made:

In absence of sand particles, the oil phase showed lower asphaltene content after contact with brine than the fresh crude oil, resulting in reduced UV absorption and higher IFT values. Higher asphaltene content led to increased UV absorption and decreased final IFT values.

In experiments in presence of sand particles, either

filtered or unfiltered, we found that rock dissolution increases pH, leading to increased asphaltene adsorption on the interface, reducing UV absorption of bulk oil and IFT. Moreover, presence of suspended sand particles facilitated more asphaltene separation from the bulk oil due to additional adsorption surfaces. Furthermore, this effect was more pronounced under high salinity conditions, where asphaltene molecules can bind to sand particle. In addition, at lower salinities, more asphaltene molecules were accumulated at the oil/brine interface.

These findings contribute to understanding the impact of rock on asphaltene instability during low-salinity water flooding, particularly in carbonate reservoirs with sand layers. They also provide insights for predicting organic damage and advancing simulation efforts in such environments.

References

1. Tavakkoli, M., Grimes, M. R., Liu, X., Garcia, C. K., Correa, S. C., Cox, Q. J., & Vargas, F. M. (2015). Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation. *Energy & Fuels*, 29(5), 2890-2900, doi: 10.1021/EF502188U.
2. Shojaati, F., Mousavi, S. H., Riazi, M., Torabi, F., & Osat, M. (2017). Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48): 14362-14368, doi: 10.1021/ACS.IECR.7B03331.
3. Farhadi, H., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2021). The effect of brine salinity and oil components on dynamic IFT behavior of oil-brine during low salinity water flooding: Diffusion coefficient, EDL establishment time, and IFT reduction rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107862, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107862.
4. Lashkarbolooki, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart

- water/rock system, *Energy & fuels*, 28(11): 6820-6829, doi: 10.1021/EF5015692.
5. Joonaki, E., Youzband, A. H., Burgass, R., & Tohidi, B. (2017). Effect of water chemistry on asphaltene stabilised water in oil emulsions-A new search for low salinity water injection mechanism. In 79th EAGE Conference and Exhibition , 2017(1): 1-5), European Association of Geoscientists & Engineers, doi: 10.3997/2214-4609.201701297/CITE/REFWORKS.
 6. Taherian, Z., Dehaghani, A. S., Ayatollahi, S., & Kharrat, R. (2022). The mechanistic investigation on the effect of the crude oil/brine interaction on the interface properties: A study on asphaltene structure, *Journal of molecular liquids*, 360, 119495, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119495.
 7. Kordestany, A., Hassanzadeh, H., & Abedi, J. (2019). An experimental approach to investigating permeability reduction caused by solvent-induced asphaltene deposition in porous media, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1): 361-371, doi: 10.1002/CJCE.23238.
 8. Mahani, H. & Thyne G. (2023). Chapter 2 - Low-salinity (enhanced) waterflooding in carbonate reservoirs, Editor(s): Qiwei Wang, In *Oil and Gas Chemistry Management Series, Recovery Improvement*, Gulf Professional Publishing, (3): 39-107, ISBN 9780128233634, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823363-4.00007-8>.

ویژه نامه ازدیاد برداشت نفت با استفاده از روش های پایه آبی

اثر شوری آب و حضور ذرات ماسه بر ناپایداری آسفالتین در روش ازدیاد برداشت نفت با آب کم شور

امیرحسین سالاری، حسن ماهانی* و سید شهاب الدین آیت اللهی

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۲۹

چکیده

تزریق آب کم شور یا مهندسی شده به عنوان یکی از روش های ازدیاد برداشت نفت از میادین کربناته ایران و جهان مورد توجه می باشد. در کنار مزایای متعدد آن، ارزیابی ریسک های جانبی مانند آسیب سازند در اثر احتمال ناپایداری و رسوب آسفالتین نیز حائز اهمیت است. تاکنون پژوهش های انجام شده در این خصوص، منحصرأ معطوف به بررسی تعامل نفت-آب بوده و تأثیر حضور سنگ به عنوان یکی از پارامترهای مهم بررسی نشده است. بنابراین در این پژوهش برای نزدیک تر کردن تست های آزمایشگاهی به شرایط مخزن، با ایجاد تماس بین آب/نفت/ماسه سنگ و اندازه گیری میزان جذب اشعه ماورای بنفش توسط نفت جدا شده از امولسیون ها، میزان رسوب آسفالتین در حضور آب های شور مختلف اندازه گیری شد. برای اولین بار دستورالعمل انجام این گونه آزمایش ها به روش "غیرمستقیم" توسعه داده شد. نتایج این آزمایش ها نشان می دهد که میزان رسوب آسفالتین رفتاری غیر یکنوا با شوری دارد و در شوری های پایین افزایش داشته و در شوری های بالا، کاهش می یابد. نتایج همچنین نشان می دهد که در حضور آب دریای دو بار رقیق شده رسوب آسفالتین بیشتری در مقایسه با سایر آب ها ایجاد می شود. با اضافه شدن ماسه سنگ به سیستم به دلیل ایجاد سطح فیزیکی جدید برای نشست آسفالتین و اثر نیروهای الکترواستاتیکی میزان رسوب آسفالتین افزایش می یابد. با بررسی ماسه سنگ های جدا شده از امولسیون مشاهده می شود که با افزایش شوری آب میزان رسوب آسفالتین بر روی ماسه سنگ نیز افزایش یافته و آب شور سازند باعث ایجاد بیشترین میزان رسوب بر روی ماسه سنگ (بیشتر از $1/4 \mu g$ بر گرم سنگ) می شود. نتایج این آزمایش ها به درک نقش حضور ماسه سنگ در ناپایداری آسفالتین در تزریق آب کم شور در میادین نفتی می انجامد و امکان تعیین دقیق تر میزان چالش رسوب آسفالتین در شرایط واقعی تری را به دست می دهد.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، ذرات ماسه سنگ، ازدیاد برداشت نفت، تزریق آب کم شور، طیفسنجی اشعه ماوراءبنفش

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی hmahani@sharif.edu

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2023.5204.3313)

مقدمه

سیلاب‌زنی روشی پرکاربرد برای بهبود بازیافت نفت است. مطالعات آزمایشگاهی و میدانی مختلف نشان داده‌اند که تغییر نوع و محتوای یون‌ها در آب تزریقی که به‌عنوان تزریق آب با شوری کم (LSWF)^۱ شناخته می‌شود، می‌تواند منجر به بازیافت بیشتر نفت شود. باوجود این مزیت، در این فرآیند مشکلاتی ازجمله آسیب سازند ناشی از تشکیل امولسیون آب در نفت و رسوب‌های معدنی و آلی ناخواسته ناشی از تغییر تعادل شیمیایی به‌علت برهم‌کنش آب تزریقی با آب سازند و یا سنگ مخزن نیز گزارش شده است [۱-۳]. دلیل آسیب‌های آلی وجود ترکیبات قطبی نظیر آسفالتین، رزین و نفتنیک اسیدها در فاز نفت و تجمع آن‌ها در سطح تماس آب و نفت به‌عنوان مواد فعال سطحی می‌باشد. تجمع این ترکیبات در سطح تماس آب و نفت منجر به تشکیل یک لایه نازک از مولکول‌ها می‌شود که در نتیجه آن خصوصیتی نظیر IFT، پایداری آسفالتین، پایداری امولسیون و اندازه قطرات آب پخش شده در فاز نفت را دست‌خوش تغییر می‌کند [۲-۷]. پایداری آسفالتین ارتباط مستقیمی با تعداد سطوح جذب موجود دارد. ذرات آسفالتین به‌عنوان سورفکتانت‌های طبیعی در فاز نفتی دارای بخش‌های قطبی هستند. بنابراین، در طول فرآیند سیلاب‌زنی، آن‌ها بیشتر به سطح مشترک نفت/آب جذب می‌شوند و یک فیلم سفت‌وسخت تشکیل می‌دهند که از ادغام قطرات آب جلوگیری می‌کند. این فرآیند می‌تواند منجر به تشکیل امولسیون پایدار، ناپایداری آسفالتین و رسوب‌گذاری شود [۸-۱۷]. علاوه‌براین، ذرات آسفالتین می‌توانند برروی سطح سنگ مخزن رسوب کنند و حالت آبدوست بودن سنگ مخزن را به نفت دوست تغییر دهند و باعث مسدود شدن منافذ و کاهش تزریق و بهره‌وری شوند [۱۸-۲۲]. علاوه‌بر وجود اجزای قطبی مانند آسفالتین در سطح مشترک نفت/آب [۱۹-۲۳]، پایداری امولسیون به‌شدت به حضور ذرات جامد

در سطح مشترک نفت و آب‌نمک نیز بستگی دارد [۲۴-۲۷]. پایداری امولسیون (یعنی امولسیون‌ها توسط ذرات جامد در سطح مشترک نفت و آب‌نمک تثبیت می‌شوند) به‌شدت به ترشوندگی ذرات و نوع امولسیون (امولسیون آب در نفت (w/o) یا نفت در آب (o/w)) بستگی دارد [۲۸-۳۰].

برای داشتن یک طراحی موفق سیلاب‌زنی، نقش آسفالتین‌ها (به‌عنوان مؤثرترین جزء قطبی در فاز نفت) در تعامل بین فازهای آب و نفت باید به‌خوبی درک شود. ترانیواسان و همکاران آب موجود در نمونه‌های امولسیون نفت را به کمک سانتریفیوژ جدا کرده و مواد رسوب‌شده را آنالیز کردند و نشان دادند که بالاتر از نقطه شروع رسوب آسفالتین، حضور آب تأثیر بسیار کمی بر پایداری آسفالتین دارد [۳۱]. وانگ و همکاران اثر آب مقطر (DW) و آب‌نمک بر پایداری آسفالتین دو نمونه نفت را بررسی کردند و نشان دادند که DW در تماس با نمونه نفت منجر به افزایش پایداری آسفالتین نسبت به آب‌نمک می‌شود و رسوب آسفالتین با آب‌نمک مصنوعی افزایش می‌یابد [۳۲]. توکلی و همکاران پایداری آسفالتین در یک سیستم امولسیون شده را با اندازه‌گیری طیف‌سنجی اسپکتروفوتومتر نفت قبل و بعد از تماس با آب‌نمک بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از روش به‌اصطلاح "غیرمستقیم" نشان دادند که مقدار بیشتری از آسفالتین در یک سیستم امولسیون شده رسوب می‌کند. آن‌ها همچنین نشان دادند که در شوری بالا، آسفالتین پایدارتر است [۳۳ و ۳۴]. شجاعی و همکاران نیز از "روش غیرمستقیم" برای بررسی اثر نوع نمک بر پایداری آسفالتین استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که آسفالتین در شوری بالا پایدارتر از شوری کم تا متوسط است. براساس این مطالعه کاتیون‌های دو ظرفیتی در مقایسه با کاتیون‌های تک‌ظرفیتی بر تجمع آسفالتین مؤثرتر هستند [۱۴].

میدان الکتریکی پاسخ دهند [۱۵ و ۴۲]. از سوی دیگر، محققان مختلف دیگر نشان داده‌اند که بار سطحی سنگ در طی فرآیند سیلاب‌زنی تغییر می‌کند [۴۱، ۴۳-۴۸]. بنابراین، انتظار می‌رود که برهم‌کنش‌هایی وابسته به شوری بین مولکول‌های سنگ و آسفالتین وجود داشته باشد. علاوه بر این، برخی از نتایج تجربی نشان می‌دهند که تولید امولسیون می‌تواند عملکرد سیلاب‌زنی را با افزایش راندمان تولید بهبود بخشد. بنابراین در صنعت نفت سورفکتانت‌های شیمیایی به‌طور گسترده‌ای برای تشکیل و تثبیت امولسیون استفاده می‌شود [۴۹].

باین‌حال، خطرات زیست‌محیطی مربوط به استفاده از سورفکتانت‌ها، باعث استفاده از امولسیون‌های پیکرینگ^۱ است که توسط نانوذرات جامد طبیعی تثبیت شده‌اند [۲۹]. اخیراً از کانی‌های رسی برای تهیه امولسیون پیکرینگ استفاده شده است [۵۰-۵۲]. تامبه و شارما بیان کردند که پایداری امولسیون پیکرینگ زمانی افزایش می‌یابد که ذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تری به امولسیون اضافه شوند [۵۳].

پوگمابو و همکاران از کائولینیت لایه‌ای و ساختار الیافی هالوژیت برای تهیه امولسیون پیکرینگ نفت در آب استفاده کرد و نشان داد که امولسیون در هنگام استفاده از هالوژیت فیبر لوله‌ای پایدارتر است [۵۴]. کای و همکاران از نانولوله کائولینیت برای تثبیت امولسیون‌های پیکرینگ استفاده کرد و نشان داد که جذب نانولوله کائولینیت در سطح مشترک آب/نفت منجر به کاهش IFT و افزایش پایداری امولسیون می‌شود [۵۵]. براساس اطلاعات نویسندگان برای اولین بار در این مطالعه، اثر هم‌زمان شوری آب و حضور ماسه‌سنگ بر پایداری آسفالتین در یک سیستم امولسیون شده نفت-آب بررسی شده است. در این راستا، یک روش تجربی غیرمستقیم برای در نظر گرفتن حضور واقعی سنگ در این روش آزمایشگاهی توسعه داده شد.

روشا و همکاران نشان دادند که کاهش شوری منجر به افزایش پایداری امولسیون و کاهش IFT می‌شود. آن‌ها همچنین گزارش دادند که جرم آسفالتین در فصل مشترک به غلظت آسفالتین در فاز نفتی بستگی دارد [۳۵]. دمیر و همکاران از روش میکروسکوپی برای بررسی پایداری آسفالتین برای پنج نمونه امولسیون آب/نفت در حضور NaCl و CaCl_2 استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که تجمع آسفالتین با غلظت نمک افزایش می‌یابد و اثر CaCl_2 بیشتر از NaCl است [۳۶]. عامری و همکاران IFT بین نفت و آب نمک در شوری‌های مختلف را برای ارزیابی رسوب آسفالتین در شرایط مخزن اندازه‌گیری کردند. آن‌ها گزارش کردند که در شوری‌های کم، رسوب آسفالتین با افزایش شوری کاهش می‌یابد و پس از رسیدن به حداقل مقدار در یک شوری خاص، روند معکوس می‌شود [۳۷]. مختاری و آیت‌اللهی نشان دادند که در سیستم‌های امولسیون شده آب/نفت، رقابت بین ذرات آسفالتین و ذرات نفتیک اسید برای جذب به سطح مشترک به شدت به شوری آب نمک بستگی دارد [۳۸]. جونکی و همکاران نشان دادند که تجمع‌های آسفالتین بیشتر در شوری بالاتر رخ می‌دهد [۳۹]. در اکثر تحقیقات منتشرشده در مورد پایداری امولسیون و آسفالتین، فاز آبی با نفت خام یا نفت مدل در تماس بوده و سپس پایداری امولسیون و آسفالتین با اندازه‌گیری خواص حجمی فازهای نفتی و آبی و خواص سطحی بررسی شده‌اند. در این مطالعات از اثر حضور آن در آب بر روی رسوب آسفالتین چشم‌پوشی شده است. در مطالعه حاضر از سنگ برای نزدیک‌تر شدن شرایط آزمایش به شرایط مخزن و بررسی اثر سنگ در کنار شوری بر روی رسوب آسفالتین استفاده شده است. توجه به این نکته مهم است که ذرات سنگ و مولکول‌های آسفالتین دارای برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی هستند که می‌تواند منجر به جذب آسفالتین بر روی سطح سنگ شود [۴۰ و ۴۱]. این ویژگی قطبی باعث می‌شود که ذرات آسفالتین به

۱. امولسیون‌های پیکرینگ امولسیون‌هایی هستند که از قرار گرفتن ذرات جامد در سطح تماس دو سیال ایجاد می‌شوند.

نمک‌های مختلف برای تمام فازهای آبی در جدول ۱ ارائه شده است.

نمونه نفت خام

در انجام آزمایش‌ها از نمونه نفت خام مرده میدان نفتی کوپال استفاده شد. این مخزن نفتی حاوی آسفالتین نسبتاً ناپایدار است و با مشکلات جدی رسوب آسفالتین در چاه و خطوط جریان مواجه است. جدول ۲ خواص نفت خام مورد استفاده را در شرایط محیطی نشان می‌دهد. قبل از استفاده در آزمایش‌ها، نفت خام به‌طور هم‌زمان تخلیه و فیلتر شد و سپس سانتریفیوژ شد تا هرگونه گاز محلول، ذرات جامد و محتوای آب حذف شود. به‌منظور جداسازی آسفالتین از نفت، نفت و نرمال پنتان با نسبت حجمی ۱:۲۰ مخلوط شده و به‌مدت ۲۴ h استراحت داده شد. در مرحله بعد، مخلوط از کاغذ صافی ($\mu\text{m } 0.45$)، کاغذ دایره‌ای ساخت گروه (MicroLab Scientific) عبور داده شدند. رسوب فیلتر شده ابتدا با نرمال پنتان برای حذف هرگونه ناخالصی و سپس با تولوئن حرارت داده شد تا آسفالتین رسوب شده حل شود. درنهایت، تولوئن تبخیر شد و رسوب برای تعیین کسر آسفالتین وزن شد.

نمونه سنگ

در این پژوهش از ماسه‌سنگ با خلوص ۹۹٪ برای ایجاد بستری مشابه با مخازن استفاده گردید. همچنین برای یکسان بودن اندازه ذرات سنگ در تمامی آزمایش‌ها از الک‌های با مش‌بندی ۱۰۰ الی ۲۰۰ استفاده شد.

برای بررسی کمی پایداری آسفالتین، از طیف‌سنجی اسپکتروفتومتر برای فاز نفت (قبل و بعد از تماس با فاز آبی) استفاده شد. علاوه‌براین و برای صحت سنجی بیشتر، اندازه‌گیری IFT، حلالیت سنگ و اندازه‌گیری‌های پتانسیل زتا برای ذرات ماسه برای ارزیابی خواص سطحی آب/نفت و نفت/سنگ انجام گردید. درنهایت و برای بررسی پارامترهای مذکور بر پایداری آسفالتین سه نوع آزمایش مختلف انجام شد. در نوع اول از این آزمایش‌ها، تأثیر خواص آب‌نمک مانند شوری برروی پایداری آسفالتین مورد بررسی قرار گرفت. نوع دوم آزمایش‌ها به تأثیر انحلال سنگ بر پایداری آسفالتین اختصاص داشت و در نوع سوم اثر ذرات ماسه معلق در فاز آبی برروی این پدیده مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

آب‌نمک‌های مختلف

برای بررسی اثر شوری بر پایداری آسفالتین، پنج نوع آب‌نمک مصنوعی (یعنی آب سازند (FW)، آب دریا (SW)، آب دریا ۲ برابر رقیق‌شده (۲DSW)، آب دریا ۱۰ برابر رقیق‌شده (۱۰DSW) و آب مقطر (DW)) استفاده شد. آب سازندی (FW) و آب دریا (SW) با افزودن مقدار موردنظر نمک به آب مقطر و استفاده از همزن مغناطیسی (آلفا D-۵۰۰ ساخت شرکت شیمی بیو) تهیه شد. شش نمک مختلف، همه با میزان خلوص آزمایشگاهی بیش از ۹۹٪ از شرکت دکتر مجللی خریداری شد. غلظت

جدول ۱ غلظت نمک برای فازهای آب متفاوت مورد استفاده در ساخت امولسیون

نوع نمک	NaCl	KCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4	NaHCO_3	شوری کل (ppm)	pH آب‌نمک	pH بعد از تعادل با ماسه
DW	-	-	-	-	-	-	۰	۶/۴	۱۰/۲
۱۰ DSW	۲/۵۵۸	۰/۱۱۲	۰/۱۷۶	۱/۱۹۹	۰/۶۸۲	۰/۰۳۴	۴۷۶۱	۶/۹	۸/۱
۲ DSW	۱۲/۷۸۸	۰/۵۵۹	۰/۸۸۲	۵/۹۹۷	۴/۴۰۹	۰/۱۶۸	۲۳۸۰۴	۷/۹۵	۸/۱
SW	۲۵/۵۷۶	۱/۱۱۸	۱/۷۶۴	۱۱/۹۹۵	۶/۸۱۸	۰/۳۳۶	۴۷۶۰۷	۷/۹۶	۷/۸
FW	۱۵۴/۰۳۱	۱/۱۹۳	۲۴/۱۱۰	۸/۹۳۳	۰/۴۲۶	۰/۶۷۲	۱۸۹۳۶۵	۶/۷	۶/۹

جدول ۲ خصوصیات نفت خام مورد استفاده در این پژوهش

عدد اسیدی کل (mg KOH/g oil)	۰/۱۱	رزین (%wt)	۷/۵
چگالی در ۲۵ °C (g/cm ³)	۰/۸۴	آروماتیک (%wt)	۲۰/۵
ویسکوزیته در ۲۵ °C (cp)	۷/۵	اشباع (%wt)	۷۰/۵
آسفالتین (%wt)	۱/۵		

ماسه با نمونه‌های مختلف آب‌نمک (با نسبت g/cc ۱/۰) مخلوط شده و به مدت ۲۴ h هم‌زده و به تعادل رسیدند. سپس مخلوط سنگ/آب‌نمک از کاغذ صافی (۱۲۵ μm)، کاغذ دایره‌ای ساخته شده توسط گروه Chmlab) به همراه توری فلزی با مش‌بندی ۴۰۰ که روی یکدیگر قرار می‌گرفتند (به منظور جلوگیری از پاره شدن کاغذ صافی و جلوگیری از عبور ذرات سنگ)، عبور داده شد و از فاز آبی فیلترشده برای اندازه‌گیری IFT بین آب و فاز نفت استفاده شد. IFT حداقل دو بار و تمام اندازه‌گیری‌ها در شرایط محیطی انجام شد.

اندازه‌گیری پتانسیل زتا

در این پژوهش از روش ارائه شده توسط سراجی و همکاران [۴۰] و ماهانی و همکاران [۴۵ و ۴۶] برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا دانه‌های ماسه‌سنگ معلق در نمونه‌های مختلف آب‌نمک استفاده گردید. به همین دلیل ۱۰ g پودر ماسه با مش‌بندی ۱۰۰ تا ۲۰۰ (بین ۷۵ μm تا ۱۵۰ μm) به ۲۵ cc آب‌نمک اضافه و به مدت ۳۰ min هم‌زده شد و سپس به مدت ۱ h برای رسیدن به تعادل استراحت داده شد. برای انجام اندازه‌گیری پتانسیل زتا از روش الکتروفورز از دستگاه Zetasizer Nano ساخت شرکت Malvern استفاده شد.

اندازه‌گیری میزان جذب

در این مطالعه از طیف‌سنج (PG instruments Ltd) T80+ UV/Vis برای اندازه‌گیری میزان جذب فاز نفت (قبل و بعد از تماس با آب) در طول موج ۸۰۰ nm استفاده شد. به عنوان نمونه مرجع از اندازه‌گیری میزان جذب سلول خالی (حاوی هوا) استفاده شد.

و ذرات با اندازه مش ۱۰۰ الی ۲۰۰ در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

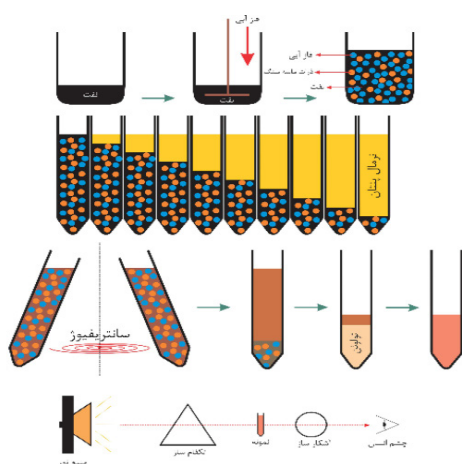
دیگر مواد مورد استفاده

در این مطالعه از نرمال پنتان آزمایشگاهی (n-C₅) با خلوص بیش از ۹۹٪ و تولوئن با خلوص بیش از ۹۹٪ عرضه شده توسط شرکت شیمی بیو برای رقیق‌سازی مایع رویی پس از مرحله سانتریفیوژ استفاده شد.

اندازه‌گیری کشش بین سطحی

با توجه به اهمیت خصوصیت کشش بین سطحی در پدیده تشکیل امولسیون و ناپایداری آسفالتین، در مراحل مختلفی از این مطالعه میزان IFT آب‌نمک و نفت از روش قطره آویزان اندازه‌گیری گردید. همان‌طور که قبلاً گفته شد، سه نوع آزمایش طراحی شد. در نوع اول (یعنی عدم وجود سنگ)؛ IFT اولیه بین نفت خام (بدون تماس با فاز آبی) و آب‌نمک اندازه‌گیری شد. سپس IFT نهایی پس از امولسیون سازی با استفاده از فاز نفت جدا شده با تکنیک سانتریفیوژ (یعنی با تماس نفت با آب‌نمک) اندازه‌گیری شد. از آنجایی که محتوای آسفالتین در فاز نفت به شدت بر IFT تأثیر می‌گذارد، کاهش آسفالتین در نفت به دلیل جذب در سطح مشترک آب/نفت یا سطح ماسه‌سنگ به تغییر IFT منجر خواهد شد. به عبارت دیگر در صورت تفاوت IFT اولیه و نهایی می‌توان نتیجه گرفت که تغییراتی از لحاظ میزان آسفالتین موجود در مرز تماس بین دو سیال اتفاق افتاده است. یک روش یکسان برای اندازه‌گیری IFT اولیه و نهایی در تمام آزمایش‌ها دنبال شد. اما در صورت وجود سنگ در نوع دوم و سوم آزمایش‌ها، ذرات

می‌شوند. [۵۷ و ۵۸] و مخلوط به دو قسمت تقسیم می‌شود: قسمت بالایی (روباره) که نفت، و قسمت پایین که فاز آبی است. درنهایت برای اندازه‌گیری آسفالتین معلق در مایع رویی (نفت)، ۳ cc نفت با ۴ cc تولوئن برای طیف‌سنجی با اشعه ماوراءبنفش رقیق شد. رقیق‌سازی ضروری است زیرا فاز نفت بسیار تیره و برای طیف‌سنجی اسپکتروفتومتر is نامناسب است. اندازه‌گیری جذب اشعه در طول موج ۸۰۰ nm انجام شد زیرا در این طول موج، میزان جذب اشعه برای نرمال پنتان و تولوئن تقریباً صفر است. روش فوق به‌صورت شماتیک در **شکل ۱** ارائه شده‌است. هر آزمایش حداقل سه بار تکرار شد تا از نتایج تجربی اطمینان حاصل شود و درصد خطا براساس انحراف معیار تعیین شود.



شکل ۱ شماتیک روش غیرمستقیم توسعه یافته برای بررسی پایداری آسفالتین در آب در سیستم‌های امولسیون شده نفت

دستور العمل بررسی اثر انحلال ماسه بر پایداری آسفالتین

در این نوع آزمایش، اثر انحلال سنگ بر پایداری آسفالتین بررسی شد. بنابراین، یک پروتکل جدید بر اساس روش "غیرمستقیم" تدوین شد. به همین دلیل ذرات ماسه با مش بندی بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ (بین $75\ \mu\text{m}$ تا $150\ \mu\text{m}$) به نمونه های مختلف آب نمک (به نسبت $1/0\ \text{g/cc}$) اضافه و به مدت $24\ \text{h}$ به تعادل می رسند. قسمت رویی فاز آبی جمع آوری، فیلتر و برای مرحله آماده سازی امولسیون استفاده شد.

سه نوع آزمایش استاتیک پایداری آسفالتین با استفاده از "روش غیرمستقیم" در این مطالعه توسعه یافت. نوع اول بر تأثیر ترکیب آب‌نمک و شوری بر پایداری آسفالتین متمرکز بود. نوع دوم بر تأثیر انحلال سنگ بر پایداری آسفالتین متمرکز بود. در نوع سوم، اثر ذرات ماسه معلق بررسی شد. در این مقاله، آزمایش‌های نوع اول، دوم و سوم به ترتیب "بدون ماسه-سنگ"، "حضور غیر فیزیکی ماسه-سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه-سنگ" نام‌گذاری شده‌اند. لازم به ذکر است که تمام آزمایش‌ها در شرایط محیطی انجام شده‌اند.

دستور العمل بررسی اثر نوع آب نمک و شوری بر
پایداری آسفالتین

برای تهیه امولسیون آب در نفت، ظرفی حاوی ۶۰ cc نمونه نفت روی همزن (آلفا-D-۵۰۰ ساخت شرکت شیمی بیو) قرار داده شد و در ۱۰۰۰ rpm شروع به هم زدن گردید. درحالی که نفت به طور مداوم هم زده می شد، ۴۰ cc آب/نمک با استفاده از پیپت به تدریج به آن اضافه شد. امولسیون به مدت ۲۴ h مخلوط شد تا به خوبی همگن شود و به تعادل برسد. پس از آن، فاز امولسیون به ده نمونه کوچک تر جهت اندازه گیری نقطه شروع رسوب آسفالتین تقسیم شد، سپس با نرمال پنتان در کسرهای حجمی مختلف (۰٪ تا ۹۰٪) برای بررسی نقطه شروع رسوب آسفالتین مخلوط شد. تمام ۱۰ نمونه به مدت ۱۵ min برای ایجاد یک محلول کاملاً همگن به شدت تکان داده شدند و سپس به مدت ۲۴ h در یک مکان تاریک در فشار و دمای محیط به منظور ترسیب و ته نشین شدن ذرات آسفالتین قرار گرفتند. در مرحله بعد، مخلوط نمونه های امولسیون/نرمال پنتان با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۱۲ min سانتریفیوژ شد. براساس مطالعات وارگاس و همکاران و توکلی و همکاران، در مرحله سانتریفیوژ، قطرات آب و آسفالتین های معلق توسط سانتریفیوژ و با نیرویی تعادلی، برابر با ۹۱۶۸ برابر از مخلوط خارج

آزمایش حداقل سه بار تکرار گردید که در طی این تکرارپذیری یکی از اعداد که مقداری میانه را در بین همه نتایج دارا بود به عنوان داده اصلی گزارش شد و حد بالا و پایین خطاهای آزمایش‌ها به کمک انحراف معیار آزمایش‌ها تکرار شده تعیین گردیدند.

نتایج و بحث

در این بخش، نتایج آزمایش‌ها شرح داده شده در بخش‌های قبلی مورد بحث قرار گرفته است.

تأثیر شوری آب نمک بر پایداری آسفالتین

نتایج میزان جذب اشعه در صورت عدم حضور سنگ به صورت فیزیکی و غیر فیزیکی

شکل ۲ میزان جذب اشعه را برای نفت جداسازی شده امولسیون‌های مختلف آب نمک-نفت به عنوان تابعی از درصد حجمی نرمال پنتان نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شد هر چه محتوای آسفالتین بیشتر باشد، میزان جذب اشعه بیشتر خواهد بود [۱۷، ۳۴، ۵۹]. نتایج ارائه شده در **شکل ۲** نشان می‌دهد که برای همه موارد، باوجود روند مشابه، میزان جذب اشعه تابعی از درصد حجمی نرمال پنتان و نوع فاز آب است. برای هر مورد، در درصد حجمی نرمال پنتان کمتر از ۳۰٪ حجمی (حجم هپتان تقسیم بر مجموع حجم‌های نفت و هپتان) میزان جذب اشعه ثابت است. باین حال، بالاتر از این درصد حجمی خاص نرمال پنتان، میزان جذب اشعه با افزایش غلظت n-C 5 شروع به کاهش می‌کند زیرا این میزان مستقیماً با مقدار آسفالتین در نفت مرتبط است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که برای هر مورد، ذرات آسفالتین در درصد حجمی نرمال پنتان پایین پایدار هستند و با افزایش غلظت نرمال پنتان، پایداری آن‌ها کاهش می‌یابد. غلظت آستانه‌ای که در آن میزان جذب اشعه شروع به کاهش می‌کند به عنوان نقطه شروع رسوب آسفالتین در نظر گرفته می‌شود.

pH فاز آبی پس از به تعادل رسیدن ثبت و در **جدول ۱** ارائه شده است. برای آماده‌سازی امولسیون و اندازه‌گیری میزان جذب اشعه دستورالعمل مشابهی که در بخش قبل توضیح داده شد، استفاده گردید. **دستورالعمل بررسی اثر حضور ماسه سنگ به صورت ذرات معلق بر پایداری آسفالتین**

در این نوع آزمایش، ذرات سنگ از سوسپانسیون سنگ/آب نمک به تعادل رسیده جدا نشدند و با اختلاط کل سنگ/آب نمک با نمونه نفت، امولسیونی تهیه شد. فرآیند آماده‌سازی امولسیون مشابه آنچه که قبلاً ارائه شد می‌باشد، با این تفاوت که پس از آماده‌سازی امولسیون، ابتدا ذرات سنگ با عبور دادن امولسیون از یک کاغذ صافی (قطر منافذ $125 \mu m$ ، توسط گروه Chmlab) به همراه توری فلزی با مش بندی ۴۰۰ که روی یکدیگر قرار می‌گرفتند (به منظور جلوگیری از پاره شدن کاغذ صافی و جلوگیری از عبور ذرات سنگ)، از فاز امولسیون جدا شدند. تحت خلأ فیلتر شده و به دنبال همان روشی که در بخش‌های قبل انجام شد، برای بررسی پایداری آسفالتین برای حجم‌های مختلف نرمال پنتان مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل مخلوط رسوب جامد، که شامل ذرات سنگ جدا شده با آسفالتین جذب شده و نفت و آب نمک محبوس شده در بین ذرات است، روش ارائه شده توسط کردستانی و همکاران استفاده شد [۲۱]. در مرحله اول، مخلوط رسوب با نرمال پنتان شسته شد تا هرگونه کسر غیر آسفالتین از مخلوط رسوب حذف شود. در مرحله دوم، قسمت جامد با آب دی‌یونیزه شسته شد تا یون‌های نمک حل و حذف شوند. در مرحله سوم، مخلوط رسوب باقی مانده تا دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ h حرارت داده شد تا آب باقی مانده خارج شود و رسوبات خشک شوند. مخلوط رسوب باقی مانده دوباره با تولوئن شسته شد تا آسفالتین جذب شده در سطح ماسه حل شود.

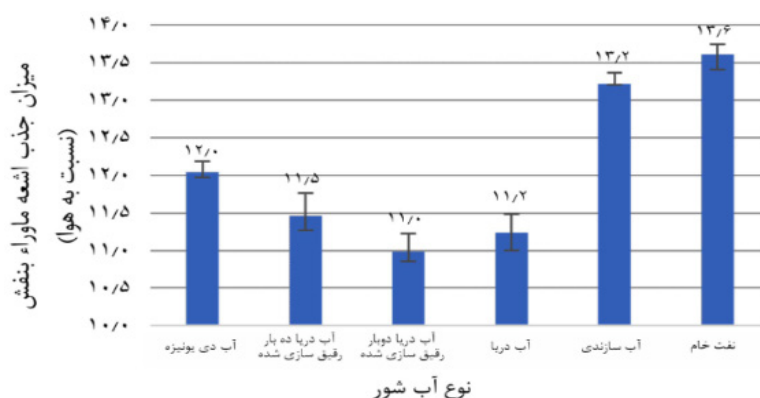
دستورالعمل نحوه اندازه‌گیری میزان خطاها

در این پژوهش جهت بررسی دقیق نتایج، هر

به عنوان مثال FW، نتایج متفاوت است. مطالعات قبلی هیچ ناپایداری آسفالتین را در شوری بالا نشان نمی دهد. اما در این مطالعه در حالی که آسفالتین در FW نسبتاً پایدارتر از سایر شوری ها است، اما رسوب آسفالتین همچنان مشاهده شد. این را می توان به این واقعیت نسبت داد که در مطالعات قبلی، آب نمک مصنوعی و از یک نمک ساخته شده بود، اما FW در این مطالعه آب سازند و چند جزئی است. برای بررسی تأثیر نوع آب نمک بر پایداری آسفالتین، از قسمت مسطح **شکل ۲** (قبل از رسیدن به نقطه شروع) استفاده می شود. همان طور که در **شکل ۳** نشان داده شده است، آسفالتین زمانی که نفت با آب سازند با شوری بالا در تماس باشد پایدارتر است. پایداری آسفالتین با کاهش شوری آب نمک تا ۲DSW همچنان کاهش می یابد. رقت بیشتر از ۲DSW روند را معکوس می کند به طوری که برای فاز آبی با شوری کمتر از ۲DSW (یعنی ۱۰DSW و DW)، پایداری آسفالتین افزایش می یابد. بنابراین، پایداری آسفالتین در آب نمک های مختلف دارای روند غیریکنواخت (کاهشی/افزایشی) و به صورت مقابل است: $FW > DW > 10DSW > SW > 2DSW$. دلیل این مورد آن است که در ابتدا (شوری صفر) امولسیون به صورت پایداری قرار دارد و با افزایش شوری (از شوری صفر تا ۲DSW) و ایجاد پدیده جذب ناشی از حضور نمک، امولسیون ناپایدار شده و در نهایت باعث ایجاد رسوب آسفالتین می شود. با ادامه روند افزایش شوری و افزایش غلظت نمک

شایان ذکر است که بخش های آسفالتین ناپایدارتر قبل از نقطه شروع و بخش آسفالتین پایدارتر پس از نقطه شروع رسوب می کنند [۸ و ۱۶]. در نتیجه، در غلظت بالای نرمال پنتان، تمام بخش های آسفالتین (هم پایدار و هم ناپایدار) از نفت حذف می شوند و همان طور که در **شکل ۲** نشان داده شده است، میزان جذب اشعه در همه موارد به یک مقدار همگرا می شوند.

شکل ۲ نشان می دهد که افزودن آب نمک به نمونه نفت باعث کاهش میزان جذب اشعه می شود که به این معنی است که برهم کنش نفت و آب نمک باعث انتقال بیشتر آسفالتین از نفت پس از امولسیون می شود. شایان ذکر است که اگرچه میزان جذب اشعه به شدت به غلظت نمک فاز آبی بستگی دارد، نقطه شروع تقریباً در حدود ۳۲٪ حجمی نرمال پنتان برای تمام نمونه های آب نمک مورد استفاده در این مطالعه ثابت می ماند که دلیل این اتفاق کم بودن مقدار آسفالتین جدا شده از نفت می باشد به گونه ای که این مقدار آسفالتین کمتر از حدی است که توان ایجاد تغییر در نقطه شروع داشته باشد و تغییرات آن به کمک اندازه گیری جذب اشعه ممکن می باشد که دارای دقت بسیار بالایی است. همچنین همان طور که توضیح داده شد نوع آسفالتین و خصوصیات فاز آبی نیز می توانند در نقطه شروع تأثیرگذار باشد. این یافته ها عموماً با یافته هایی که قبلاً منتشر شده است مطابقت دارد [۱۴، ۱۷، ۳۴]. با این حال، در مورد شوری بالا،



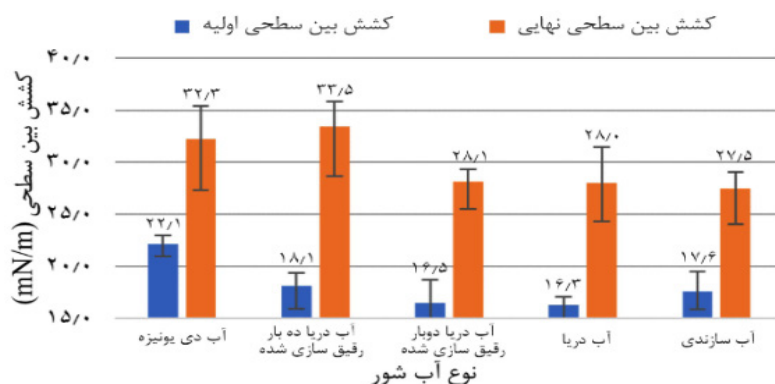
شکل ۳ میزان جذب اشعه ماوراء بنفش برای سیستم های امولسیونی مختلف

انجام شد. نتایج اندازه‌گیری‌های اولیه و نهایی IFT برای سیستم‌های مختلف فاز آبی در شکل ۴ ارائه شده‌است. همان‌طور که در شکل ۴ ارائه شده‌است، IFT اولیه و نهایی، هر دو به نوع فاز آبی بستگی دارد. برای IFT اولیه، نتایج نشان می‌دهد که IFT ابتدا با افزایش محتوای نمک (از DW به FW) کاهش می‌یابد و پس از رسیدن به حداقل مقدار در شوری SW، شروع به افزایش با محتوای نمک می‌کند. نتایج مشابهی توسط گروه‌های دیگر گزارش شده‌است که با تئوری‌های جذب و دفع ناشی از حضور نمک و شلاته^۱ شدن توجیه می‌شود [۱۴، ۶۱-۶۴]. در این مطالعه، ذرات آسفالتینی که در سطح مشترک آب/نفت قرار می‌گیرند، در مرحله سانتریفیوژ جدا می‌شوند و در نتیجه مقدار آسفالتینی که در نفت باقی‌مانده کمتر می‌شود. در نتیجه، همان‌طور که در شکل ۴ ارائه شده‌است، برای همه موارد، IFT نهایی نسبت به IFT اولیه افزایش می‌یابد. مشابه مقادیر IFT اولیه، شکل ۴ نشان می‌دهد که IFT نهایی نیز با شوری افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به حداکثر مقدار خود در ۱۰ DSW، سپس شروع به کاهش می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که تفاوت دو مقدار IFT اولیه و نهایی در شوری‌های مختلف، متفاوت می‌باشد.

(از ۲DSW تا FW) پدیده دفع ناشی از حضور نمک نسبت به پدیده جذب ناشی از حضور نمک غالب شده و باعث ایجاد پایداری بیشتر در امولسیون و کاهش رسوب آسفالتین می‌شود. این نتایج با نتایج شجاعتی و همکاران هم‌خوانی دارد که در آن میزان جذب اشعه برای امولسیون ساخته‌شده با آب‌نمک با شوری ۱۵۰۰ ppm به حداقل مقدار رسید [۱۴]. مختاری و همکاران امولسیون‌های مختلف را از یک کاغذ صافی عبور داده و نتایج مشابهی را گزارش کرد که نشان می‌دهد وقتی ۲DSW به‌عنوان یک فاز آبی در مرحله آماده‌سازی امولسیون استفاده می‌شود، میزان آسفالتین رسوب داده‌شده به حداقل خود می‌رسد. بنابراین، جذب بیشتر آسفالتین در سطح مشترک آب/نفت و عبور از کاغذ صافی منجر به حداقل میزان آسفالتین ترسیب شده بر روی کاغذ صافی می‌شود [۶۰]. اخیراً طاهریان و همکاران روند مشابهی را برای سه نمونه نفت مختلف نشان دادند [۱۷].

نتایج IFT در صورت عدم حضور سنگ به‌صورت فیزیکی و غیر فیزیکی

IFT بین فاز نفت قبل و بعد از تماس با آب‌نمک (یعنی نفت خام و نفت به تعادل رسیده) و فازهای مختلف آبی اندازه‌گیری شد. دو اندازه‌گیری مختلف IFT برای مراحل اولیه و نهایی در اینجا



شکل ۴ کشش بین سطحی بین نفت خام و آب‌نمک‌های مختلف (کشش بین سطحی اولیه)، و کشش بین سطحی بین نفت به تعادل رسیده (نفت جداشده پس از مرحله سانتریفیوژ) با آب‌نمک‌های مختلف (کشش بین سطحی نهایی)

۱. با تماس آب و نفت با یکدیگر و ایجاد پدیده پل یونی، آسفالتین موجود در نفت که در تماس با آب قرار گرفته در اثر حضور کاتیون‌های موجود در آب ناپایدار شده و می‌تواند باعث ایجاد پدیده شلات و تجمع آسفالتین گردد.

می‌شود (شکل‌های ۳ و ۴).

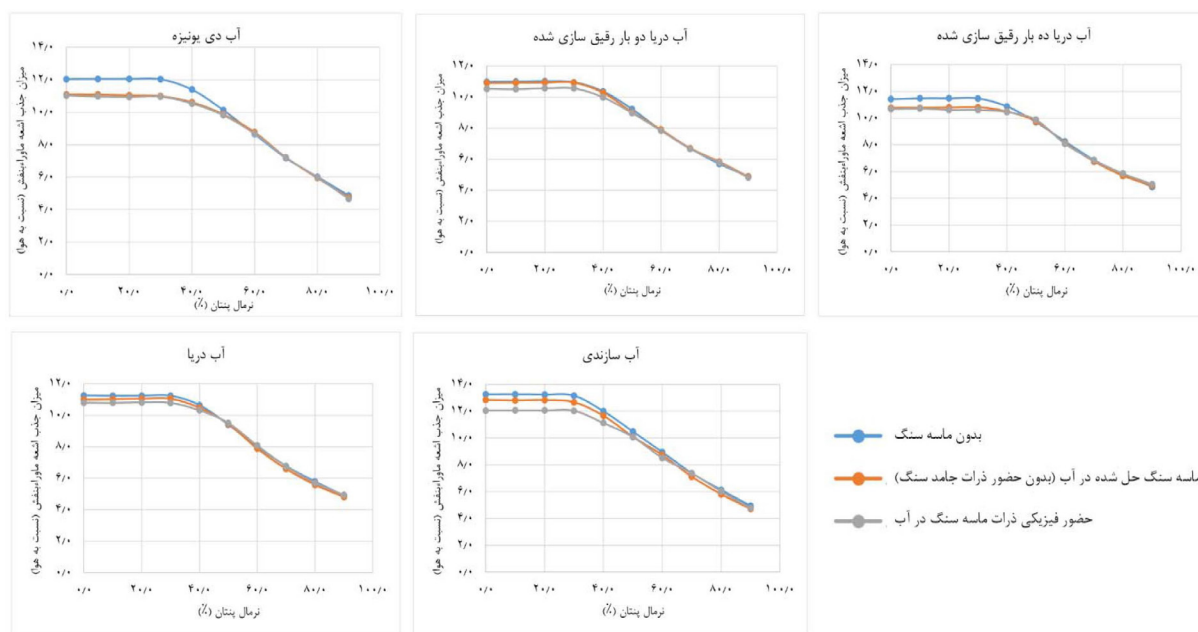
تأثیر وجود سنگ بر ناپایداری آسفالتین‌ها

میزان جذب اشعه در صورت حضور سنگ به صورت

فیزیکی و غیر فیزیکی

در این بخش، نتایج اثر هم‌زمان حضور سنگ و شوری آب‌نمک بر پایداری آسفالتین ارائه شده‌است. اضافه شدن سنگ به سیستم منجر به ایجاد یک سطح جدید برای برهم‌کنش و جذب آسفالتین می‌شود. عامل فوق بر برهم‌کنش نفت/ آب تأثیرگذار بوده و منجر به تغییر در میزان رسوب آسفالتین (میزان جذب اشعه) می‌گردد. شکل ۵ نتایج میزان جذب اشعه در مقابل درصد حجمی نرمال پنتان را برای فازهای آبی مختلف که قبلاً با پودر ماسه‌سنگ به تعادل رسیده‌اند نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در هر دو مورد، "حضور غیر فیزیکی ماسه‌سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه‌سنگ" روندی مشابه با حالت "بدون ماسه‌سنگ" حاکم است. با این حال، میزان جذب اشعه بسته به نوع حضور ماسه‌سنگ (به صورت غیر فیزیکی یا فیزیکی) و همچنین خواص آب‌نمک متفاوت است.

دلیل اصلی این مشاهدات تغییر در ترکیب فاز نفت، به‌ویژه محتوای آسفالتین و ساختار آن است. محتوای آسفالتین در نفت خام را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد: آسفالتین پایدار و ناپایدار. آسفالتین‌های ناپایدار (که دارای آروماتیکی کمتر، نسبت اتمی H/C، نسبت O/C بالاتر، عناصر فلزات سنگین بالاتر مانند غلظت آهن و طول زنجیره جانبی آلکیل کمتر و کاهش انشعاب هستند) قطبیت بالاتری از خود نشان می‌دهند و تمایل بیشتری به جذب دارند [۸، ۱۶، ۳۱ و ۳۴]. بنابراین، ذرات آسفالتین باقی‌مانده در نفت نهایی (یا نفت به تعادل رسیده) ساختار و مقادیر متفاوتی برای هر مورد دارند. برای اندازه‌گیری IFT اولیه، نمونه نفت مورد استفاده، نفت خام است و برای همه موارد یکسان است، در حالی که خواص آب‌نمک تغییر می‌کند. با این حال، هنگامی که IFT نهایی اندازه‌گیری می‌شود، خواص نفت و آب‌نمک متفاوت خواهد بود. به همین دلیل هنگامی که مقادیر میزان جذب اشعه و IFT نهایی در برابر شوری ترسیم می‌شود، تغییر در خواص نفت به تعادل رسیده منجر به اکسیرم‌های مختلف



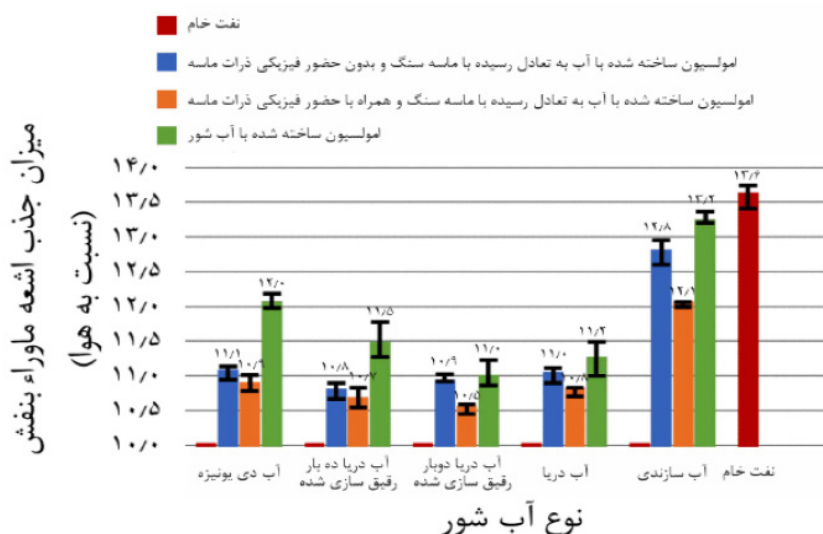
شکل ۵ نتایج میزان جذب اشعه ماوراءبنفش در مقابل درصد حجمی نرمال پنتان برای نفت جداشده از سیستم‌های مختلف امولسیون نفت و آب‌نمک در شرایط حضور و عدم حضور ذرات ماسه‌سنگ

شد، بیشتر است.

مقدار آسفالتین ناپایدار در صورت حضور سنگ به صورت فیزیکی و غیر فیزیکی

همان طور که در **جدول ۳** ارائه شده است، آسفالتین کمتری روی سطح سنگ در آب نمک های کم شور جذب می شود. هنگامی که ذرات سنگ به امولسیون اضافه می شوند، سطح سنگ به عنوان میزبان ذرات آسفالتین عمل می کند. جذب ذرات آسفالتین روی سطح سنگ به خوبی تحت تأثیر بار سطحی سنگ است. همان طور که در **شکل ۷** نشان داده شده است، پتانسیل زتا ذرات سنگ در تماس با آب نمک با افزایش شوری به مقداری مثبت تر تغییر می کند. علاوه بر این، از قبل مشخص شده است که وقتی عدد اسیدی کل (TAN) بالاتر از 0.5 mg KOH/g oil باشد، فاز نفتی اسیدی در نظر گرفته می شود و حاوی گروه های کربوکسیلیک بیشتری نسبت به گروه های آمین است [۶۵]. در نتیجه، در این مطالعه می توان بخش های نفت خام (مانند آسفالتین، رزین و ...) را دارای بار الکتریکی منفی در نظر گرفت که طی آن نیروی چسبندگی (الکترواستاتیک) بین سطح نفت و سنگ در شرایط شوری کم کاهش می یابد، زمانی که ذرات ماسه پتانسیل زتا منفی بیشتری را نشان می دهند.

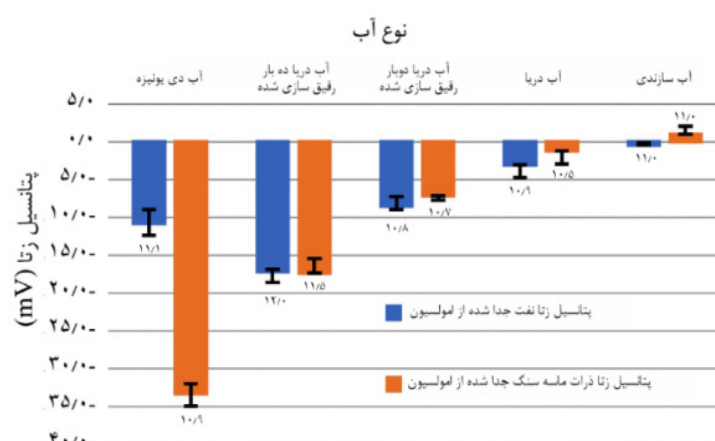
مشابه مورد "بدون ماسه سنگ"، در هر دو مورد "حضور غیر فیزیکی ماسه سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه سنگ" میزان جذب اشعه در غلظت کم نرمال پنتان ثابت می ماند، به این معنی که آسفالتین در مرحله سانتریفیوژ جدا نمی شود. با افزایش غلظت نرمال پنتان، محلول به نقطه شروع رسوب آسفالتین می رسد که با کاهش آشکار میزان جذب اشعه همراه است. همان طور که در **شکل ۵** نشان داده شده است، تفاوت بین "حضور غیر فیزیکی ماسه سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه سنگ" در شوری بالاتر ملموس تر است. برای تجزیه و تحلیل بیشتر و مقایسه اثر حضور ماسه سنگ، مقادیر مربوط به قسمت های صاف منحنی های **شکل ۵**، در **شکل ۶** نشان داده شده است. همان طور که در **شکل ۶** مشاهده می شود، میزان جذب اشعه برای هر دو نوع حضور ماسه سنگ کاهش می یابد. این بدان معنی است که با وارد کردن ماسه سنگ به سیستم، آسفالتین بیشتری از نفت خارج می شود و به سطح مشترک آب/نفت یا سطح سنگ جذب می شود. لازم به ذکر است که این اثر برای آب نمک های کم شور (DW و ۱۰DSW) به دلیل پدیده جذب ناشی از حضور نمک و دفع ناشی از حضور نمک که در قبلا بیشتر توضیح داده خواهد



شکل ۶ میزان جذب اشعه ماوراءبنفش برای نفت جدا شده از سیستم های مختلف امولسیونی نفت و آب نمک، همراه یا بدون سنگ

جدول ۳ میزان آسفالتین جذب شده روی سطح سنگ برای موارد مختلف

FW	SW	۲DSW	۱۰DSW	DW	نوع آب
۱/۴۳۷	۰/۰۳۶	۰/۰۱۲	۰	۰	μg آسفالتین به ازای ۱۰۰ mL تولوئن



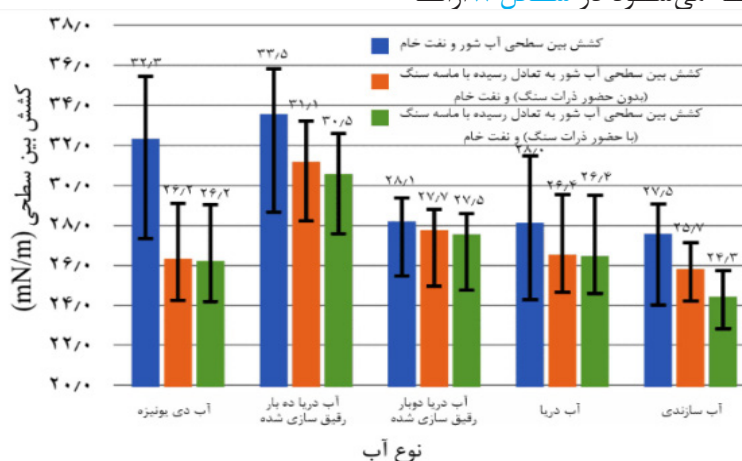
شکل ۷ پتانسیل زتا ماسه سنگ / آب نمک برای آب نمک های مختلف

شده است. همان طور که در شکل ۸ ارائه شده است، با توجه به دلایلی که قبلاً ذکر شد، مشابه مورد "بدون ماسه سنگ"، IFT نهایی بالاتر از IFT اولیه است. نکته جالب در این مورد این است که IFT نهایی برای حالت بدون سنگ (نشان داده شده در شکل ۴) بیشتر از موارد با حضور ماسه سنگ است چراکه ذرات سنگ مشابه سورفکتانت عمل کرده و در سطح آب و نفت قرار می گیرند که در نتیجه باعث کاهش مقادیر کشش سطحی نسبت به حالت بدون سنگ می شوند.

که میزان جذب آسفالتین را بر روی سطح سنگ محدود می کند. در نتیجه در آب نمک های کم شور بین دو حالت حضور سنگ به صورت فیزیکی و غیر فیزیکی تفاوت معناداری وجود ندارد.

نتایج IFT در صورت حضور سنگ به صورت فیزیکی و غیر فیزیکی

نتایج IFT بین نفت خام و آب نمک های مختلف (IFT اولیه) و IFT بین نفت به تعادل رسیده (نفت جدا شده پس از مرحله سانتریفیوژ) با آب نمک های مختلف (IFT نهایی) زمانی که ماسه به سیستم های امولسیون شده اضافه می شود در شکل ۸ ارائه



شکل ۸ کشش بین سطحی بین نفت خام و آب نمک های مختلف (کشش بین سطحی اولیه) و کشش بین سطحی بین نفت به تعادل رسیده (نفت جدا شده پس از مرحله سانتریفیوژ) با آب نمک های متفاوت (کشش بین سطحی نهایی) همراه با حضور ماسه

نتیجه گیری

با توجه به اهمیت امکان آسیب سازندی در فرآیند سیلاب زنی با آب کم شور و سایر روش های ازدیاد برداشتی مبتنی بر آب، هدف اصلی این پژوهش به بررسی اثر هم زمان حضور سنگ و شوری آب نمک بر پایداری آسفالتین در دستگاه های امولسیون شده اختصاص یافت. در این راستا مجموعه آزمایش هایی به صورت سامانمند با استفاده از نمونه های نفت خام و فازهای آبی مختلف (DW، ۱۰DSW، ۲DSW و SW و FW) انجام گرفت که با نامه ای مختلفی مانند "بدون ماسه سنگ"، "حضور غیر فیزیکی ماسه سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه سنگ" در این گزارش آورده شده است. در این پژوهش یک دستورالعمل آزمایشی جدید بر اساس میزان جذب اشعه برای تحقق اهداف توسعه داده شد.

در مورد آزمایش های "بدون ماسه سنگ" که در آن فاز امولسیون بدون هیچ گونه اثر فاز جامد تولید شده است، نتایج زیر حاصل گردید:

- فاز نفت به دست آمده پس از سانتریفیوژ کردن نمونه های امولسیونی یا نفت نهایی دارای محتوای آسفالتین کمتری نسبت به نفت خام اولیه (بدون تماس با آب نمک)، بود و در نتیجه میزان جذب اشعه کمتر و مقدار IFT بالاتری را نشان داد.

- در نمونه های نفت با محتوای آسفالتین بیشتر، میزان جذب اشعه بیشتری صورت گرفت و مقدار نهایی IFT پایین تر شد.

مراجع

- [1]. Tavakkoli, M., Grimes, M. R., Liu, X., Garcia, C. K., Correa, S. C., Cox, Q. J., & Vargas, F. M. (2015). Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation. *Energy & Fuels*, 29(5), 2890-2900, doi: 10.1021/EF502188U.
- [2]. Shojaati, F., Mousavi, S. H., Riazi, M., Torabi, F., & Osat, M. (2017). Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48): 14362-14368, doi: 10.1021/ACS.IECR.7B03331.
- [3]. Farhadi, H., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2021). The effect of brine salinity and oil components on dynamic IFT behavior of oil-brine during low salinity water flooding: Diffusion coefficient, EDL establishment time, and IFT reduction rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107862, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107862.
- [4]. Lashkarbolooki, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart water/rock system, *Energy & Fuels*, 28(11): 6820-6829, doi: 10.1021/EF5015692..

برای دو نمونه آزمایشات "حضور غیر فیزیکی ماسه سنگ" و "حضور فیزیکی ماسه سنگ" که در آن سنگ وجود داشت، نتایج زیر حاصل شد:

- انحلال ماسه سنگ منجر به افزایش pH و در نهایت به جذب بیشتر آسفالتین در سطح مشترک می انجامد که باعث کاهش میزان جذب اشعه توده نفت و کاهش IFT می گردد.

- وجود ماسه سنگ معلق به دلیل وجود سطوح جذب اضافی منجر به جدا شدن آسفالتین بیشتر از نفت می شود. نتایج نشان داد که اثر حضور سنگ در موارد شوری بالا ملموس تر است، زیرا در شوری بالا، نیروی چسبندگی، آسفالتین ها را به سطح ذرات ماسه پیوند داده در حالی که در شوری های کمتر، بیشتر مولکول های آسفالتین در سطح مشترک آب نمک/نفت تجمع می یابند.

نتایج این آزمایش ها به درک بهتر نقش سنگ در ناپایداری آسفالتین در تزریق آب کم شور می انجامد و امکان تعیین میزان تأثیر این چالش در شرایط واقعی تری را به دست می دهد. این یافته های جدید همچنین می تواند به پیش بینی آسیب ارگانیک در سیلاب زنی با آب کم شور در مخازن کربناته که دارای لایه های ماسه ای نیز می باشند کمک نماید. در مطالعات آتی و برای شبیه سازی بیشتر آزمایشگاهی این مجموعه از آزمایش ها و بررسی اهمیت نقش وجود سنگ، تزریق در محیط های متخلخل ماسه سنگی در دستور کار قرار دارد.

- [5]. Lashkarbolooki, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). The impacts of aqueous ions on interfacial tension and wettability of an asphaltenic-acidic crude oil reservoir during smart water injection, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(11): 3624-3634, doi: 10.1021/JE500730E.
- [6]. Salehpour, M., Sakhaei, Z., Salehinezhad, R., Mahani, H., & Riazi, M. (2021). Contribution of water-in-oil emulsion formation and pressure fluctuations to low salinity waterflooding of asphaltic oils: A pore-scale perspective. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108597, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108597.
- [7]. Joonaki, E., Youzband, A. H., Burgass, R., & Tohidi, B. (2017). Effect of water chemistry on asphaltene stabilised water in oil emulsions-A new search for low salinity water injection mechanism. In 79th EAGE Conference and Exhibition , 2017(1): 1-5), European Association of Geoscientists & Engineers, doi: 10.3997/2214-4609.201701297/CITE/REFWORKS.
- [8]. Shahsavani, B., Riazi, M., & Malayeri, M. R. (2021). Asphaltene instability in the presence of emulsified aqueous phase. *Fuel*, 305, 121528, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121528.
- [9]. Tan, X., Fenniri, H., & Gray, M. R. (2009). Water enhances the aggregation of model asphaltenes in solution via hydrogen bonding, *Energy & Fuels*, 23(7): 3687–3693, doi: 10.1021/EF900228S.
- [10]. Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1): 233-238, doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.056.
- [11]. Ashoori, S., & Balavi, A. (2014). An investigation of asphaltene precipitation during natural production and the CO₂ injection process, *Petroleum Science and Technology*, 32(11): 1283-1290, doi: 10.1080/10916466.2011.633590.
- [12]. Hu, C., Sabio, J. C., Yen, A., Joshi, N., & Hartman, R. L. (2015). Role of water on the precipitation and deposition of asphaltenes in packed-bed microreactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16): 4103-4112, doi: 10.1021/IE5038775.
- [13]. Hu, C., Garcia, N.C., Xu, R., Cao, T., Yen, A., Garner, S.A., Macias, J.M., Joshi, N. and Hartman, R.L., 2016. Interfacial properties of asphaltenes at the heptol-brine interface, *Energy & Fuels*, 30(1): 80-87, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5B01855.
- [14]. Shojaati, F., Mousavi, S. H., Riazi, M., Torabi, F., & Osat, M. (2017). Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14362-14368, doi: 10.1021/ACS.IECR.7B03331/SUPPL_FILE/IE7B03331_SI_001.PDF.
- [15]. Azari, V., Abolghasemi, E., Hosseini, A., Ayatollahi, S., & Dehghani, F. (2018). Electrokinetic properties of asphaltene colloidal particles: Determining the electric charge using micro electrophoresis technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 541, 68-77, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2018.01.029.
- [16]. Joonaki, E., Buckman, J., Burgass, R., & Tohidi, B. (2019). Water versus asphaltenes; liquid-liquid and solid-liquid molecular interactions unravel the mechanisms behind an improved oil recovery methodology, *Scientific reports*, 9(1): 11369, doi: 10.1038/s41598-019-47782-5.
- [17]. Taherian, Z., Dehaghani, A. S., Ayatollahi, S., & Kharrat, R. (2022). The mechanistic investigation on the effect of the crude oil/brine interaction on the interface properties: A study on asphaltene structure, *Journal of Molecular Liquids*, 360, 119495, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119495.
- [18]. Ghasemian, J., Riahi, S., Ayatollahi, S., & Mokhtari, R. (2019). Effect of salinity and ion type on formation damage due to inorganic scale deposition and introducing optimum salinity, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 177, 270-281, doi: 10.1016/J.PETROL.2019.02.019.
- [19]. Ali, M. A., & Islam, M. R. (1998). The effect of asphaltene precipitation on carbonate-rock permeability: an experimental and numerical approach. *SPE Production & Facilities*, 13(03): 178-183, doi: 10.2118/50963-PA.
- [20]. Jafari Behbahani, T., Ghotbi, C., Taghikhani, V., & Shahrabadi, A. (2013). Asphaltene deposition under dynamic conditions in porous media: theoretical and experimental investigation. *Energy & Fuels*, 27(2): 622-639, doi: 10.1021/EF3017255.
- [21]. Kordestany, A., Hassanzadeh, H., & Abedi, J. (2019). An experimental approach to investigating permeability reduction caused by solvent-induced asphaltene deposition in porous media, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1): 361-371, doi: 10.1002/CJCE.23238.
- [22]. Mansouri, M., Ahmadi, Y., & Jafarbeigi, E. (2022). Introducing a new method of using nanocomposites for preventing asphaltene aggregation during real static and dynamic natural depletion tests. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(3), 7499-7513, doi: 10.1080/15567036.2022.2113937.
- [23]. Fan, Y., Simon, S., & Sjöblom, J. (2010). Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3): 120-128, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.05.034.

- [24]. SPickering, S. U. (1907). Cxcvi.—emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91, 2001-2021, doi: 10.1039/CT9079102001.
- [25]. Eley, D. D., Hey, M. J., & Symonds, J. D. (1988). Emulsions of water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates. *Colloids and surfaces*, 32, 87-101, doi: 10.1016/0166-6622(88)80006-4.
- [26]. Chevalier, Y., & Bolzinger, M. A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23-34, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
- [27]. Wang, Z., Babadagli, T., & Maeda, N. (2021). Generation of pickering emulsions by activating natural asphaltenes as nano materials: An experimental analysis for cost-effective heavy-oil recovery, *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116759, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.116759.
- [28]. Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 503-546, doi: 10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
- [29]. Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (1999). Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(12), 3007-3016, doi: 10.1039/a902209k.
- [30]. Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants—similarities and differences. *Current opinion in colloid & interface science*, 7(1-2): 21-41, doi: 10.1016/S1359-0294(02)00008-0.
- [31]. Tharanivasan, A. K., Yarranton, H. W., & Taylor, S. D. (2012). Asphaltene precipitation from crude oils in the presence of emulsified water. *Energy & Fuels*, 26(11), 6869-6875, doi: 10.1021/ef301200v.
- [32]. Wang, J., Fan, T., Buckley, J. S., & Creek, J. L. (2014, May). Impact of water cut on asphaltene deposition tendency. In *Offshore Technology Conference* (p. D021S024R001). OTC. doi: 10.4043/25411-MS.
- [33]. Tavakkoli, M., Grimes, M. R., Liu, X., Garcia, C. K., Correa, S. C., Cox, Q. J., & Vargas, F. M. (2015). Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation. *Energy & Fuels*, 29(5), 2890-2900, doi: 10.1021/ef502188u.
- [34]. Tavakkoli, M., Chen, A., Sung, C. A., Kidder, K. M., Lee, J. J., Alhassan, S. M., & Vargas, F. M. (2016). Effect of emulsified water on asphaltene instability in crude oils. *Energy & Fuels*, 30(5), 3676-3686, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5B02180.
- [35]. Rocha, J. A., Baydak, E. N., Yarranton, H. W., Sztukowski, D. M., Ali-Marciano, V., Gong, L., ... & Zeng, H. (2016). Role of aqueous phase chemistry, interfacial film properties, and surface coverage in stabilizing water-in-bitumen emulsions. *Energy & Fuels*, 30(7): 5240-5252, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00114.
- [36]. Demir, A. B., Bilgesu, H. I., & Hascakir, B. (2016, May). The effect of clay and salinity on asphaltene stability, In *SPE Western Regional Meeting*, SPE-180425, SPE, doi: 10.2118/180425-MS.
- [37]. Ameri, A., Esmaeilzadeh, F., & Mowla, D. (2018). Effect of low-salinity water on asphaltene precipitation, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(7): 1031-1039, doi: 10.1080/01932691.2017.1381616.
- [38]. Mokhtari, R., & Ayatollahi, S. (2019). Dissociation of polar oil components in low salinity water and its impact on crude oil-brine interfacial interactions and physical properties, *Petroleum Science*, 16(2), 328-343, doi: 10.1007/s12182-018-0275-5.
- [39]. Joonaki, E., Buckman, J., Burgass, R., & Tohidi, B. (2019). Water versus asphaltenes; liquid-liquid and solid-liquid molecular interactions unravel the mechanisms behind an improved oil recovery methodology, *Scientific reports*, 9(1): 11369, doi: 10.1038/s41598-019-47782-5.
- [40]. Saraji, S., Goual, L., & Piri, M. (2013). Dynamic adsorption of asphaltenes on quartz and calcite packs in the presence of brine films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 260-267, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.070.
- [41]. Monjezi, R., Ghotbi, C., Jafari Behbahani, T., & Bakhshi, P. (2019). Experimental investigation of dynamic asphaltene adsorption on calcite packs: The impact of single and mixed-salt brine films, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7): 2028-2038, doi: 10.1002/cjce.23441.
- [42]. Hosseini, A., Zare, E., Ayatollahi, S., Vargas, F. M., Chapman, W. G., Kostarelos, K., & Taghikhani, V. (2016). Electrokinetic behavior of asphaltene particles, *Fuel*, 178, 234-242, doi: 10.1016/j.fuel.2016.03.051.
- [43]. Alotaibi, M. B., Nasr-El-Din, H. A., & Fletcher, J. J. (2011). Electrokinetics of limestone and dolomite rock particles, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 14(05), 594-603, doi: 10.2118/148701-PA.
- [44]. Alotaibi, M. B., Nasralla, R. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2011). Wettability studies using low-salinity water in sandstone reservoirs, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 14(06): 713-725, doi: 10.2118/149942-PA.
- [45]. Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S., Bartels, W. B., Nasralla, R., & Rossen, W. R. (2015). Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (LSF) in carbonates, *Energy & Fuels*, 29(3): 1352-1367, doi: 10.1021/EF5023847.
- [46]. Mahani, H., Berg, S., Ilic, D., Bartels, W. B., & Joekar-Niasar, V. (2015). Kinetics of low-salinity-flooding effect. *SPE Journal*, 20(01): 8-20, doi: 10.2118/165255-PA.

- [47]. Al-Shalabi, E. W., & Ghosh, B. (2016). Effect of pore-scale heterogeneity and capillary-viscous fingering on commingled waterflood oil recovery in stratified porous media, *Journal of Petroleum Engineering*, 2016(1): 1708929, doi: 10.1155/2016/1708929.
- [48]. Ahmadi, P., Asaadian, H., Khadivi, A., & Kord, S. (2019). A new approach for determination of carbonate rock electrostatic double layer variation towards wettability alteration, *Journal of Molecular Liquids*, 275, 682-698, doi: 10.1016/j.molliq.2018.11.106.
- [49]. JKim, J. W., Lee, D., Shum, H. C., & Weitz, D. A. (2008). Colloid surfactants for emulsion stabilization. *Advanced materials*, 20(17): 3239-3243, doi: 10.1002/adma.200800484.
- [50]. Hirsemann, D., Shylesh, S., De Souza, R.A., Diar-Bakerly, B., Biersack, B., Mueller, D. N., Martin, M., Schobert, R. and Breu, J. (2012). Large-scale, low-cost fabrication of janus-type emulsifiers by selective decoration of natural kaolinite platelets, *Angewandte Chemie International Edition*, 6(51): 1348-1352, doi: 10.1002/anie.201106710.
- [51]. Diar-Bakerly, B., Hirsemann, D., Kalo, H., Schobert, R., & Breu, J. (2014). Modification of kaolinite by grafting of siderophilic ligands to the external octahedral surface, *Applied Clay Science*, 90, 67-72, doi: 10.1016/j.clay.2013.12.020.
- [52]. Liang, S., Li, C., Dai, L., Tang, Q., Cai, X., Zhen, B., ... & Wang, L. (2018). Selective modification of kaolinite with vinyltrimethoxysilane for stabilization of Pickering emulsions, *Applied Clay Science*, 161, 282-289, doi: 10.1016/j.clay.2018.04.038.
- [53]. Tambe, D. E., & Sharma, M. M. (1994). The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability, *Advances in Colloid and Interface Science*, 52, 1-63, doi: 10.1016/0001-8686(94)80039-1.
- [54]. Kpogbemabou, D., Lecomte-Nana, G., Aimable, A., Bienia, M., Niknam, V., & Carrion, C. (2014). Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content, *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 463, 85-92, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.09.037.
- [55]. Cai, X., Li, C., Tang, Q., Zhen, B., Xie, X., Zhu, W., ... & Wang, L. (2019). Assembling kaolinite nanotube at water/oil interface for enhancing Pickering emulsion stability, *Applied Clay Science*, 172, 115-122, doi: 10.1016/j.clay.2019.02.021.
- [56]. IP 143/84, 1989, 'Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products'.
- [57]. Mohammad, T., Andrew, C., Chi-An, S., & Jin, L. J. (2016). Effect of emulsified water on asphaltene instability in crude oils, doi: pubag.nal.usda.gov/catalog/5343245.
- [58]. Vargas, F.M., Garcia-Bermudes, M., Boggara, M., Punnapala, S., Abutaiya, M., Mathew, N., Prasad, S., Khaleel, A., Al Rashed, M. and Al Asafen, H., (2014). On the development of an enhanced method to predict asphaltene precipitation. In *Offshore Technology Conference (D021S017R001)*. OTC., doi: 10.4043/25294-MS.
- [59]. Lashkarbolooki, M., Riazi, M., & Ayatollahi, S. (2016). Investigation of effects of salinity, temperature, pressure, and crude oil type on the dynamic interfacial tensions, *Chemical Engineering Research and Design*, 115, 53-65, doi: 10.1016/j.cherd.2016.09.020.
- [60]. Mokhtari, R., Hosseini, A., Fatemi, M., Andersen, S. I., & Ayatollahi, S. (2022). Asphaltene destabilization in the presence of an aqueous phase: The effects of salinity, ion type, and contact time, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109757, doi: 10.1016/j.petrol.2021.109757.
- [61]. Moeini, F., Hemmati-Sarapardeh, A., Ghazanfari, M. H., Masihi, M., & Ayatollahi, S. (2014). Toward mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: The roles of salinity, temperature and pressure. *Fluid phase equilibria*, 375, 191-200, doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.017.
- [62]. Lashkarbolooki, M., & Ayatollahi, S. (2018). The effects of pH, acidity, asphaltene and resin fraction on crude oil/water interfacial tension. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 162, 341-347, doi: 10.1016/j.petrol.2017.12.061.
- [63]. Farhadi, H., Fatemi, M., & Ayatollahi, S. (2021). Experimental investigation on the dominating fluid-fluid and rock-fluid interactions during low salinity water flooding in water-wet and oil-wet calcites. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, 108697, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108697.
- [64]. Farhadi, H., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2021). The effect of brine salinity and oil components on dynamic IFT behavior of oil-brine during low salinity water flooding: Diffusion coefficient, EDL establishment time, and IFT reduction rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107862, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107862.
- [65]. Lashkarbolooki, M., Riazi, M., Hajibagheri, F., & Ayatollahi, S. (2016). Low salinity injection into asphaltenic-carbonate oil reservoir, mechanistic study. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 377-386, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.051.



Special Issues on Water-based EOR

The Effect of Salinity and Sand Particles Presence on Asphaltene Instability during Low-salinity Waterflooding

Amirhossein Salari, Hassan Mahani* and Shahab Ayatollahi

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

hmahani@sharif.edu

DOI: 10.22078/pr.2023.5204.3313

Received: July/16/2023

Accepted: December/20/2023

Introduction

The efficiency of waterflooding, as a common oil recovery method, can be improved through low-salinity waterflooding (LSWF), in which the chemistry and salinity of the injected water are manipulated. However, issues like organic precipitation and deposition have been reported in the literature when brine salinity is reduced. Organic damage occurs due to the instability of polar oil compounds such as asphaltenes, affecting interfacial tension and emulsion stability [1-8]. Asphaltenes also deposit on reservoir rocks; altering wettability, reducing permeability and injectivity. Asphaltene and emulsion stability can be influenced by the presence of solid particles at the oil and brine interface and has been rarely studied. Therefore, in this paper, the simultaneous effect of brine salinity and sand particles presence on instability stability was investigated. UV spectrophotometry technique or 'indirect method' was used to quantitatively analyze asphaltene instability, alongside measurements of interfacial tension, and zeta-potential of dispersed sand particles in brine. Three sets of experiments were performed to examine the impact of brine properties, rock dissolution, and suspended sand particles presence on asphaltene stability.

Materials and Methods

The study investigated the impact of salinity on asphaltene stability using five types of synthetic brines: formation water, seawater, and diluted seawater by factors of 2 and 10, and distilled water. Dead crude oil

from Koupal oil field, prone to asphaltene deposition, was utilized. Asphaltenes were extracted using pentane and toluene, then measured. Pulverized sandstone was used to produce rock particles. Furthermore, interfacial tension between brine and bulk oil was measured before and after contact with different brines. In this regard, three types of experiments were conducted involving oil and three brine types: brine without rock particles, brine aged with rock particles (and filtered), and brine containing suspended rock particles present (unfiltered). Methods included measuring zeta-potential, UV/Vis spectrophotometry, and centrifugation to analyze asphaltene stability and deposition. Emulsions were prepared and tested for asphaltene onset points. Experiments with rock dissolution involved equilibrating (or aging) sand particles with brine, while those with rock particles present analyzed asphaltene stability after emulsion preparation. Solid deposits analysis involved washing with pentane, deionized water, and toluene to dissolve the asphaltene adsorbed on sand particles.

Results and Discussion

Fig. 1 compares the changes in UV absorption after contact of oil with different brines. Higher asphaltene content leads to greater UV absorption. Results indicate that the UV absorption depends on the normal pentane volume percentage (as asphaltene destabilizing agent) and brine type.

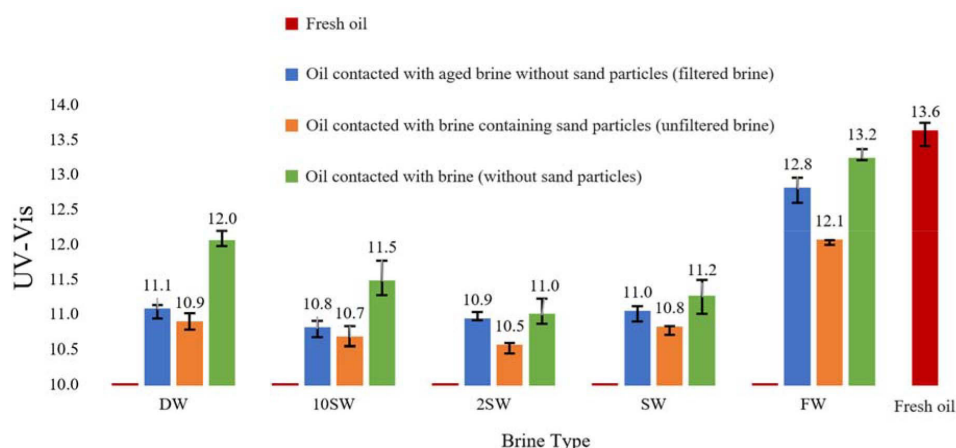


Fig. 1 Change of UV-Vis absorbance of bulk oil upon contact with different aqueous phases, with or without sand particles

Asphaltene stability decreases at higher pentane concentration, with the onset of deposition occurring around 30% pentane volume. Below 30% pentane volume, absorption remains constant. Oil-brine contact reduces absorption, indicating further asphaltene transfer from bulk oil to the interface after emulsification. Asphaltene stability varies with brine salinity: A higher asphaltene stability is observed at higher salinity. The addition of rock affects asphaltene stability, with more asphaltene removed from oil and adsorbed at the oil/water interface or adsorbed on rock surface. The zeta-potential of rock particles becomes more positive with increasing salinity, affecting asphaltene adsorption. In low-salinity water, there is no significant difference between the results with aged brine without particles (filtered brine) and brine containing rock particles. Final IFT (i.e. after brine-oil contact) is higher than the initial IFT due to asphaltene removal, with sand particles presence further reducing the IFT compared to that without sand particles.

Conclusions

This study aimed to investigate how the presence of rock, and brine salinity affect asphaltene stability in emulsified systems. Three scenarios were considered: brine without sand particles, aged brine with sand particles (filtered), and brine containing sand particles (unfiltered). Different crude oil samples and aqueous phases were used, including distilled water, diluted seawater, seawater, and high salinity formation water. A novel experimental procedure based on UV absorption was utilized in this research. Based on the findings of this study, the following conclusions can be made:

In absence of sand particles, the oil phase showed lower asphaltene content after contact with brine than the fresh crude oil, resulting in reduced UV absorption and higher IFT values. Higher asphaltene content led to increased UV absorption and decreased final IFT values.

In experiments in presence of sand particles, either

filtered or unfiltered, we found that rock dissolution increases pH, leading to increased asphaltene adsorption on the interface, reducing UV absorption of bulk oil and IFT. Moreover, presence of suspended sand particles facilitated more asphaltene separation from the bulk oil due to additional adsorption surfaces. Furthermore, this effect was more pronounced under high salinity conditions, where asphaltene molecules can bind to sand particle. In addition, at lower salinities, more asphaltene molecules were accumulated at the oil/brine interface.

These findings contribute to understanding the impact of rock on asphaltene instability during low-salinity water flooding, particularly in carbonate reservoirs with sand layers. They also provide insights for predicting organic damage and advancing simulation efforts in such environments.

References

1. Tavakkoli, M., Grimes, M. R., Liu, X., Garcia, C. K., Correa, S. C., Cox, Q. J., & Vargas, F. M. (2015). Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation. *Energy & Fuels*, 29(5), 2890-2900, doi: 10.1021/EF502188U.
2. Shojaati, F., Mousavi, S. H., Riazi, M., Torabi, F., & Osat, M. (2017). Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48): 14362-14368, doi: 10.1021/ACS.IECR.7B03331.
3. Farhadi, H., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2021). The effect of brine salinity and oil components on dynamic IFT behavior of oil-brine during low salinity water flooding: Diffusion coefficient, EDL establishment time, and IFT reduction rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107862, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107862.
4. Lashkarbolooki, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart

- water/rock system, *Energy & fuels*, 28(11): 6820-6829, doi: 10.1021/EF5015692.
5. Joonaki, E., Youzband, A. H., Burgass, R., & Tohidi, B. (2017). Effect of water chemistry on asphaltene stabilised water in oil emulsions-A new search for low salinity water injection mechanism. In 79th EAGE Conference and Exhibition , 2017(1): 1-5), European Association of Geoscientists & Engineers, doi: 10.3997/2214-4609.201701297/CITE/REFWORKS.
 6. Taherian, Z., Dehaghani, A. S., Ayatollahi, S., & Kharrat, R. (2022). The mechanistic investigation on the effect of the crude oil/brine interaction on the interface properties: A study on asphaltene structure, *Journal of molecular liquids*, 360, 119495, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119495.
 7. Kordestany, A., Hassanzadeh, H., & Abedi, J. (2019). An experimental approach to investigating permeability reduction caused by solvent-induced asphaltene deposition in porous media, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1): 361-371, doi: 10.1002/CJCE.23238.
 8. Mahani, H. & Thyne G. (2023). Chapter 2 - Low-salinity (enhanced) waterflooding in carbonate reservoirs, Editor(s): Qiwei Wang, In *Oil and Gas Chemistry Management Series, Recovery Improvement*, Gulf Professional Publishing, (3): 39-107, ISBN 9780128233634, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823363-4.00007-8>.