

بررسی آزمایشگاهی تأثیر غلظت آسفالتین و یون‌های دوظرفیتی محلول در آب بر کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب شور

امیر محمدی، محمد چهاردولی* و محمد سیم‌جو

دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۲

چکیده

کشش بین‌سطحی یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که مستقیماً بر نیروهای موینگی تأثیر می‌گذارد. از این رو، در فرآیند تولید نفت خام از مخازن نقش مهمی دارد. در این پژوهش با استفاده از روش قطره آویزان، اثرات غلظت آسفالتین در شوری‌های مختلف و یون‌های دوظرفیتی محلول در آب بر کشش بین‌سطحی بررسی شده است. فاز نفتی به شکل مخلوطی از تولوئن و نرمال هپتان (هپتول) در نظر گرفته شده و سپس آسفالتین به آن اضافه گردید تا فعالیت سطحی مولکول‌های آسفالتین و تأثیر آن بر کشش بین‌سطحی بررسی شود. آب با غلظت ۴۰/۰۰۰ ppm به‌عنوان سیال مینا و غلظت‌های ۴۰۰۰ ppm به‌عنوان آب با شوری کم و ۸۰/۰۰۰ ppm به‌عنوان آب با شوری بالا تهیه و کشش بین‌سطحی فاز نفتی-فاز آبی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش آسفالتین تا غلظتی مشخص در دامنه شوری‌های مختلف، کشش بین‌سطحی هپتول/آب شور کاهش پیدا می‌کند. کمترین مقدار کشش بین‌سطحی در شوری‌های مختلف، در آب با شوری ۴۰/۰۰۰ ppm مشاهده شد که نشان از این دارد که در شوری بهینه‌ای، حداکثر غلظت آسفالتین به سطح تماس هپتول/آب شور مهاجرت کرده و کشش بین‌سطحی را از ۲۳ mN/m به عدد ۱۶ mN/m کاهش داد. همچنین غلظت ۰/۰۵٪ آسفالتین بیانگر غلظت مهم مایسلی شدن مواد فعال سطحی بود که نشان داد که سطح تماس هپتول/آب شور تقریباً توسط مولکول‌های آسفالتین در غلظت ۰/۰۵٪ اشغال شده است. بنابراین در غلظت‌های بیشتر از این مقدار، کشش بین‌سطحی کاهش نیافت. در بخش آخر نیز اثر یون‌های دوظرفیتی محلول در آب بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش یون کلسیم تا ۴ برابر، کشش بین‌سطحی هپتول/آب شور به ۱۵ mN/m (حدود ۱۰٪ کمتر از حالت مینا) رسید که به نسبت تمامی نمونه‌ها کمترین مقدار بود.

کلمات کلیدی: کشش بین‌سطحی دینامیک، هپتول، آسفالتین، یون‌های دوظرفیتی، شوری

مقدمه

آسفالتین‌ها همواره به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و تأثیرگذارترین عناصر نفت، مطالعات زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۱-۵]. در میان بسیاری از ترکیبات موجود در نفت خام، آسفالتین‌ها، رزین‌ها و اسیدهای نفتیک مواد فعال‌کننده سطحی هستند. در میان این ترکیبات نفت خام، آسفالتین‌ها مهم‌ترین ماده فعال‌کننده سطح و اصلی‌ترین اجزای قطبی در نفت خام می‌باشند [۶-۹]. آسفالتین‌ها به‌عنوان جزئی از نفت خام تعریف می‌شوند که قابلیت انحلال در نرمال آلکان‌ها را ندارند و در حلال‌های آروماتیک محلول هستند. همچنین آن‌ها به‌عنوان سورفکتانت‌های طبیعی در نفت نیز شناخته می‌شوند [۱ و ۲]. از آنجا که پدیده‌های سطحی نقش مهمی در صنعت نفت ایفا می‌کنند، بنابراین مطالعه خواص سطحی آسفالتین‌ها در سطح تماس نفت خام/ آب شور در چند سال گذشته مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی یکی از روش‌هایی است که می‌تواند برای درک جذب آسفالتین بر روی سطح تماس نفت خام/ آب شور استفاده شود. به‌طور معمول مطالعه تأثیر آسفالتین بر خواص سطحی با استفاده از آسفالتین به‌دست آمده از نفت خام و حل کردن آن در مخلوطی از حلال‌های معطر و آلیفاتیک (به‌عنوان مثال نرمال هپتان/تولوئن یا به اصطلاح هپتول) انجام می‌شود [۴]. مطالعات متعددی در زمینه تأثیر پارامترهای مختلف بر کشش بین‌سطحی نفت/آب صورت گرفته است. هوو و همکاران خواص سطحی آسفالتین را در سطح تماس آب/هپتول و در غلظت‌های مختلف آسفالتین (۱-۰/۰۰۱٪ وزنی) و نسبت‌های مختلف هپتول مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که در شوری ثابت با افزایش غلظت آسفالتین، کشش بین‌سطحی تولوئن، هپتول با نسبت ۲۵/۷۵ (۷۵٪ تولوئن و ۲۵٪ هپتان)، هپتول ۵۰/۵۰ و هپتول ۲۵/۷۵ با گذشت حدود ۱۵ h کاهش می‌یابد، اما در نمونه هپتول ۲۵/۷۵، کشش بین‌سطحی بعد از

حدود ۱/۵ h افزایش یافت که نشان‌دهنده رسوب آسفالتین بود [۸]. یارانسون و همکاران گزارش کردند که غلظت آسفالتین بر خواص سطحی آب/نفت تأثیر می‌گذارد. سیستم مورد مطالعه آن‌ها تولوئن-آسفالتین/آب بود. نتایج آن‌ها نشان داد که فاز نفتی با ٪ بالاتر آسفالتین می‌تواند امولوسیون با پایداری کمتری را به نسبت نفت با ٪ آسفالتین کمتر تشکیل دهد [۲]. لشکربلوکی و همکاران تأثیر نمک‌های مختلف محلول در آب را بر کشش بین‌سطحی نفت اسیدی/آب شور بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند منیزیم و کلسیم به نسبت یون‌های دیگر تأثیر بیشتری بر کشش بین‌سطحی دارند. همچنین، مشاهده کردند که نمک سدیم کلرید و پتاسیم کلرید بیشترین مقدار کشش بین‌سطحی را نشان می‌دهد [۱۰]. آکستینات و همکاران مطالعه کردند که تأثیر دما بر کشش بین‌سطحی به شدت تحت تأثیر اجزای نفت خام است. به‌طوری که در نفت خام با اجزای نفتی بالا، افزایش دما باعث کاهش کشش بین‌سطحی می‌شود. این در حالی است که اجزای پارافینی و آروماتیک بر کشش بین‌سطحی تأثیری ندارند [۱۱]. نوروزی و همکاران اثر یون‌های محلول در آب را بر کشش بین‌سطحی نفت خام/آب شور بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت هر یون تا یک مقدار بهینه کشش بین‌سطحی کاهش می‌یابد و با افزایش بیشتر آن (بالاتر از مقدار بهینه) کشش بین‌سطحی افزایش پیدا می‌کند. آن‌ها همچنین نشان دادند که غلظت بهینه در سیستم‌های مختلف مقدار متفاوتی می‌باشد [۱۲]. مطالعات گذشته نشان داده است که تأثیر ترکیبات قطبی در نفت خام مانند آسفالتین تأثیر قابل توجهی بر کشش بین‌سطحی دارد. از این‌رو به‌دلیل ثابت در نظر گرفتن مابقی ترکیبات نفت خام، از نفت مدل استفاده شده است که بتوان با تغییرات در درصد آسفالتین، تأثیر آن را بر کشش بین‌سطحی مورد بررسی قرار داد.

خام یکی از مخازن جنوبی ایران استخراج شد. ابتدا نرمال هپتان به اندازه ۴۰ برابر حجم نفت، به آن اضافه گردید. سپس نمونه به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۴ الی ۵ h به هم زده شد. در مرحله بعد، محلول سیاه رنگ به دست آمده، به مدت ۲۴ h در شرایط محیطی و در مکانی ثابت قرار داده شد تا ذرات حل نشده ته نشین شوند. در این مرحله، محلول سیاه رنگ با کاغذ صافی ۱ الی ۱/۵ میکرونی صاف شد و به مدت ۲۴ h در محلی ساکن قرار داده شد. در مرحله آخر به منظور استخراج آسفالتین، نمونه در سوکسله قرار داده شد و عمل شستشو توسط نرمال هپتان تا شفاف شدن هپتان ادامه یافت [۶ و ۱۴].

اندازه گیری کشش بین سطحی

مطالعات پایه برای اندازه گیری کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب شور با استفاده از روش قطره آویزان در شرایط فشار اتمسفری و دمای 30°C انجام گردید. شکل ۱ شماتیک دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی به روش قطره آویزان را نشان می دهد. در این روش، قطره سیال با حجم ثابت و به وسیله پمپ سرنگی به درون محفظه ای که آب شور در آن قرار داشت، فرستاده می شود و با استفاده از تصویربرداری از پروفایل شکل قطره تا زمان رسیدن به مقدار تعادلی، مقدار کشش بین سطحی اندازه گیری می گردد.

بنابراین، در این پژوهش هپتول که شامل ۵۰٪ تولوئن و ۵۰٪ نرمال هپتان می باشد به عنوان نفت مدل در نظر گرفته شد. سپس، آسفالتین به هپتول اضافه شده و اثر غلظت های مختلف آسفالتین و یون های دو ظرفیتی محلول در آب بر کشش بین سطحی هپتول/آب شور مورد بررسی قرار گرفت. از روش قطره آویزان به منظور اندازه گیری کشش بین سطحی دینامیک استفاده شد. در انتها نیز نتایج به دست آمده با کمک یک رابطه ریاضی مدل سازی شد. نتایج این پژوهش می تواند به درک بهتری از تأثیر پارامترهای اشاره شده بر کشش بین سطحی نفت خام/آب شور منجر شود.

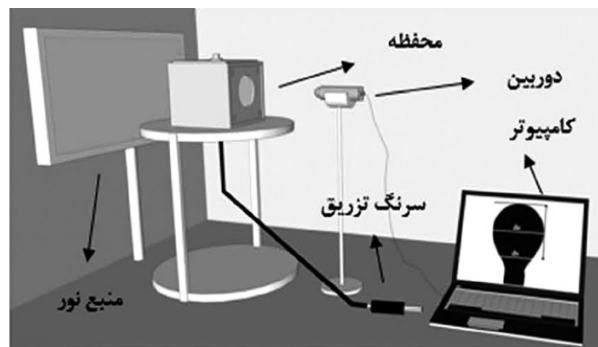
مواد و روش ها

مواد مورد استفاده

در این پژوهش آب شور استفاده شده در آزمایش ها با حل کردن مقدار مشخصی از نمک های مختلف (با خلوص بیش از ۹۹٪) در آب مقطر طبق جدول ۱ تهیه شد. آب با شوری ۴۰/۰۰۰ ppm به عنوان سیال مینا و آب با شوری پایین (۴۰۰۰ ppm) و آب با شوری بالا (۸۰/۰۰۰ ppm) به عنوان آب نمک مورد استفاده قرار گرفت [۱۳]. از ترکیب درصد مساوی از تولوئن و نرمال هپتان (با نسبت حجمی ۱:۱) به عنوان نفت مدل استفاده شد. آسفالتین مورد استفاده در هپتول با استفاده از روش استاندارد IP-143 از نفت

جدول ۱ نوع نمک و غلظت های مورد استفاده در آب با شوری های مختلف

نوع نمک	فرمول شیمیایی	مقدار نمک در آب با شوری ۴۰۰۰ ppm	مقدار نمک در آب با شوری ۴۰/۰۰۰ ppm	مقدار نمک در آب با شوری ۸۰/۰۰۰ ppm
سدیم کلرید	NaCl	۲۸/۳۵ g/L	۲۸/۳۵ g/L	۵۶/۷ g/L
کلسیم کلرید	CaCl ₂	۰/۱۸ g/L	۱/۸۳ g/L	۳/۶۶ g/L
منیزیم کلرید	MgCl ₂	۱/۳۷ g/L	۱۳/۷۴ g/L	۲۷/۴۸ g/L
سدیم بی کربنات	NaHCO ₃	۰/۰۱ g/L	۰/۱۳ g/L	۰/۲۶ g/L
سدیم سولفات	Na ₂ SO ₄	۰/۴۵ g/L	۴/۵۴ g/L	۹/۰۸ g/L
پتاسیم کلرید	KCl	۰/۰۹ g/L	۰/۸۸ g/L	۱/۷۶ g/L



شکل ۱ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی به روش قطره آویزان

آب دو بار تقطیر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ پروفایل کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب دوبار تقطیر را در غلظت‌های مختلف آسفالتین نشان می‌دهد. مطابق شکل، بیشترین مقدار کشش بین‌سطحی مربوط به محلول هپتول در عدم حضور آسفالتین می‌باشد که کشش بین‌سطحی پس از ۷۵ s حدود ۲۹/۴۵ mN/m رسیده است. به‌طور کلی، می‌توان گفت که در عدم حضور مواد فعال‌کننده سطحی، کشش بین‌سطحی عدد بیشتری را نشان می‌دهد. با اضافه کردن ۰/۱٪ وزنی آسفالتین به محلول، مشاهده شد که کشش بین‌سطحی کاهش معناداری پیدا کرده است و مقدار تعادلی این سیستم به مقدار ۲۳/۷۷ mN/m رسیده است. بنابراین با وجود گروه آب دوست در فاز آبی و گروه آب گریز در فاز آلی، مولکول‌های آسفالتین میل دارند که در فصل مشترک آب و نفت جذب شده و باعث کاهش کشش بین‌سطحی مشابه سورفکتانت شوند [۱۵]. با افزایش غلظت آسفالتین از ۰/۵ به ۰/۳٪ وزنی مشاهده می‌شود که کشش بین‌سطحی همانند غلظت ۰/۱ روند کاهشی دارد اما هر چقدر که درصد آسفالتین بیشتر می‌شود، کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب دوبار تقطیر مقدار کمتری کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که کمترین مقدار کشش بین‌سطحی این سیستم مربوط به هپتول ۰/۳٪ وزنی آسفالتین است که عدد ۱۸ mN/m به‌دست آمد.

در انتها کشش بین‌سطحی مطابق فرمول ۱ محاسبه می‌شود.

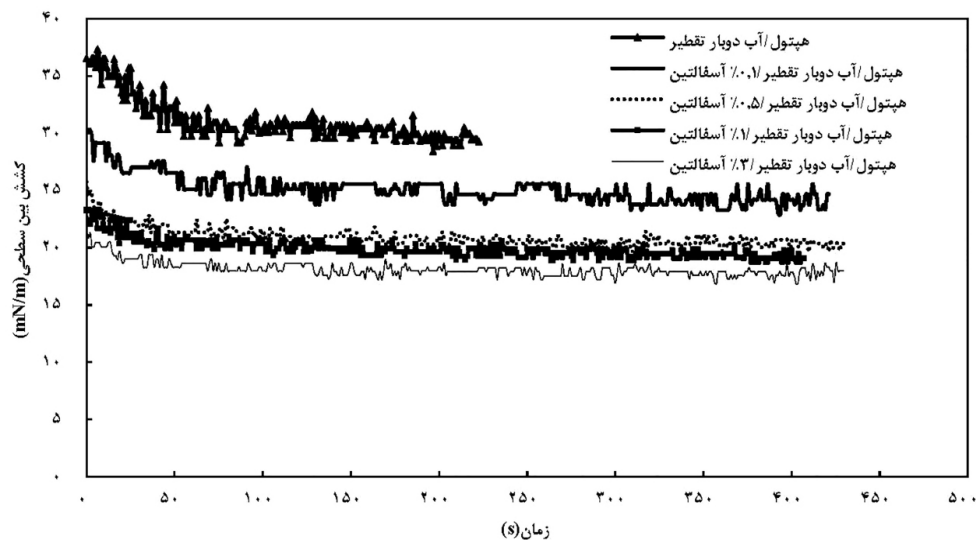
$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H} \quad (1)$$

در این رابطه $\Delta\rho$ اختلاف چگالی فاز آب و نفت، g شتاب گرانش، d_e قطر بزرگ قطره و H ضریب شکل قطره می‌باشد. در ابتدا دستگاه مورد نظر با سیستم آب مقطر/نرمال هپتان و نیز آب مقطر/تولون در دمای 30°C و فشار اتمسفری کالیبره شد. دقت دستگاه در حدود $\pm 0/3$ mN/m می‌باشد. فرآیند اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی، یک فرآیند دینامیک بوده و داده‌ها تا زمان رسیدن به تعادل بر حسب زمان ثبت گردید. لازم به ذکر است که زمان به تعادل رسیدن آزمایشات کشش بین‌سطحی برای همه نمونه‌ها تقریباً یکسان بود. به‌منظور افزایش دقت اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی و بررسی تکرارپذیری نتایج، هر آزمون حداقل دو بار تکرار گردید.

بحث و نتایج

اثر غلظت آسفالتین بر کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب شور

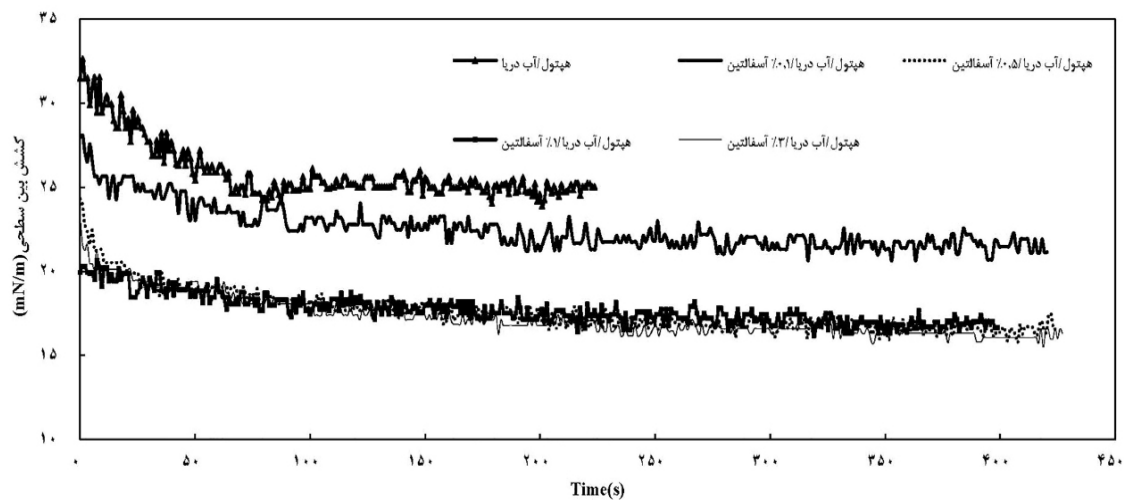
در این بخش اثر غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۰/۳٪ وزنی آسفالتین در هپتول بر کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب شور مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا اثر آسفالتین بر کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/



شکل ۲ پروفایل کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب دوبار تقطیر در غلظت‌های مختلف آسفالتین

مولکول‌های فعال در سطح نموده است [۸،۹] و [۱۵]. به دلیل وجود حداقل انرژی آزاد یا حداکثر آنتروپی این مولکول‌ها در سطح تماس آب و نفت توزیع می‌شوند. بنابراین، گروه آب دوست در فاز آبی و گروه آب گریز در فاز آلی قرار می‌گیرد. این امر باعث کاهش کشش بین سطحی می‌شود و پس از آنکه سیستم به حالت تعادل ترمودینامیکی می‌رسد مقدار کشش بین سطحی کمابیش ثابت می‌شود [۱۵]. افزایش بیشتر غلظت آسفالتین به ۰/۵٪ وزنی، کاهش شدیدتری را در پروفایل کشش بین سطحی نشان داد. در نتیجه، تنها در ۱۰ s اول، کشش بین سطحی این نمونه از مقدار اولیه $24/8 \text{ mN/m}$ به مقدار 20 mN/m رسید و در انتها نیز با شیب ملایم‌تری تا مقدار تعادلی $16/5 \text{ mN/m}$ رسید. به‌طور کلی نتایج به‌دست آمده در غلظت‌های ۱ و ۳٪ وزنی آسفالتین نیز مشابه نمونه ۰/۵٪ وزنی آسفالتین مشاهده شد، اگرچه مقدار تعادلی آن در غلظت‌های ۱ و ۳٪ وزنی به ترتیب $16/6 \text{ mN/m}$ و 16 mN/m به‌دست آمد. نتایج نشان داد که در غلظت ۰/۵٪ وزنی، سطح تماس هپتول/آب شور بیشترین مقدار آسفالتین را در خود جای داده و فراتر از این غلظت، ظرفیت کمتری در سطح تماس برای جذب آسفالتین‌های بیشتر وجود دارد.

در ادامه نیز کشش بین سطحی دینامیک سیستم هپتول در حضور آب شور $40/000 \text{ ppm}$ معادل شوری آب دریای خلیج فارس (به‌عنوان حالت مینا) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ پروفایل کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب شور $40/000 \text{ ppm}$ را در غلظت‌های مختلف آسفالتین نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳، بیشترین مقدار کشش بین سطحی در نمونه بدون آسفالتین به‌دست آمد. در این نمونه و در ۵۰ s اول کشش بین سطحی با شیب نسبتاً زیادی کاهش یافت به طوری که مقدار کشش بین سطحی آن در زمان تقریبی ۸۰ s از 33 mN/m به عدد 25 mN/m رسیده و در این مقدار به حالت تعادل می‌رسد. این کاهش در غیاب مولکول‌های آسفالتین را می‌توان به وجود یون‌های (عمدتاً دو بار مثبت) موجود در آب شور نسبت داد. با اضافه کردن ۰/۱٪ وزنی آسفالتین به هپتول مشاهده شد که کشش بین سطحی کاهش معناداری را به نسبت نمونه قبلی نشان داد به طوری که مقدار کشش بین سطحی آن از 28 mN/m به عدد 21 mN/m رسید. می‌توان گفت که حضور هم‌زمان اسکلت هیدروکربنی با ساختار آب گریز و گروه قطبی با ساختار آب دوست در مولکول‌های آسفالتین، آن را تبدیل به

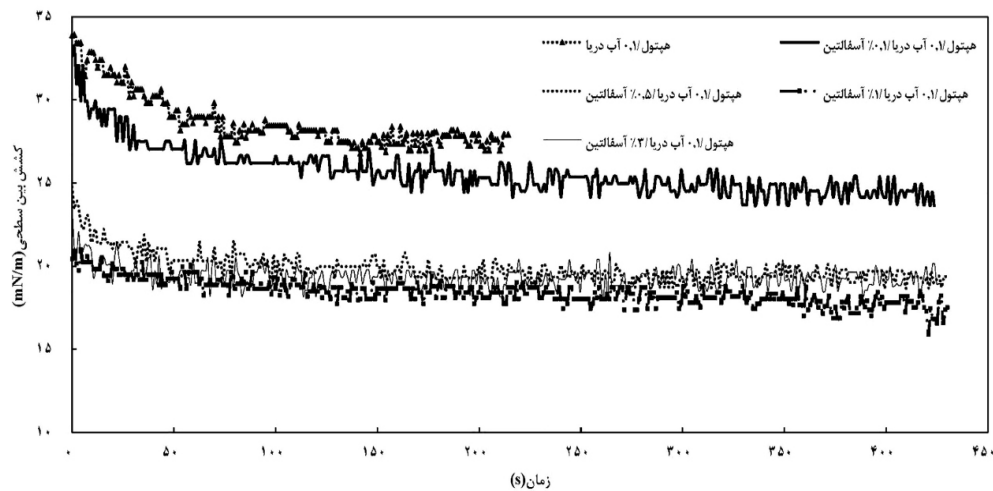


شکل ۳ پروفایل کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm در غلظت‌های مختلف آسفالتین

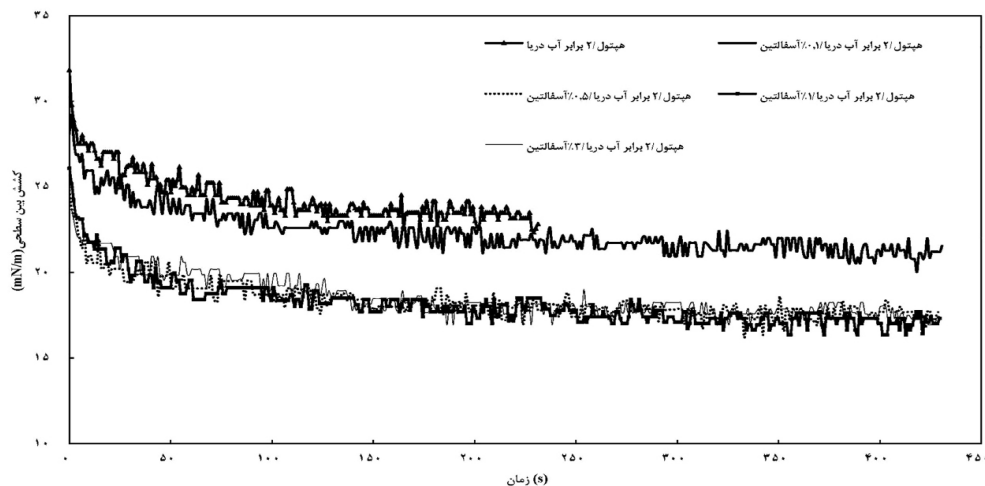
رسید. در نمونه با ۰.۳٪ وزنی آسفالتین نیز روند کشش سطحی دینامیک کمابیش مشابه نمونه ۰.۱٪ وزنی آسفالتین بود که منجر به کشش سطحی تعادلی ۱۸/۹ mN/m شد. دلیل این رفتار، رسیدن به کمترین غلظت لازم برای تشکیل مایسل‌ها در سطح تماس بود. در ادامه سیستم آب شور ۸۰/۰۰۰ ppm هپتول با غلظت‌های مختلف آسفالتین مورد مطالعه قرار گرفت و کشش بین‌سطحی دینامیک در محدوده زمانی صفر تا حدود ۴۳۰ s بررسی گردید. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. روند کلی کشش بین‌سطحی مانند سایر شوری‌ها به‌دست آمد. یک کاهش کوچک و سریع در کشش بین‌سطحی و به‌دنبال آن یک کاهش نسبتاً طولانی کشش بین‌سطحی و در نهایت رسیدن به تعادل مشاهده شد. به‌طور جزئی‌تر، بیشترین مقدار کشش بین‌سطحی در نمونه بدون آسفالتین به‌دست آمد به‌طوری‌که کشش بین‌سطحی از مقدار ۳۲ به مقدار تعادلی ۲۴ mN/m رسید. با اضافه کردن ۰.۱٪ آسفالتین به سیستم، کشش بین‌سطحی تا مقدار تعادلی ۲۱ mN/m رسید. اما با اضافه کردن مقدار بیشتری از آسفالتین به سیستم، در نمونه‌های ۰.۵، ۱ و ۰.۳٪ آسفالتین، مشاهده شد که کشش بین‌سطحی به‌طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است.

این پدیده شبیه به غلظت بحرانی مایسل^۱ سورفکتانت‌ها است و به‌عنوان غلظتی است که بالاتر از آن ساختارهای مایسل تشکیل شده است و تمام مولکول‌های سورفکتانت اضافی تمایل دارند که به صورت مایسل تجمع یابند. شکل ۴ پروفایل کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب شور ۴۰۰۰ ppm در غلظت‌های مختلف آسفالتین نشان می‌دهد. مطابق شکل، کشش بین‌سطحی اولیه سیستم آب شور ۴۰۰۰ ppm/هپتول بدون آسفالتین حدود ۳۴ mN/m است که نسبت به کشش سطحی اولیه در سیستم آب شور ۴۰۰۰۰ ppm/هپتول بدون آسفالتین مقدار بزرگتری است و در زمان‌های ابتدایی با شیب کمتری کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که کشش بین‌سطحی اولیه سیستم آب شور ۴۰۰۰ ppm/هپتول بدون آسفالتین بعد از ۵۰ s به مقدار ۲۹ mN/m می‌رسد. این نتایج تأثیر مثبت یون‌های موجود در آب دریا را در کاهش کشش بین‌سطحی سیستم هپتول/آب شور نشان می‌دهد [۱۷ و ۱۸]. با افزودن ۰.۱٪ آسفالتین به سیستم مشاهده شد که کشش بین‌سطحی با شیب نسبتاً تندی کاهش یافت و بعد از حدود ۵۰ s شیب کاهش یافته و به مقدار تعادلی ۲۴/۲ mN/m رسید. مطابق انتظار با افزایش غلظت آسفالتین به ۰.۵ و ۱٪ وزنی، کشش بین‌سطحی تعادلی کاهش یافت و به‌ترتیب به ۱۹/۳ و ۱۷/۵ mN/m

1. Critical Micelle Concentration (CMC)



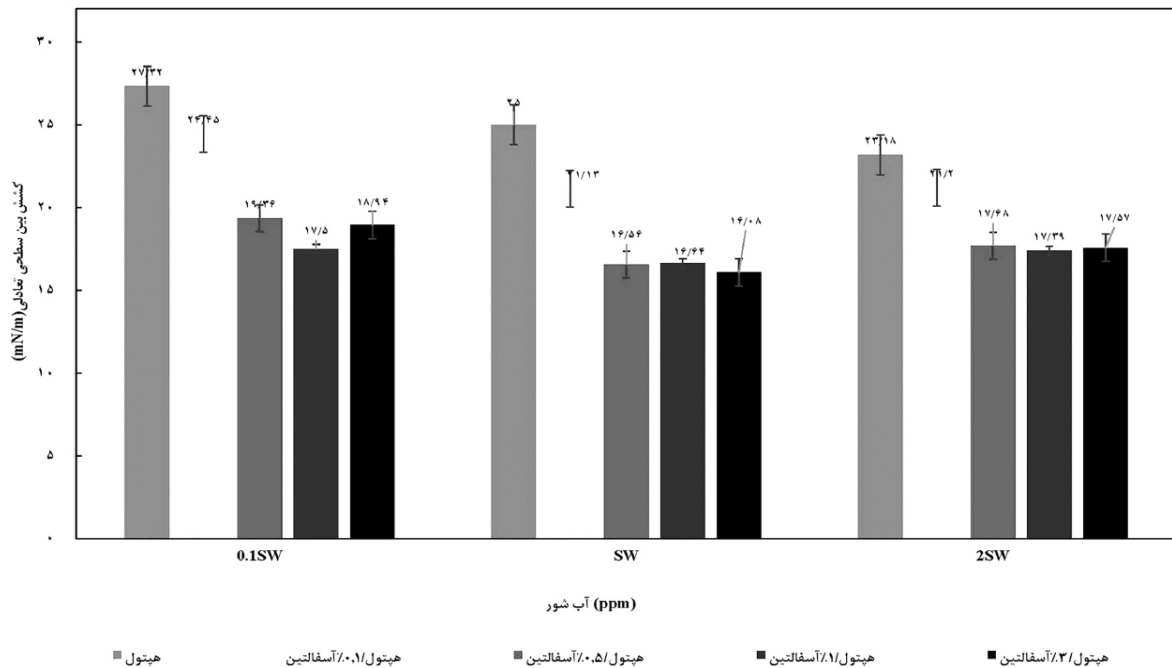
شکل ۴ پروفایل کشش بین سطحی سیستم هیتول/آب شور ۴۰۰۰ ppm در غلظت‌های مختلف آسفالتین



شکل ۵ پروفایل کشش بین سطحی سیستم هیتول/آب شور ۸۰۰۰ ppm در غلظت‌های مختلف آسفالتین

مورد نظر کاهش یافته است اما این مقدار کاهش در مقایسه با ۰/۵٪ بسیار کمتر بود (در نمونه آب دریا مقدار کشش بین سطحی در ۰/۵ و ۱٪ آسفالتین وزنی تفاوت زیادی مشاهده نشد). می‌توان اینگونه استنباط کرد که سطح تماس آب و نفت در غلظتی مابین ۰/۵ و ۱٪ وزنی از آسفالتین تا حد زیادی اشغال شده است. بنابراین با افزایش بیشتر غلظت آسفالتین در سیستم، کشش بین سطحی نمی‌تواند به مقدار کمتری کاهش یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که یک محدوده بهینه‌ای از شوری به منظور تسهیل مهاجرت مولکول‌های آسفالتین به سطح تماس هیتول/آب شور وجود دارد.

کمترین مقدار مربوط به نمونه با ۱٪ آسفالتین می‌باشد که مقدار کشش بین سطحی آن از ۲۲ به مقدار تعادلی ۱۷/۳ mN/m رسید. در شکل ۶ مقدار کشش بین سطحی تعادلی در شوری‌های مختلف و غلظت‌های مختلف آسفالتین مقایسه شده است. به‌طور کلی، می‌توان گفت که مقدار غلظت آسفالتین و همچنین شوری موجود در سیستم مورد مطالعه مقدار بهینه‌ای دارد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آسفالتین تا مقدار ۰/۵٪، مقدار کشش بین سطحی در تمامی نمونه‌ها کاهش زیادی پیدا کرد. با افزایش غلظت آسفالتین به ۱٪ وزنی، مشاهده شد که هرچند کشش بین سطحی سیستم



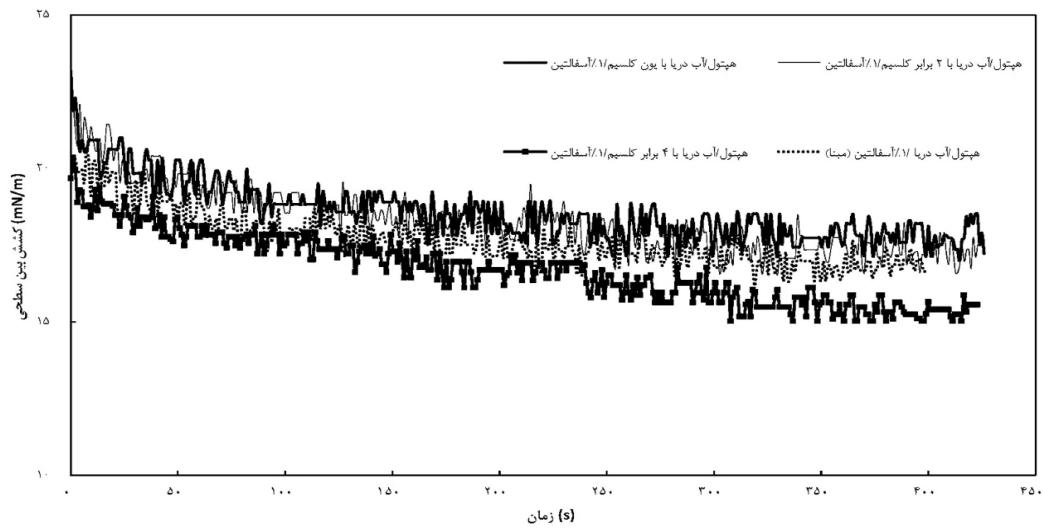
شکل ۶ کشش بین سطحی تعادلی سیستم هپتول/آب شور در غلظت‌های مختلف آسفالتین و شورهای مختلف

در آب شور، قدرت یونی ثابت در نظر گرفته شد و تنها یون‌های دو ظرفیتی (کلسیم، منیزیم و سولفات) جهت بررسی‌های بیشتر تا ۴ برابر افزایش پیدا کرده است. سپس این نمونه‌ها با آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm که حاوی تمامی یون‌های موجود در آب شور است (مطابق جدول ۱) مقایسه شد شکل ۷ کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm (با یون کلسیم) در حضور ۱٪ آسفالتین را نشان می‌دهد. قدرت یونی در تمامی محلول‌های آب شور یکسان در نظر گرفته شده است. مطابق شکل مشاهده می‌شود که با افزایش یون کلسیم در سیستم از یک به چهار برابر، کشش بین سطحی سیستم ابتدا افزایش سپس کاهش یافت، به طوری که در کمترین مقدار (۴ برابر یون کلسیم) کشش بین سطحی از مقدار ۲۰ mN/m در آب (در حالت مینا) به حدود ۱۵ mN/m رسید. اما در شکل‌های ۸ و ۹ که به ترتیب کشش بین سطحی سیستم هپتول/آب شور ۴۰۰۰۰ ppm را در حضور یون منیزیم و سولفات نشان می‌دهد.

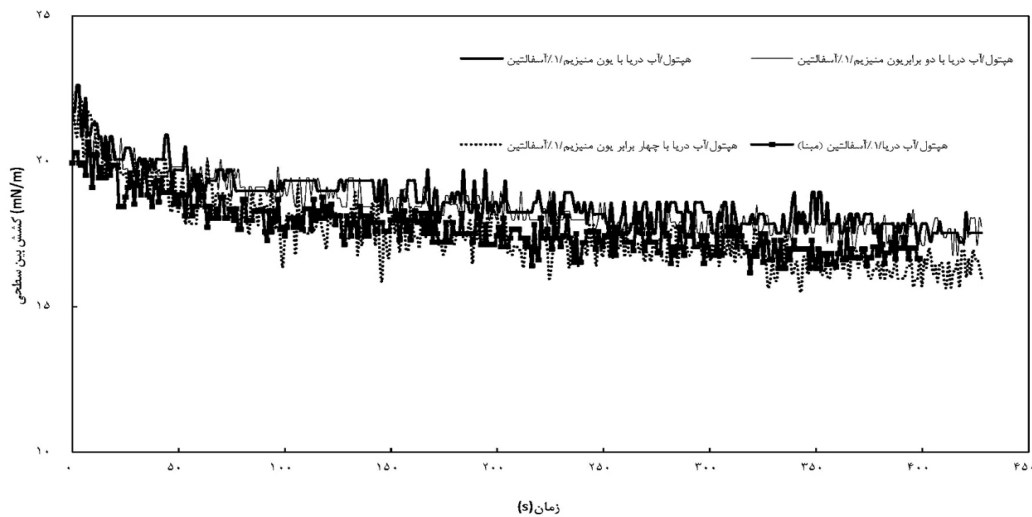
این می‌تواند مشابه رفتار سورفکتانت‌های تجاری، در سیستم‌های حاوی نفت‌ها و آب شورهای مختلف باشد [۸، ۱۶، ۱۸، ۱۹ و ۲۰].

اثر یون‌های دو ظرفیتی

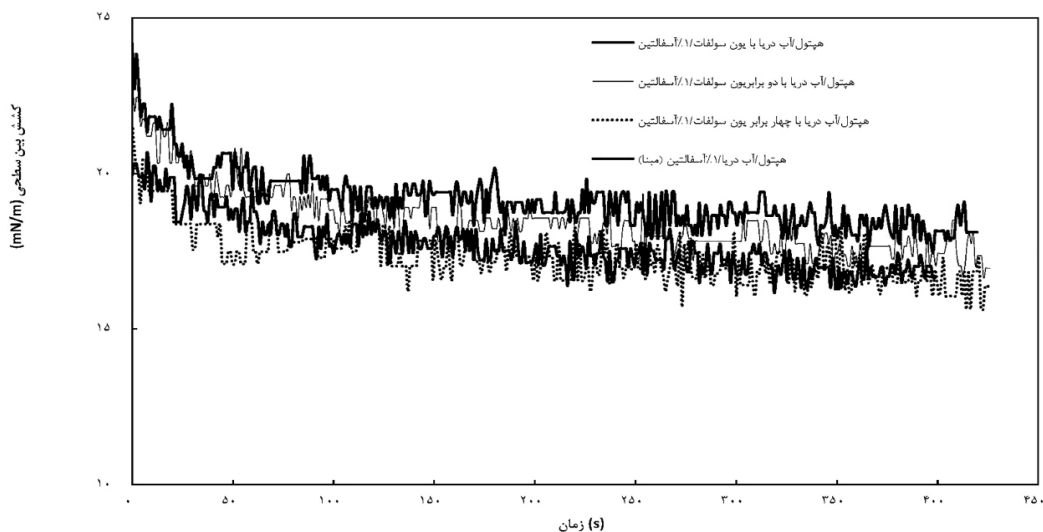
در این بخش اثر یون‌های دو ظرفیتی محلول در آب شور بر روی کشش بین سطحی سیستم هپتول در حضور ۱٪ آسفالتین مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در اکثر نمونه‌ها مقدار کشش بین سطحی تا غلظت ۱٪ روند کاهشی داشته و سپس بعد از این غلظت در نمونه‌های ۱/۱ و ۲ برابر آب دریا روند به صورت افزایشی شده و یا همانند نمونه آب دریا کشش بین سطحی کاهش بسیار کمی پیدا کرده است، بنابراین غلظت ۱٪ وزنی آسفالتین برای بررسی بیشتر مورد آزمایش قرار گرفت. تست‌ها در دمای ۳۰ °C انجام شد. با توجه به اینکه در بین شورهای مختلف، کمترین مقدار کشش بین سطحی در آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm مشاهده شد، بنابراین اثر یون‌ها بر روی این شوری (حالت مینا) مورد بررسی قرار گرفت. به طور جزئی‌تر با افزایش یون‌های دو ظرفیتی



شکل ۷ کشش بین سطحی آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm حاوی یون کلسیم/هیپتول با ۰.۱٪ وزنی آسفالتین



شکل ۸ کشش بین سطحی آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm حاوی یون منیزیم/هیپتول با ۰.۱٪ وزنی آسفالتین



شکل ۹ کشش بین سطحی آب شور ۴۰/۰۰۰ ppm حاوی یون سولفات/هیپتول با ۰.۱٪ وزنی آسفالتین

نفتی، کشش بین‌سطحی به‌صورت دینامیک کاهش پیدا می‌کند تا به یک سطح تعادلی برسد. به منظور مدل‌سازی نتایج و انطباق مدل با داده‌های آزمایشگاهی و به‌دست آوردن زمان آسودگی (جذب) از مدل واپاشی نمایی^۱ طبق رابطه ۲ استفاده شده است.

$$\gamma_t = \gamma_{eq} + (\gamma_0 - \gamma_{eq})e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

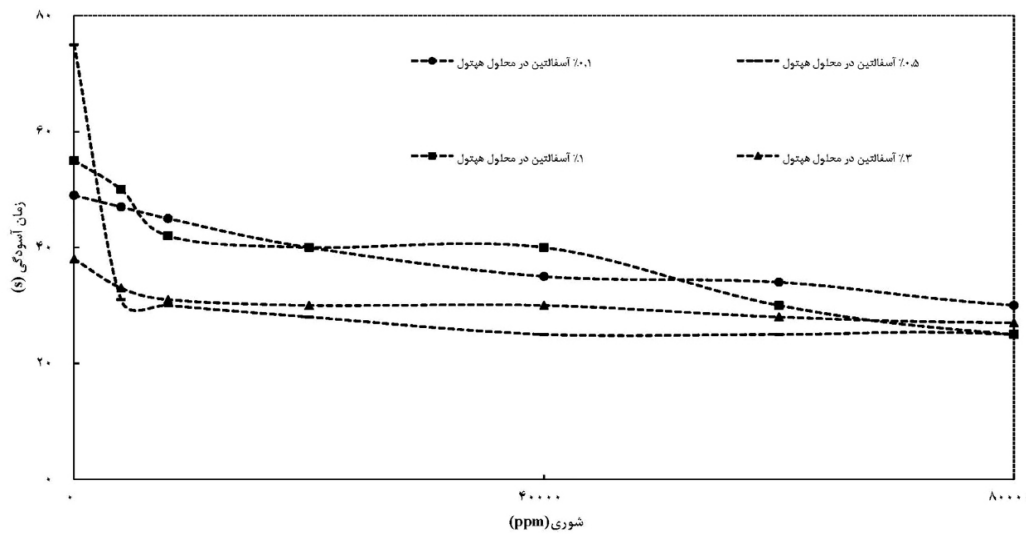
در این رابطه γ_t عبارت است از کشش بین‌سطحی در زمان t ، γ_{eq} بیانگر کشش بین‌سطحی تعادلی، γ_0 بیانگر کشش بین‌سطحی در زمان اولیه و τ بیانگر پارامتر هم واحد با زمان برای نشان دادن زمان آسودگی می‌باشد. زمان آسودگی زمان لازم برای ورود آسفالتین به سطح تماس آب و نفت و در پی آن کاهش کشش بین‌سطحی را تخمین می‌زند [۱۵، ۱۸، و ۲۵]. در واقع در این بخش زمان جذب آسفالتین در سطح تماس هپتول/آب شور بررسی شد زیرا مشخص شدن زمان جذب ترکیبات قطبی به سطح تماس آب و نفت به منظور کاهش کشش بین‌سطحی از اهمیت بالایی برخوردار است. مطابق با رابطه با در دست داشتن زمان کشش بین‌سطحی تعادلی (لحظه‌ای که کشش بین‌سطحی تقریباً به عدد ثابتی رسیده است) و کشش بین‌سطحی در زمان صفر، زمان جذب آسفالتین به‌دست آمد. با داشتن این مدل و با بررسی اثر شوری و غلظت آسفالتین می‌توان حداقل زمان جذب آسفالتین در سطح تماس هپتول/آب شور را به‌دست آورد. این مدل با داده‌های آزمایشگاهی (به استثنای زمان‌های اولیه)، انطباق قابل قبولی را نشان داد، اما انطباق نیافتن داده‌های آزمایشگاهی در زمان‌های ابتدایی نشان داد که زمان آسودگی^۲ به‌طور کامل نمایی نیست [۱]. شکل ۱۰ زمان آسودگی را برای سیستم‌های حاوی ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۳٪ وزنی آسفالتین در فاز نفتی (هپتول) برحسب شوری آب نشان می‌دهد.

می‌توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت یون‌های منیزیم و سولفات تا ۴ برابر، کشش بین‌سطحی ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته و به مقدار حالت مینا مقدار نزدیک شده است. دلیل این اتفاق می‌تواند این باشد که حضور یون‌های دو ظرفیتی در شوری‌های بالا باعث می‌شود تا سطح تماس از آسفالتین تخلیه شود و کشش بین‌سطحی نتواند مقدار بیشتری کاهش پیدا کند [۶، ۹، ۲۲ و ۲۳]. همچنین، لازم به ذکر است که یون‌های دو ظرفیتی کلسیم، منیزیم و سولفات در فاز آبی تمایل شدید جهت برقراری پیوند با مولکول‌های آب را دارند بنابراین، با شکستن پیوندهای بین مولکول‌های آب، هیدراته خواهند شد. از طرفی به دلیل وجود ترکیبات قطبی از جمله آسفالتین در فاز نفتی، باعث تجمع مواد فعال سطحی در سطح بین فاز نفتی و آبی خواهد شد، در نتیجه کشش بین‌سطحی آب نفت کاهش پیدا خواهد کرد [۲۲]. در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است که هر یون محلول در آب شور می‌تواند تأثیر متفاوتی بر کشش بین‌سطحی نفت/آب بگذارد. به‌عنوان مثال گزارش شده است که یون کلسیم تمایل به واکنش با مولکول آسفالتین دارد. بنابراین، هم‌افزایی یون کلسیم و آسفالتین و حضور آن‌ها در سطح تماس نفت/آب شور می‌تواند کشش بین‌سطحی را به نسبت سایر یون‌ها بیشتر کاهش دهد [۲۳]. در انتها لازم به ذکر است که در این بخش و با مقایسه تأثیر یون‌های دو ظرفیتی محلول در آب شور مشخص گردید که افزایش یون کلسیم تا ۴ برابر باعث کاهش بیشتر کشش بین‌سطحی به نسبت یون‌های منیزیم و سولفات شده است.

مدل‌سازی کشش بین‌سطحی دینامیک هپتول در حضور آسفالتین

به‌طور کلی رفتار دینامیک کشش بین‌سطحی نتیجه وجود ترکیبات قطبی در نفت خام مانند آسفالتین و یون‌های موجود در آب شور به‌علت مهاجرت به سطح تماس آب و نفت می‌باشد [۲۰]. در این آزمایش‌ها به دلیل وجود آسفالتین در فاز

1. Mono Exponential Decay Model
2. Relaxation Time



شکل ۱۰ زمان آسودگی محلول هپتول در غلظت‌های مختلف آسفالتین و دامنه شوری

است [۲۵]. همچنین در غلظت پایین آسفالتین در محلول هپتول یعنی ۰/۱٪ وزنی زمان آسودگی بیشتر از غلظت‌های بالای آسفالتین در سیستم مورد نظر به دست آمد. به عنوان نتایج به دست آمده در این بخش می‌توان اشاره کرد که به‌طور کلی افزایش شوری و افزایش غلظت آسفالتین در سیستم مورد مطالعه، زمان جذب آسفالتین در سطح تماس آب و نفت مدل را کاهش داده است. هرچند افزایش غلظت آسفالتین و شوری مقدار بهینه‌ای را نشان داد به عبارتی افزایش شوری از ۴۰/۰۰۰ ppm به ۸۰/۰۰۰ ppm نتوانست به‌طور معناداری باعث کاهش زمان جذب آسفالتین در سطح تماس باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد که اثر هم‌افزایی شوری و آسفالتین می‌تواند به کاهش سریع‌تر کشش بین‌سطحی دینامیک و رسیدن به تعادل منجر شود.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف بررسی رفتار سطحی آسفالتین و همچنین تأثیر یون‌های دو ظرفیتی موجود در آب شور بر سطح تماس نفت/آب شور انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که وجود مولکول‌های آسفالتین تا ۰/۵٪ در سیستم هپتول/آب شور باعث

همچنان‌که مشاهده می‌شود در نمونه نفت مدل حاوی ۰/۱٪ وزنی آسفالتین، زمان آسودگی با شیب ملایمی کاهش یافته است به طوری که زمان آسودگی از ۵۰ s به ۳۰ s رسیده است. با اضافه کردن آسفالتین به سیستم در نمونه نفت مدل حاوی غلظت ۰/۵٪ وزنی، با افزایش شوری از آب دوبار تقطیر به ۴۰۰۰ ppm، زمان آسودگی و مطابق با آن زمان جذب آسفالتین در سطح تماس آب و نفت کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته و به حدود ۳۰ s رسیده است که به نظر می‌رسد تأثیر افزوده شدن یون‌های مختلف در آب شور باشد. همچنین با افزایش شوری مشاهده می‌شود که زمان آسودگی با شیب ملایم‌تری کاهش می‌یابد. در نمونه حاوی ۰/۱٪ وزنی آسفالتین نیز مشاهده می‌شود که روند کلی نمودار کاهشی است به طوری که زمان آسودگی از ۵۵ s به ۲۵ s رسیده است. در نمونه ۰/۳٪ وزنی آسفالتین نیز روند کاهشی زمان جذب آسفالتین و زمان آسودگی کاهش یافته است اما به نسبت نمونه‌های دیگر شیب ملایم‌تری دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که زمان آسودگی، با افزایش شوری کاهش می‌یابد و بیانگر این است که افزایش شوری باعث تسریع روند جذب آسفالتین به سطح تماس هپتول/آب شور شده

کلسیم، منیزیم و سولفات مشاهده شد که در حضور چهار برابری یون کلسیم در آب شور ppm ۴۰/۰۰۰، کشش بین سطحی هپتول/آب شور به ۱۵ mN/m (حدود ۱۰٪ کمتر از حالت مینا) رسید که به نسبت تمامی نمونه‌ها کمترین مقدار بود. همچنین با مدل‌سازی نتایج مشخص گردید که زمان آسودگی، با افزایش شوری کاهش می‌یابد که بیانگر این است که شوری باعث تسریع روند جذب آسفالتین به سطح تماس شده است. علاوه بر این، طبق نتایج به دست آمده در این مقاله مشخص گردید که افزایش شوری و آسفالتین تا غلظتی بهینه توانست به کاهش سریع‌تر کشش بین سطحی دینامیک و رسیدن به تعادل منجر شود.

کاهش محسوس کشش بین سطحی در تمام محدوده شوری شود. به طوری که نتایج نشان داد که در غلظت ۵٪ آسفالتین به نسبت عدم حضور آسفالتین در سیستم در آب شور ppm ۴۰۰۰، ppm ۴۰/۰۰۰ و ppm ۸۰/۰۰۰ کشش بین سطحی به ترتیب ۲۹٪، ۳۳٪ و ۲۴٪ کاهش یافت. با افزایش غلظت آسفالتین به ۱ و ۳٪ وزنی، به دلیل اشغال سطح تماس آب و نفت از آسفالتین، کشش بین سطحی به نسبت نمونه‌های با ۵٪ وزنی تغییر محسوسی نکرد و در بیشترین حالت در نمونه آب شور ppm ۴۰۰۰، کشش بین سطحی حدود ۲ mN/m کاهش یافت. این پدیده را می‌توان به محدوده بهینه شوری به منظور تسهیل مهاجرت مولکول‌های آسفالتین به سطح تماس هپتول/آب شور نسبت داد. در بخش بعدی و با بررسی اثر یون‌های دو ظرفیتی مانند

مراجع

- [1]. Jeribi M, Almir-Assad B, Langevin D, Henaut I, Argillier J F (2002) Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 2: 268–272.
- [2]. Sztukowski D M, Yarranton H W (2005) Rheology of asphaltene- toluene/water interfaces, *Langmuir*, 21, 25: 1651–11658.
- [3]. Rane J P, Pauchard V, Couzis A, Banerjee S (2013) Interfacial rheology of asphaltenes at oil – water interfaces and interpretation of the equation of state, *Langmuir*, 29, 15: 4750–4759.
- [4]. Giraldo J, Nassar N N, Benjumea P, Pereira-Almao P, Cortés F B (2013) Modeling and prediction of asphaltene adsorption isotherms using Polanyi's modified theory, *Energy and Fuels*, 27, 6: 2908–2914.
- [5]. Cimino R, Corraera S, Del Bianco A, Lockhart T P (1995) Solubility and phase behavior of asphaltenes in hydrocarbon media, in *asphaltenes*, Springer, 97–130.
- [6]. Moghadasi R, Kord S, Moghadasi J, Dashti H (2019) Mechanistic understanding of asphaltenes surface behavior at oil/water interface: An experimental study, *Journal of Molecular Liquids*, 285: 562–571.
- [7]. Mohammadi M, Zirrahi M, Hassanzadeh H (2020) Adsorption kinetics of asphaltenes at the heptol–water interface, *Energy and Fuels*, 34, 3: 3144–3152.
- [8]. Hu C, Garcia N C, Xu R (2016) Interfacial properties of asphaltenes at the heptol-brine interface, *Energy and Fuels*, 30, 1: 80–87.
- [9]. Zhang S, Zhang L, Lu X (2017) Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature, *Fuel*, 212: 387–394.
- [10]. 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 and Engineering Data*, 59, 11: 3624–3634.
- [11]. Akstinat M H (1981) Surfactants for enhanced oil recovery processes in high salinity systems—Product selection and evaluation, in *Proceeding of the 3rd European Symposium on Enhanced Oil Recovery*, 43.
- [12]. Khaksar Manshad A, Olad M, Taghipour S A, Nowrouzi I, Mohammadi A H (2016) Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 223: 987–993.
- [13]. Kakati A, Sangwai J S (2018) Wettability alteration of mineral surface during low-salinity water flooding: role of salt type, pure alkanes, and model oils containing polar components, *Energy and Fuels*, 32, 3: 3127–3137.
- [14]. Juyal P, McKenna A M, Fan T (2013) Joint industrial case study for asphaltene deposition, *Energy and Fuels*, 27, 4: 1899–1908.

- [15]. Moeini F, Hemmati-sarapardeh A, Ghazanfari M, Masihi M, Ayatollahi S (2014) Towards mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: the roles of salinity, temperature and pressure, *Fluid Phase Equilib*, 375: 191–200.
- [16]. Lashkarbolooki M, Riazi M, Ayatollahi S (2017) Effect of CO₂ and natural surfactant of crude oil on the dynamic interfacial tensions during carbonated water flooding: experimental and modeling investigation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159: 58–67.
- [17]. Yarranton H W, Masliyah J H (1996) Gibbs- langmuir model for interfacial tension of nonideal organic mixtures over water, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 5: 1786–1792.
- [18]. Kumar B (2012) Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems, University of Calgary.
- [19]. Ratnakar R R, Dindoruk B, Wilson L (2016) Use of DME as an EOR agent: Experimental and modeling study to capture interactions of DME, brine and crudes at reservoir conditions, in *Proceedings- SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1–15.
- [20]. De Malmazet E, Risso F, Masbernat O, Pauchard V (2015) Coalescence of contaminated water drops at an oil/water interface: Influence of micro-particles, *Colloids Surfaces A Physicochem, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482: 514–528.
- [21]. Lashkarbolooki M, Ayatollahi S (2018) Effects of asphaltene, resin and crude oil type on the interfacial tension of crude oil/brine solution, *Fuel*, 223: 261–267.
- [22]. Mahmoudvand M, Javadi A, Pourafshary P (2019) Brine ions impacts on water-oil dynamic interfacial properties considering asphaltene and maltene constituents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579, July, 123665.
- [23]. Nowrouzi I, Manshad A K, Mohammadi A H (2018) Effects of dissolved binary ionic compounds and different densities of brine on interfacial tension (IFT), wettability alteration, and contact angle in smart water and carbonated smart water injection processes in carbonate oil reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 254: 83–92.
- [24]. Buckley J S, Fan T (2007) Petrophysics-The SPWLA, *Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description*, 48: 03.
- [25]. 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.



Experimental Study on the Effect of Asphaltene Concentration and Water-soluble Divalent Ions on the Interfacial Tension of Heptol/brine System

Amir Mohammadi, Mohammad Chahardowli* and Mohammad Simjoo

Sahand Faculty of Petroleum and Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

behrouz.harimi@alum.sharif.edu

DOI:10.22078/PR.2021.4322.2958

Received: October/22/2020

Accepted: November/23/2021

Introduction

Asphaltenes are the most important components of oil, and they have been studied extensively in the literature [1-7]. Among the crude oil compounds, asphaltenes are the most important surface active agents and the main polar components in crude oil [7-9]. Asphaltenes are defined as a component of crude oil that is insoluble in n-alkanes and soluble in aromatic solvents. They are also known as natural surfactants in crude oil [1,2]. Since The interfacial phenomenon is considered very important in plays an important role in the oil industry, and thus the study of the interfacial property of asphaltenes at their crude oil/brine systems has received more attention in the last few years [10-11]. Measurement of interfacial tension (IFT) is one of the methods that can be used to understand the adsorption of asphaltene on the interface of crude oil/brine. The effect of asphaltene on interfacial property is typically studied using asphaltene extracted from crude oil and dissolving in a mixture of aromatic and aliphatic solvents (e.g. n-heptane/toluene or so-called heptol). Several studies have been performed on the effect of different parameters on the interfacial property of crude oil/brine [2,8,10]. In this study, the effect of asphaltene concentrations and water-soluble divalent ions on IFT of heptol/saline was investigated. The pendant drop method was used to measure the dynamic IFT (DIFT). Finally, the results were modeled using a mathematical equation. The results of this study can lead to a better understanding of the effect of the mentioned parameters on the IFT of crude oil/brine.

Materials and Methods

Materials

In this study, seawater with a salinity of 40,000 ppm (SW) was chosen as the base aqueous phase. Moreover, the aqueous phase with salinities of 4000 ppm (0.1SW) and of 80,000 ppm (2SW) were prepared to mimic the low salinity (LSW) and high salinity water (HSW) conditions. The oleic phase was simplified in the form of a miscible mixture of toluene and n-heptane (heptol) with a volume ratio of 1:1 while having asphaltene with different concentrations of 0.1, 0.5, 1 and 3 wt.%. The asphaltene used in this study was obtained from one of the Iranian oil reservoirs. The standard IP-143 method was used to extract asphaltene from the crude oil. The pendant drop method was used to measure IFT. Also, each IFT measurement was repeated at least two times with an accuracy of ± 0.3 mN/m.

Experimental Set-Up

In this study, IFT was measured by the pendant drop technique, which it is illustrated schematically in Figure 1. The system was calibrated with n-heptane/deionized water and toluene/deionized water at 30 °C.

Results and Discussion

Effect of Asphaltene Concentration on IFT

In this section, the effect of asphaltene with concentrations of 0.1, 0.5, 1 and 3 wt.% on IFT of the heptol/brine system is discussed.

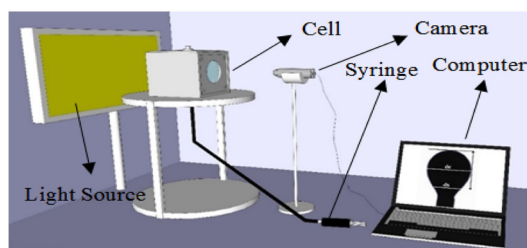


Fig. 1 Schematic of Pendant drop set-up.

In general, the equilibrium IFT of heptol/SW in the presence of similar asphaltene concentration is lower than the equilibrium IFT of heptol/0.1 SW. This could happen due to the presence of ions in SW that accelerates the migration of asphaltene molecules into the interface of heptol/SW. But, this positive effect is not observed, when the salinity increases, i.e., for the case of 2 SW, as seen in Figure 2.

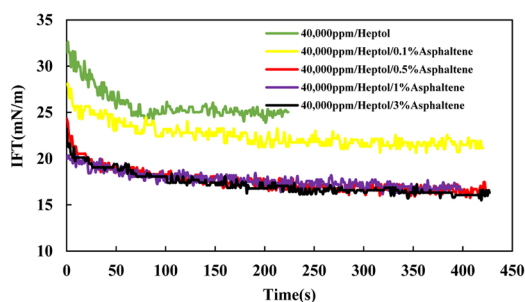


Fig. 2 IFT profile of SW (40000 ppm)/heptol at different asphaltene concentrations.

The Effect of Divalent Ions on IFT

The effect of the increase in calcium ion, magnesium ion or sulfate ion in SW (40,000 ppm) was also studied. Results showed that when ions increased twice IFT increased a bit. This can be attributed to the fact that the interface of heptol/brine was partially discharged from asphaltene molecules, which increased IFT [6]. However, when the concentration of ions increased four times, IFT reduced to a smaller value compared to the base case. It is also important to note that the change of calcium concentration led to a larger reduction in IFT in comparison to magnesium and sulfate, as seen in Figure 3. It was also found out that calcium ions desire to keep a close contact with asphaltene molecules, so the synergy of calcium ion and asphaltene molecule at the heptol/brine interface could further reduce IFT than other ions [12].

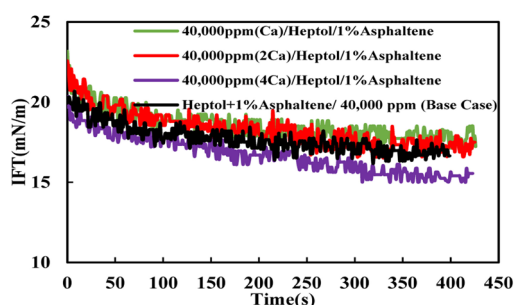


Fig. 3 IFT profile of SW (Calcium ion)/heptol in the presence of 1wt.% asphaltene.

Conclusions

Results show that the presence of asphaltene molecules in the heptol/brine system leads to a significant reduction in IFT. Moreover, the increase in the asphaltene concentration from 0.1 to 0.5 wt.% has a positive effect on reducing the IFT of the heptol/brine system, but beyond 0.5 wt.%, there is a slight decrease in the value of IFT. The study of the effect of divalent ions such as calcium, magnesium and sulfate showed that only in the presence of four times the calcium ion, the IFT was obtained less than the base case IFT.

References

1. Jeribi M, Almir-Assad B, Langevin D, Henaut I, Argillier J F (2002) Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. *Journal of Colloid Interface Science*, 256, 2: 268–272.
2. Sztukowski D M, Yarranton H W (2005) Rheology of asphaltene-toluene/water interfaces. *Langmuir*, 21, 25: 11651–11658.
3. Rane J P, Harbottle D, Pauchard V, Couzis A, Banerjee S (2012) Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil-water interface and nanoaggregation in the bulk. *Langmuir*, 28, 26: 9986–9995.
4. Cimino R, Corra S, Del Bianco A, Lockhart T P (2013) Solubility and Phase Behavior of Asphaltenes in Hydrocarbon Media, *Asphaltenes*, 97–130.
5. Giraldo J, Nassar N N, Benjumea P, Pereira-Almao P, Cortés F B (2013) Modeling and prediction of asphaltene adsorption isotherms using Polanyi's modified theory, *Energy and Fuels*, 27, 6: 2908–2914.
6. Zhang S, Zhang L, Lu X (2017) Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature, *Fuel*. 212387–394.
7. Mohammadi M, Zirrahi M, Hassanzadeh H (2020) Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Heptol-Water Interface, *Energy and Fuels*, 34, 3: 3144–3152.
8. Hu C, Garcia N C, Xu R (2016) Interfacial Properties of Asphaltenes at the Heptol-Brine Interface, *Energy and Fuels*, 30, 1: 80–87.
9. Moghadasi R, Kord S, Moghadasi J, Dashti H (2019) Mechanistic understanding of asphaltene surface behavior at oil/water interface: An experimental study, *Journal of Molecular Liquids*, 285, 562–571.
10. Khaksar Manshad A, Olad M, Taghipour S A, Nowrouzi I, Mohammadi A H (2016) Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 223: 987–993.
11. 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 and Engineering Data*, 59, 11: 3624–3634.

12. Nowrouzi I, Manshad AK, Mohammadi AH (2018) Effects of dissolved binary ionic compounds and different densities of brine on interfacial tension (IFT), wettability alteration and contact angle in smart water and carbonated smart water injection processes in carbonate oil reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 254: 83–92.