مطالعه نحوه جذب آسفالتين روى سطوح سنگ مخزن با به کارگیری مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

مجید محمدی<sup>۱</sup> و سید علی موسوی دهقانی<sup>۴۰</sup> ۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده نفت ۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پردیس توسعه صنایع بالادستی mousavisa@ripi.ir

#### ىكىدە

در این مقاله با استفاده از آسفالتین استخراج شده از یک نمونه نفت خام از میادین نفتی جنوبی ایران و چند مینرال سنگ مخزن مختلف، مقدار جذب سطحي آسفالتين بعد از تعيين غلظت تعادلی با استفاده از دستگاه UV/VIS (۳۲۸ nm) محاسبه شده است. جذب آسفالتين بر روی چهار مينرال کائولن، کلسيت، دولومیت و کوارتز مورد آنالیز و مقایســه قرار داده شد که از میان مینرال ها بیشترین جذب برای کائولن مشاهده شد. از مدل لانگ مویر اصلاح شده برای مقایسه بین دادههای آزمایشگاهی و مدل استفاده شـد. پارامترهای مدل لانگ مویر اصلاح شده از چهار مدل خطی با استفاده از روش رگرسیون خطی به دست آمد. نتایج نشــان میدهد که کائولن، کلسیت و کوارتز از مــدل عمومی ایزوترم لانگ مویر پیـروی میکنند که مؤید این مطلب است که جذب آسفالتین بر روی سطح مینرال آنها به صورت تــک لايه صورت مي گيرد. ولي دولوميت نسـبت به سایر مینرال ها رفتار متفاوتی از خود نشان داد. دولویت از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر پیروی نمی کند، که ثابت نمی کند جذب آسـفالتین بر روی سطح مینرال به صورت چند لايه صورت مي گيرد. از مدل ايزوترم لانگ موير اصلاح شده برای توجیه جذب چند لایه استفاده شد و مشاهده گردید

www.SID.ir

پژه**ش** نفت

سال بیست و سوم شماره ۷۶ صفحه، ۱۶۷–۱۵۴ ۱۳۹۲ تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۴/۲۳ ۱۱/۱۲/۱۸

که تطابق خوبی بین خروجی های مدل با داده های حاصل از نتایج آزمایشگاهی وجود دارد. در کائولن، کلسیت، دولومیت و کوار تز، در Xهای بهینه (در ایزو ترم خطی مدل اول)، مقادیر R<sup>2</sup> به تر تیب برابر است با ۰/۹۹۱، ۰/۹۹٤، ۰/۹۹۵ و ۰/۹۹۱ می باشد.

واژههای کلیدی: آسفالتین، مینزال سنگ مخزن، جذب تک لایه و چند لایه، ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

## مقدمه

آسفالتینها جزء سنگین ترین مولکولهای نفت خام هستند که در ساختمان آنها مولکولهای نفتی و آروماتیکی متراکم متعددی وجود دارد. جرم مولکولی آسفالتینها از چند صد تا چند هزار دالتون متغیر است. آسفالتینها حاوی مولکولهای قطبی هستند و قسمت اعظم اتمهای ناهمگون (S,O,N) و بخش عمده فلزات موجود در نفت در آنها قرار گرفته است [1]. از طرف دیگر ترکیبات آسفالتینی به دلیل دارا بودن ساختار حلقوی، در حلالهای آروماتیکی و حلقوی مانند تولوئن و بنزن به خوبی حل می شوند. اما

در حلالهای شیمیایی نرمال آلکانها مانند نرمال هگزان یا نرمال هپتان حل نمی شوند، پس به منظور خارج کردن مواد آسفالتینی از فاز نفت خام، آلکان اضافه میکنند [۲ و ۱]. جذب آسفالتین فرآیندی بین فاز سیال و فاز جامد می باشد. مولکولهای حل نشده جایگزین مولکولهای حلال در سطح مشترک جامد می شود. مکانیسمهای مختلف برای تشکیل لایه سطح، ممکن است به طبیعت متفاوت اجزاء جذب شده، غلظتها آنها، شکل ظاهری سطح جاذب و تر شوندگی ها آنها بستگی داشته باشد [۳].

بسیاری از محققین، جذب سطحی روی سطوح مینرالهای مختلف را مورد بررسی قرار دادند [٤]. نتایج مطالعات نشان میدهد که رفتار جذب تک لایه [٥-١١] و چند لایه [٨، ١٢-٢٦] به حلال و منبع آسفالتین استفاده شده در آزمایشگاه بستگی دارد. همچنین تحقیقات نشان میدهد که تشکیل جذب چند لایه روی سطح مینرال، بستگی به نوع آسفالتین و زمان تماس آنها با سطح مینرال دارد [٢٦] و ٢١].

در سال ۲۰۰۲ اِکُلم و همکارانش [۲۷]، مقدار جذب آسفالتین و رزین را در محلول تولوئن، محلول هپتان نرمال و مخلوطی از تولوئن – هپتان نرمال(۵۰:۰۰) بر روی سطح طلا با استفاده از دستگاه QCM ' مورد بررسی و آزمایش قرار دادند. آنها مشاهده کردند که جذب آسفالتین بیشتر از جذب رزین بر روی سطح طلا میباشد. به طوری که هر چه میزان تولوئن بیشتر باشد، جذب رزین بر روی سطح طلا کاهش مییابد. همچنین ایشان تغییر فرکانس و پراکندگی را بر حسب تابعی از زمان برای جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح آب دوست طلا برای سه محلول

در سال ۲۰۰۵، البُدوَرج و همکارانش [۱٦] جذب سطحی آسفالتین را روی پودرهایی از فولاد ضد زنگ، آهن و آلمینیوم با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد آزمایش قرار دادند. آنها اثرات رزین ها، دما و نسبت نرمال هپتان به تولوئن را بررسی نمودند. در همه موارد جذب لانگ مویر مشاهده شد.

در سال ۲۰۰۷، عبدالله و تيلور [۲۸] خصوصيات جذب www.SID.ir

تک لایهای آسفالتین بر روی سطح فولاد ضد زنگ<sup>۲</sup> را با استفاده از XPS <sup>۳</sup> مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس این مطالعه، منحنیها و پیکهایی به دست آمد که نشان دهنده گروههای عاملی کربوکسیلیک<sup>3</sup>، پیرولیک<sup>۵</sup>، سولفیت<sup>۲</sup> و پیریدینیک<sup>۷</sup> (که تفاوت کمی در انرژی پیوندی آنها وجود دارد) در حضور لایه آسفالتین بر روی سطح جاذب بود در سال ۲۰۰۸، بالابین و همکارانش [۲۹] جذب سطحی آسفالتین و رزین را بر روی سطح آهن و کوارتز مورد مطالعه قرار دادند. در این آزمایش، آنها با استفاده از دستگاه ملاعه قرار دادند. در این آزمایش، آنها با استفاده از دستگاه

پرداختند. آنها دریافتند که جذب بر روی سطح آهن و کوارتز از مدل جذب لانگ مویر پیروی میکند و بر اساس آن ثوابت جذب لانگ مویر را محاسبه کردند.

محققین دیگری هم، آزمایشات مشابهی را در خصوص جذب سطحی آسفالتین انجام دادند و نتایجی را به دست آوردند. از جمله مارکسیوزکی و اِسزیمولا [۳۰ و ۱۲] جذب سطحی آسفالتین را بر روی سطوح چندین مینرال با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد بررسی و آزمایش قرار دادند.

در سال ۲۰۰٤، آستلاند و همکارانش [۳۲ و ۳۱] جذب سطحی آسفالتین را با استفاده از UV-Vis و NMR' بررسی نمودند و همچنین با استفاده از XPS، گروههای عاملی را مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق مدل لانگ مویر اصلاح شده برای توجیه جذب چند لایه آسفالتین روی سطوح مینرال به کار گرفته شد. از مدل لانگ مویر اصلاح شده برای تخمین جذب سطحی آسفالتین، کاری نو و بدیع می باشد. در این مقاله سعی شده که به جای استفاده از مدل های دیگر برای توجیه جذب چند لایه، از یک نوع مدل لانگ مویر (که آن را مدل لانگ مویر اصلاح شده می نامیم) استفاده شود.

- 2. Stainless Steel
- 3. X-ray Photoelectron Spectroscopy
- 4. Carboxylic
- 5. Pyrrolic
- 6. Sulfite
- 7. Pyridininc
- 8. Near-Infrared Raman
- 9. Atomic Force Microscopy
- 10. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

<sup>1.</sup> Quartz Crystal Microbalance

**پژهش نفت** و شماره ۵۷

در مدل جدید برای توجیه جذب چند لایه، غلظت مدل را به توان X در نظر می گیریم که تفاضل بین توان غلظت مربوط به محلول جذب شده و دفع شده می باشد. با این کار می توان ادعا کرد که مدل جدیدی برای توجیه جذب چند لایه به دست آمده است.

در این مقاله، برای پیدا کردن بهترین مدل برای دادههای آزمایشگاهی، مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. این مدل به عنوان ترکیبی از مدل تک لایه و چند لایه، مورد بررسی قرار گرفت و با مدل عمومی جذب لانگ مویر مقایسه شد. مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده به چهار مدل ایزوترم خطی ساده گرید و با استفاده از روش رگرسیون خطی، ثوابت مدل تخمین زده شد.

# مواد اولیه و روش کار مواد اولیه

در این مطالعه نمونه آسفالتین از یک نمونه نفت خام از میادین نفتی جنوب ایران با استفاده از روش IP 143 استخراج شد. به طور خلاصه، مقدار کمی از نفت را وزن کرده و در مقداری حلال تولوئن (Merck) حل میکنیم تا رقیق شود. محلول به دست آمده، به یک بالن منتقل می شود. برای رسوب دادن آسفالتین از نرمال هپتان (Merck) استفاده شد و نسبت حجمی نرمال هپتان به نفت خام برابر با ٤٠ در نظر گرفته شد. با نصب یک مبرد به بالن به مدت دو ساعت عمل رفلاکس انجام گردید. با این عمل آسفالتین موجود در نفت از محلول جدا می شود. رسوب آسفالتین موجود در تـه ظرف، به كمـک كاغذ صافـي µm ۲۲/۲۲ و قیف معمولی در یک بالن دیگر صاف می گردد. آسفالتین ناخالص بر روى كاغذ صافى باقى مىماند. سپس ناخالصى بهدست آمده را در یک استخراج کننده قرار میدهیم. سپس در یک بالن مقداری هپتان نرمال ریخته و سیستم استخراج کننده و مبرد برروی آن نصب می شود. با گرم

کردن بالین و هپتان موجود در آن و سیس سرد کردن بخارات حاصل، عمل شستشوی آسفالتین ناخالص با هپتان گرم ادامه مییابد.

اين عمل حدود دو ساعت به طول می انجامد. طی این زمان مواد واكسى قابل حل در هپتان طي عمل رفلاكس از رسوب مورد نظر خارج می شود. پس از شستشو با هپتان گرم، ایسن بار در بالن مقداری کلروفرم ریخته و همان سیستم قبلی نصب می گردد. دو مرتبه عمل رفلاکس با كلروفرم به مدت دو ساعت ادامه مي يابد. طي اين عمل آسفالتين خالص اســتخراج مي شود. مشخصات SARA و سایر خصوصیات نفت خام در جدول ۱ ارائه شده است. قبل از انجام آزمایش های جذب بر روی سطح مینرال، جاذب ها به مدت دو روز در داخل ظرفی محتوی آب قرار داده می شوند تا جاذب ها کاملا اشباع شوند. سپس جاذبها به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۳۵۳ خشک شده و در نهایت در یک هاون چینی خرد می شوند. خواص جاذب هایمی که برای مطالعه جذب سطحی آسفالتین استفاده گردیده در جدول ۲ آورده شده است. روش کار

آزمایشات جذب استاتیکی با نسبت جرمی ثابت مینرال به محلول آسفالتین انجام شد، به طوری که برای کانی هایی با مساحت سطح ویژه بالا مانند کائولن، کلسیت و دولومیت، نسبت مینرال به محلول ۱۰۱۰ و برای مینرال هایی با مساحت سطح ویژه پایین مانند کوارتز، نسبت ۱۰۱۰ انتخاب شد [۱۲]. در ادامه نمونه های اولیه محلول آسفالتین در محدوده ۲۵ ۲۳ – ۰/۱۰ توسط حلال تولوئن آماده شدند و سرانجام بعد از ۲۶ ساعت و رسیدن به حالت تعادل در دمای اتاق (۲۹۳ K) غلظت های تعادلی اندازه گیری گردید. در واقع تغییرات مقدار جذب شده تابعی از زمان خواهد بود. در طول زمان تماس دائماً نمونه ها تکان داده می شود تا توزیع یکنواختی در کل محلول صورت گیرد.

**جدول ۱**- خصوصیات نفت خام به همراه آنالیز SARA

نمونه نفت خام	اشباع (wt%)	آروماتیک (wt%)	رزین (wt%)	آسفالتين (wt%)	چگالی g/cc,(SG)	اسیدیته کل mg (KOH)/g	ويسكوزيته (cP @ 80°F)
میادین نفتی جنوب ایران	29/1	01/7	٩/٩	٩/٦	•/9127	• / 1	۱ • ٥/٩٩

www.SID.ir

جاذب	نسبت اجزای سازنده <sup>ب</sup> (w/w %)	دانسیته ذره <sup>۲</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	متوسط اندازه ذره <sup>- الف</sup> (µm)
كائولن"	$\begin{split} SiO_2: & 01/\texttt{mo}, Fe_2O_3: & \textit{``} \textit{``} \textit{``} \textit{``} Al_2O_3: & \textit{``} \textit{`} $	۲/۸۹	٥
<sup>ج</sup> كلسيت <sup>٤</sup>	SiO <sub>2</sub> : \/V, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : •/٤, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : •/•٥, K <sub>2</sub> O: •/٦, CaCO <sub>3</sub> : ٩٧/٦	۲/٦٧	٣-٤
ج دولوميت°	$Fe_{2}O_{3}: \cdot/\cdot \forall, Al_{2}O_{3}: \cdot/\cdot \forall \mathfrak{o}, MgO: \forall \forall / \forall, CaO: \forall \forall / \mathfrak{k}, CO_{2}: \mathfrak{t} \mathfrak{l} / \mathfrak{q}$	۲/۹۳	۲-٤/٥
كوارتز	$SiO_2: 4V/4, Fe_2O_3: */\text{``}, Al_2O_3: */4A, K_2O: */\text{``}V, Na_2O: */1V, MgO: */1), CaO: */*V $	۲/٦٥	٤

جدول ۲- خواص جاذبها

الف– این دو نمونه از فروافتادگیهای دزفول در منطقه جنوبی کشور ایران تهیه شده است. ب– نسبت درصد وزنی

ج- توسط دستگاه BET اندازه گیری شده است.

غلظتها به وسیله دستگاه UV spectroscopy و با توجه به مقدار جذب تعیین شده در ۳۲۸ mm × تعیین شده اند. دامنه طول موج دستگاه بین ۱۹۰ تا ۳۳ سا ۹۰۰ است. البته بستگی به مدلی که مورد استفاده قرار می گیرد، دامنه طول موج متفاوت می باشد. خطای اندازه گیری برای این دستگاه مورد استفاده، در حدود Abs ۰۰/۰۰ می باشد. مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطوح مینرال از رابطه ۱ محاسبه می شود: (۱) Q = 2 به ترتیت غلظت های اولیه و تعادلی محلول

آسفالتین (mg/ml)، V حجم محلول (ml) و m جرم جاذب (g) میباشد.

### ایزوترمهای جذب

ایزوترمهای جذب سطحی آسفالتین روی سطوح مینرال به صورت ریاضی در مدلهای ایزوترم لانگ مویر و ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده بیان شدهاند. **جذب ایزوترم لانگ مویر** واکنش شـیمیایی برای جذب تک لایه می تواند به صورت زیر نشان داده شود: (۲) A+S می بوند مولکولی محلول روی سـطح جاذب S می باشد. (۳)  $K = \frac{[AS]}{[A][S]}$ 

[A] نشان دهنده غلظت A و دو ترم [S] و [AS] آنالو گهای ( دوبعدی غلظت می باشیند. حال برای به دست آوردن مدل كامل معادله لانگ موير خواهيم داشت: *θ* = پوشش\_ی از س\_طح که توس\_ط مولکولهای محلول، جذب شده است. (۱-۹) = محل هایی از سطح که جذب در آن صورت نگرفته با داشتن این تعاریف می توان نسبت [S]/[AS] را به دست آورد: [AS] نشان دهنده تشکیل پیوند بین محلول و سطح است یس همان تعریف θ می باشد و [S] نشان دهنده سطحی است که جـذب در آن صورت نگرفته است، به عبارت دیگر محل هایی از سطح که جذب در آن صورت نگرفته است که همان تعریف) (6-1) می باشد.  $\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta}{1-\theta}$ (٤) حال غلظت [A] به صورت C بیان می شود:  $K = \frac{\theta}{C(1-\theta)}$ (٥) و سپس خواهيم داشت:  $\theta = \frac{KC}{1 + KC}$  $(\mathbf{7})$ 

1. Particle Density

- 2. Particle Size
- 3. Kaolin
- 4. Calcite
- 5. Dolomite
- 6. Quartz
- 7. UV 2401 PC, Shimadzu
- 8. Analog

**بروش نفت** و شماره ۵۷

مربوط به آن مدل را به دست آورد. به همین منظور در این مطالعه، برای پیدا کردن بهترین مدل برای دادههای آزمایشـگاهی، مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده را مي توان به چهار روش مختلف خطي کرد (جدول شــماره ۳ را مشاهده کنید) [۳۸–۳۸]. سپس با یک رگرسیون خطی و با استفاده از روش حداقل مربعات، نتایجی به دست می آید که با استفاده از آنها می توان پارامترهای مختلف را تخمین زد [۳۹ و ٤٠]. همان گونه که جدول ۳ مشاهده می شود، مدل لانگ مویر اصلاح شــده که یک معادله غیر خطی است به چهار مدل معادله خطی تبدیل شده است. هدف از تبدیل معادله غیر خطبی به خطی (y=ax+b)، استفاده از روش حداقل مربعات برای تعیین ثوابت لانگ مویر میباشد. در این روش پس از به دست آوردن معادله خطی، با رسم نمودار y بر حسب x، ثوابت معادله خطی (b و a) مشخص خواهد شد که روش محاسبه این ثوابت بسته به نوع مدل خطی لانگ مویر، متفاوت می باشد. به طور مثال ثوابت a و b در روش خطی سازی مدل اول به ترتیب 1/q<sub>max</sub> و 1/Kq مى باشد، كه با يك جاي گذارى مناسب مى توان ثوابت مدل را (K و q<sub>max</sub>) به دست آورد.

# بحث و نتايج

همه محاسبات و برنامه رگرسیون با استفاده از نرمافزار V/V MATLAB و ماكروسافت اكسل انجام شد.

> معادله غيرخطي معادله خطى ايزوترم ترسيم  $\frac{C^{X}}{q} = \frac{C^{X}}{q_{\max}} + \frac{1}{Kq_{\max}}$  $\frac{C^{X}}{q}$  vs. $C^{X}$ مدل اول خطي  $q = \frac{q_{\max} K C^X}{1 + K C^X}$  $\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{Kq_{max}}\right) \frac{1}{C^{X}} + \left(\frac{1}{q_{max}}\right)$  $\frac{1}{q}$  vs.  $\frac{1}{C^{X}}$ مدل دوم خطي  $q = q_{\text{max}} - \left(\frac{1}{K}\right)\left(\frac{q}{C^{X}}\right)$  $q vs. \frac{q}{C^{X}}$ مدل سوم خطي  $\frac{q}{C^X}$  vs.q  $\frac{q}{C^X} = Kq_{\max} - Kq$ مدل چهارم خطی

**جدول ۳**– معادله ایزوترم خطی و غیرخطی برای مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده\*

\*این جدول، در مواقعی که X=۱ میباشد، به طور مشابه برای معادلات عمومی ایزوترم لانگ مویر مورد استفاده قرار میگیرد

حال اگر q را به عنوان مقدار جذب شده و q<sub>max</sub> را ماکزیمم جذب بر روی سطح تعریف کنیم، خواهیم داشت:  $\theta = -q$ (V)

بنابراين:

$$q = \frac{q_{\max} KC}{1 + KC} \tag{(A)}$$

## جذب ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

در این مطالعه از مدل لانگ مویر اصلاح شــده برای توجیه جذب چند لایه آسفالتین بر روی سطوح مینرال سنگ مخزن استفاده گردید. مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده معادله q می باشد: جذب شده و دفع شده می باشد که X به صورت X = m-n تعريف مي شود [٣٣].

## مدلسازي

رگرسيون

آنالیز رگرسیون خطی با استفاده از روش حداقل مربعات ۱ اجرا میشود. رگرسیون میتواند آنالیز نماید که چگونه یک متغیر وابسته توسط یک یا چند متغیر مستقل تحت تأثیر قرار می گیرد. در بیشتر موارد، رگرسیون خطی برای تعييــن بهترين نوع مدل مورد اســـتفاده قــرار مي گيرد و با استفاده از روش حداقل مربعات، می توان پارامترهای

www.SID.ir

مطالعه نحوه جذب أسفالتين...

با توجه به گفته لگاتس و همکارانش [٤1]، یکی از کامل ترین راهها برای ارزیابی مدل، ترکیبی از اندازه گیری خطای نسبی (R2) و خطای مطلق (RMSE)' میباشد. در این تحقیق، R2 و RMSE برای ارزیابی عملکرد مدل مورد استفاده قرار گرفت.

$$RMSE = \sqrt{MSE} \tag{(1)}$$

$$MSE = \frac{SSE}{n} \tag{11}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} (q_{\exp i} - q_{\text{mod}el,i})^2$$
 (17)

 $R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \tag{17}$ 

$$SST = \sum_{n=1}^{n} (q_{expl} - \bar{q}_{exp})^2$$
(12)

که MSE <sup>۲</sup>، MSE<sup>۳</sup> و SST<sup>9</sup> به ترتیب مجموع مربعات خطا، متوسط مربعات خطا و مجموع کل مربعات می باشد. ۹ مربطای آزمایشگاهی و

محاسبه مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال توسط مدل و نتایج آزمایشگاهی میباشد.

ضرایب مدل لانگ مویر اصلاح شده برای چهار معادله خطی اصلاح شده با رسم نمودار P<sup>X</sup>/ برحسب <sup>X</sup> معادله خطی شده مدل اول، p/ بر حسب <sup>X</sup>/ (معادله خطی شده مدل دوم)، p بر حسب <sup>X</sup>/ (معادله خطی شده مدل سوم)، <sup>X</sup>/ p برحسب p (معادله خطی شده مدل چهارم) و با توجه به روش حداقل مربعات، تعیین گردید. پارامترها برای سه X دلخواه محاسبه شده که نتایج آن در جدول ٤ نشان داده شده است.

همانگونه که در جدول ٤ مشاهده می شود، در همه مینرالهای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، با توجه به مقایسه چهار معادله خطی لانگ مویر اصلاح شده، می توان این را استنباط کرد که ایزوترم خطی مدل اول بالاترین مقدار <sup>2</sup>R را نسبت به سه معادله خطی دیگر (مدل دوم، سوم و چهارم) دارا می باشد.

با توجه به ایزوترم خطی مدل اول که بالاترین مقدار R<sup>2</sup> را داراست، ماکزیمم مقدار جذب آسفالتین (q<sub>max</sub>) مربوط به کائولن میباشد. البته ماکزیمم مقدار جذب آسفالتین روی کائولن (که یک مینرال رسی میباشد) نسبت به دو مینرال کربناته (کلسیت و دولومیت) فاصله زیادی ندارد ولی با SID.ir

دیگر مینرال سیلیکاتی (کوارتز) فاصله قابل توجهی دارد. همچنین در جدول ٤ مشاهده شد که مینرالهای مختلف با توجه به مدل خطی شدن آنها دارای مقادیری متفاوت میباشند، برای مثال ماکزیمم مقدار جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح کلسیت برای لانگ مویر اصلاح شده خطی بر روی سطح کلسیت برای لانگ مویر اصلاح شده خطی در این این مدل دوم، سوم و چهارم به ترتیب برابر mg/g میباشد.

شکل ۱ نمودار <sup>R</sup> برحسب X سطوح مختلف مینرال برای بهترین مدل ایزوترم خطی (مدل اول) را نشان میدهد. بهترین مدل ایزوترم خطی برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، در بالاترین مقدار <sup>R</sup> نشان داده شده است. <sup>R</sup> در مواقعی که X برابر با ۱، ۱، ۱/۲ و ۱ می.باشد، ماکزیمم مقدار را دارا می.باشد.

۱ = X نشان میدهد که جذب ایزوترم از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی میکند که در بین مینرالهای سنگ مخزن، کائولن، کلسیت و کوارتز از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی میکند، به عبارتی جذب بر روی سطوح آنها به صورت جذب تک لایه اتفاق میافتد.

برای دولومیت ماکزیمم مقدار R<sup>2</sup> در X=۱/۲ به دست می آید، که مؤید این مطلب است که دولومیت انحراف زیادی با مدل عمومی لانگ مویر دارد. و بنابراین، جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح دوملیت به صورت جذب چند لایه اتفاق می افتد.

در شکلهای ۲ تا ۵ نمودارهای ۹ بر حسب C دادههای حاصل از مدل در مقدار بهینه X با دادههای حاصل از نتایج آزمایشگاهی برای چهار مینرال کائولن، کلسیت، کوارتز و دولومیت رسم شده است. در شکل ۲ مشاهده می شود که تطابق خوبی بین دادههای مدل و آزمایشگاهی برای مینرال کائولین در مقدار بهینه ۱ = X وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه ۱ = X و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار <sup>P</sup>

<sup>1.</sup> Root Mean Square Error

**پژوش نفت •** شماره **۵۷** 

v			<b>D</b> <sup>2</sup>	DMCE	- (	$V(m^{1/m})$		
	ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده	معادله (y)	K <sup>∠</sup>	RMSE	$q_{max}$ (mg/g)	K (ml/mg)		
كائولن								
•/٨	مدل اول	•/••£ x + •/• \ \	•/٩٨٩	1/090	۲0.	• /٣٦٣٦		
	مدل دوم	$\cdot/\cdot\cdot\cdot$ 4 $\epsilon_{\rm X}$ + $\cdot/\cdot\cdot\circ$	•/٩٨٨	1/070	191/73	•/0802		
	مدل سوم	-1/90 x +191/9	•/٩٨٦	1/771	191/9	•/017A		
	مدل چھارم	-•/٤١ x +٩٢/٢٤	•/٩٨V	1/712	225/92	• / ٤ ١		
	مدل اول	$\cdot / \cdot \cdot \exists x + \cdot / \cdot \cdot \lor$	•/٩٩١	1/021	177/772	•/AOV1		
\ \	مدل دوم	$\cdot/\cdot\cdot\vee\vee_{X}+\cdot/\cdot\cdot$	•/٩٨٩	1/0/00	172/775	• /VA٦		
, 	مدل سوم	$-\cdot/44V_{\rm X} + 10\cdot/40$	•/٩٨٨	1/777	10./90	۱/۰۰۳		
	مدل چھارم	-1/7AV x + 1AV	•/٩٨٨٤	1/092	120/79	1/YAV		
	مدل اول	$A/A\cdotA_{X}+A/A\cdotA$	•/٩٨٤	1/70.	177/777	•/\7\		
	مدل دوم	$\cdot / \cdot \cdot \mathcal{W}_{X} + \cdot / \cdot \cdot \mathcal{V}$	•/٩٨٣	1/1/1	127/28	۱/۰۲۳		
1/1	مدل سوم	$-\cdot/\texttt{WEY }_{X} + 1\cdot \texttt{A}/\texttt{A}$	•/97٣	1/987	۱۰۹/۸	2/925		
	مدل چھارم	-1/40T x + TEA/0	•/9/1	١/٧٤٨	۱۲۷/۳	1/907		
کلسیت								
	مدل اول	•/••£\Ax+•/•77	•/٩٩٢	1/077	۲۳۹/۲۳	•/19•0		
	مدل دوم	$\cdot/\cdot$	•/972	1/744	702/20	•/۲۳۹٦		
•//	مدل سوم	-7/0VT x + 107/1	•/٩٨٨	1/788	107/1	• /٣٨٨		
	مدل چهارم	-+/1A1 x + 29/80	٠/٩٩	1/088	۲۷۲/٦٥	•/١٨١		
	مدل اول	$\cdot/\cdot\cdot \forall \xi x + \cdot/\cdot \forall \xi q$	•/٩٩٤	١/٤٣٨	136/192	•/0•1•		
<b>,</b>	مدل دوم	•/• ) • A x + •/•• ٩٩	•/٩٨	١/٦٤٨	1/91	•/٩١٦٧		
1	مدل سوم	-1/0VT x + 11A/0	•/९९	1/070	11/0	•/٦٣٦١		
	مدل چهار م	$-\cdot/2$ 777 x + 77/77	•/٩٩٣	1/291	127/202	•/277V		
	مدل اول	$\cdot/\cdot\cdot\wedge_X+\cdot/\cdot\cdot)\epsilon\epsilon$	•/٩٩١	1/027	170	•/00٦		
	مدل دوم	•/••٦٢ x + •/•١•0	•/٩٧	1/77٣	90/01	1/7/7		
1/7	مدل سوم	$-\cdot/VAE x + 91/9E$	•/٩٧٨	1/774	91/92	1/770		
	مدل چھارم	$-\cdot/4$ AV x + $\cdot\cdot$ 1/2	•/٩٨٦	1/775	۱ • ۲/۷۳	•/٩٨٧		
دولوميت								
	مدل او ل	•/••7٣٤ x + •/•7•8	• /۸۳٥	٣/٢٩١	107/977	•/٣١•٣		
•/A	مدل دوم	•/••98 x + •/••0	•/٨٣٣	٣/٣١٢	١٣٨/٥٠٤	•/£111		
	مدل سوم	$-1/V \cdot 7 x + 1 \cdot 1/7 \epsilon$	•///٣١	٣/٣٧٣	1.1/78.	·/0AVE		
	مدل چهارم	$-\cdot/\vee$ ) $\cdot$ $\vee$ $_{\rm X}$ + $\vee$ $\cdot$ $\vee$ $\cdot$	• /٨٣	٣/٣٩٤	1•7/711	•/V\•V		
	1 .					L		

**جدول ٤**- روش رگرسيون خطي براي معادلات ايزوترم لانگ موير اصلاح شده

١	مدل اول	•/• WIV + • X/•• VV	•//4٦	٣/٢٩٦	174/1.1	•/TIIV
	مدل دوم	$\cdot / \cdot \cdot \vee \vee + \cdot X / \cdot 1$ 47	•//40	۳/۳۱٥	179/010	•/2.00
	مدل سوم	$1 \cdot T/\Lambda T + 1X/0\Lambda T -$	•//41	٣/٣٣٥	۱۰۳/۸۳۱	•/7319
	مدل چھارم	$\xi\xi/\Upsilon$ 40 + · X/TTA-	•//\	3777	147/118	• / ۳۳۸
۱/۲	مدل اول	•/• ٣٨٦ + • X/•• ٦٢٣	•/90	1/077	17./275	•/1712
	مدل دوم	$\cdot/\cdot\cdot$	•/929	1/09.	129/117	•/19/7
	مدل سوم	$1 \epsilon 1/71 + o x/\epsilon o \epsilon$ -	•/92V	1/717	151/71	•/1/2
	مدل چھارم	10/30 + ·X/19-	•/920	1/709	188/281	•/19•
		نز	كوارة			
•/٨	مدل اول	•/•00 + •X/•YV	•/٩٨٩	1/2.1	TV/+ TV	•/£91
	مدل دوم	$\cdot/\cdot \xi\xi + \cdot X/\cdot \xi \Psi \xi$	•/972	1/197	TT/VTV	1/•12
	مدل سوم	177/97 + • X/901-	•/9VV	1/V01	737/97	1/•010
	مدل چهارم	$14/\cdot40 + \cdot X/0\cdot1-$	•/٩٨٨	1/0.0	311/112	•/0•1
١	مدل اول	•/• " A• V + • X/• " A	•/٩٩١	1/777	۲٦/٣١٥	•/٩٩٨١
	مدل دوم	$\cdot / \cdot \circ $ $) $ $Y + \cdot X / \cdot $ $Y $ $ E $ $ V $	•/9/7	1/177	19/081	$\gamma \sim 2$
	مدل سوم	$\tau \cdot / \tau \wedge + \cdot x / \epsilon \tau \tau -$	•/٩٧٩	1/141	7./71	2/175
	مدل چهارم	W1/VE0 + 1X/W07-	•/٩٨٩	1/7/0	23/211	١/٣٥٦
١/٢	مدل اول	•/•YV + •X/•ET	•/٩٨٩	1/27.	۲۳/۲٥٦	1/0977
	مدل دوم	$\cdot/\cdot$ 020 + $\cdot$ X/ $\cdot$ TT	·/9V	1////	۱۸/۳٤۸	۲/۳۳۹
	مدل سوم	۲. + ·X/719-	·/9VV	1/V0E	۲۰	1/7100
	مدل چهارم	$\xi \tau/\tau + \tau x/\tau \lambda \xi$ -	•/9/1	1/002	19/021	۲/۳۸٤

ادامه جدول ٤





www.SID.ir



همان گونه که در شکل ٤ نیز مشاهده می شود، تطابق خوبی بین پیش بینی های مدل و داده های آزمایشگاهی برای مینرال کوار تز در مقدار بهینه ۲=X وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزو ترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه ۲=X و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار ۹۹۱/۹=۲ به دست می آید. در شکل ۳ مشاهده می شود که تطابق خوبی بین نتایج مدل و دادههای آزمایشگاهی برای مینرال کلسیت در مقدار بهینه X=۱ وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه ۲=X و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بالاترین مقدار R=۰/۹۹٤

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، برای دولومیت تطابق خوبی بین داده های مدل و آزمایشگاهی در مقدار بهینه ۲/۱ = X وجود دارد. بنابراین، می توان گفت که دولومیت از مدل عمومی ایزو ترم لانگ مویر پیروی نمی کند. به عبارت دیگر جذب بر روی سطوح به صورت چند لایه اتفاق می افتد. در مقدار بهینه ۲/۱ = X و در مدل خطی نوع اول، بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار نسبت به سایر مینرالها دیده می شود. به گونه ای که در غلظت های پایین است آسفالتین، مقدار جذب پایین ولی

با توجه به شکلهای ۲ تا ۵ می توان گفت که در مقدار بهینه ۱ = X جذب به صورت تک لایه اتفاق می افتد که این نوع جذب در مینرال های سنگ مخزن کائولن، کلسیت و کوارتز مشاهده گردید. همچنین در مقدار بهینه ۲/۱ = X جذب به صورت چند لایه روی می دهد که این نوع جذب تنها در مینرال سنگ مخزن دولویت مشاهده شد.

نکتهای که می توان به آن اشاره کرد این است که، در مواقعی که ۰ = X، می باشد، سطح به شدت ناهمگن بوده و در ۱= X سطح همگن می باشد. برای مقادیر X کوچک تر از یک، وابستگی جذب به غلظت کمتر است و اگر X بزرگ تر از یک باشد، وابستگی جذب به غلظت بیشتر خواهد بود.



در سلکل ۲ و ۲ نمودار پرافندیکی در معدار بهینه ۸ برای مینرالهای مختلف نشان داده شده است.

برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، به ازای Xهای بهینه (در ایزوترم خطی مدل اول)، مقادیر <sup>2</sup>R به ترتیب برابر با ۲۰/۹۹، ۲۹۹۵، ۹۵/۰ و ۹۹۱/۰ میباشد. همانگونه که شکل ٦ به وضوح مشاهده می شود، هرچه مقدار <sup>2</sup>R بیشتر باشد، میزان پراکندگی کمتر است.

در شکل ۷، مقدار R<sup>2</sup> برای X=۱ و X/۱ = X به ترتیب برابر با ۸۹۲، و ۹۵/۰ میباشد، با توجه به مقادیر R<sup>2</sup> و پراکندگی نشان داده شده در شکل، انحرافی بین دادههای مدل و آزمایشگاهی برای دولومیت در X=۱ وجود دارد، که بیانگر انحراف از مدل عمومی لانگ مویر و به عبارتی پیروی نکردن از این مدل میباشد.



**شکل ۲**- نمودار پراکندگی برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز در مقدار بهینه X

184



لانگ مویر اصلاح شده مینامیم) استفاده شود. در مدل جدید برای توجیه جذب چند لایه، غلظت مدل را به توان X در نظر می گیریم که تفاضل بین توان غلظت مربوط به محلول جذب شده و دفع شده میباشد. با این کار می توان ادعا کرد که مدل جدیدی برای توجیه جذب چند لایه به Generalized کرد مدل های Generalized دست آمده است. ارزیابی عملکرد مدلهای Generalized این دو مدل با مدل لانگ مویر اصلاح شده برای سنگ دولومیت در شکل ۸ رسم است.

**پروش نفت •** شماره ۵۷

برای توجیه جذب چند لایه می وان از مدلهای Generalized Freundlich و BET استفاده کرد ولی مروری بر مقالات متعدد نشان می دهد که جذب سطحی آسفالتین بر روی بسیاری از مینرالهای سنگ مخزن از مدل لانگ مویر (مانند کائولن، کلسیت و کوارتز در این مقاله) پیروی می کند. ولی جذب سطحی آسفالتین روی تعدادی از سنگ مخزنها (مانند دولومیت در این مقاله) از این مدل پیروی نمی کند. بنابراین همان گونه که گفته شد در این مقاله سعی شده که به جای استفاده از مدلهای دیگر برای توجیه جذب چند لایه، از نوعی از مدل لانگ مویر (که آن را مدل



### نتيجهگيري

مدل ایزوترم لانگ مویر با یک ضریب وابسته به غلظت X، بهبود و اصلاح گردید. مطابق نتایج به دست آمده تغییرات X بين ٤/٠ تا ٢ ميباشــد. ايزوترم خطي مدل اول بالاترين مقدار R<sup>2</sup> را نسـبت به ســه معادله خطــی دیگر(مدل دوم، ســوم و چهارم) دارا می باشــد. بهترین مدل ایزوترم خطی برای کائولن، کلسـیت، دولومیت و کوارتز، در X به تر تیب برابــر بــا ۱، ۱، ۱/۲ و ۱ اتفــاق می افتد و در این شــرایط بالاترین مقدار جذب آسفالتین به دست می آید. نتایج نشان مىدهد كه كائولن، كلسيت و كوارتز از مدل ايزوترم لانگ 🛛 n: تعداد نقاط آزمايشگاهي مویر پیروی میکنند، در حالی که دولومیت از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی نمی کند. به عبارتی جذب چند لایه بر روی سطح مینرال اتفاق می افتد. به علاوه در مواقعی که ۱
۱
۵. المی المسلم، وابستگی جذب به غلظت بیشتر خواهد بود. این وابســتگی زیاد، نشان از جذب چند لایه بر روی سطح می باشد. همچنین مقایسه بین دو مدل Generalized سنگ دولومیت نشان داد که مدل جدید توانایی بیشتری در مشده (بدون بعد)

مطابقت با دادههای تجربی دارد.

### علائم و نشانهها

C: غلظت تعادلي محلول أسفالتين (mg/ml) K: ثابت لانگ مویر (ml/mg) MSE: متوسط مربعات خطا SSE: مجموع مربعات خطا SST: مجموع كل مربعات X: ضريب وايسته غلظت q: مقدار آسفالتين جذب شده (mg/g) q<sub>model.i</sub> مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال توسط مدل (mg/g) q<sub>expi</sub>: مقدار آسفالتين جذب شده بر روى سطح مينرال توسط نتایج آزمایشگاهی (mg/g) qmar : ماکزیمم مقدار آسفالتین جذب شده (mg/g)

#### مراجع

[1]. Bunger J. W. and Li N. C., Chemistry of Asphaltenes, American Chemical Society, Washington, DC, 1981. [2]. Speight J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, Dekker, New York, 1999.

[3]. Syunyaev R. Z., Balabin R. M., Akhatov I. S. and Safieva J. O., "Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy", Energy& Fuels., Vol.23, pp.1230, 2009.

[4]. Buckley J. S., "Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes", Revue de L'Institut Franc, ais du Petrole Vol. 53, pp. 303, 1998.

[5]. Acevedo S., Ranaudo M. A., García C., Castillo J. and Fernández A., "Adsorption of asphaltenes at the toluene-silica interface: a kinetic study", Energy Fuels, Vol. 17, pp. 257, 2003.

[6]. Collins S. H. and Melrose J. C., 11800-MS, "Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock Minerals", Symposium on Oilfield Chemistry and Geothermal Chemistry, Denver, Colorado., pp. 249–256, 1983.

[7]. Kokal S., Tang T., Schramm L. and Sayegh S., "Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 94, pp. 253, 1995.

[8]. Dubey S. T. and Waxman M. H., "Asphaltene Adsorption and Desorption From Mineral Surfaces", SPE Reservoir Engineering, Vol. 6, pp. 389-395, 1991.

[9]. González G., Travalloni-Louvisse A. M. and Petrobras S. A., "Adsorption of Asphaltenes and Its Effect on Oil Production", SPE Production & Facilities, Vol. 8, pp. 91-96, 1993.

۱۶۶ پر **هر شرفت •** شماره ۵۷

[10]. González G. and Middea A., "*Asphaltene Adsorption by Quartz and Feldspar*", J. Dis. Sci. Technol. Vol.8, pp. 525–548, 1987.

[11]. Clementz D. M., *Alteration of Rock Properties by Adsoption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery*, Paper SPE 10683, 1982, SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 4-7, 1982.

[12]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface".Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 208, pp. 259, 2002.

[13]. Acevedo S., Castillo J., Fernández A., Goncalvez S. and Ranaudo M. A., "A study of multilayer adsorption of asphaltenes on glass surfaces by photothermal surface deformation - relation of this adsorption to aggregate formation in solution", Energy&Fuels, Vol. 12, pp. 386–390, 1998.

[14]. Acevedo S., Ranaudo M. A., Escobar G., Gutiérrez L. and Ortega P., "Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing", Fuel, Vol. 74, pp. 595-598, 1995.

[15]. Acevedo S., Ranaudo M. A., Garcia C., Castillo J., Fernandez A., Caetano M. and Goncalves S., "Importance of asphaltene aggregation in solution indetermining the adsorption of this sample on mineral surfaces", Colloids and Surfaces A, Vol. 166, pp. 145–152, 2000.

[16]. Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W. Y. and Yarranton H. W., "Adsorption of Asphaltenes on Metals", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp. 5585, 2005.

[17]. Balabin R. M., Safieva R. Z. and Lomakina E. I., "*Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques*", Analytica Chimica Acta, Vol. 671, pp. 27–35, 2010.

[18]. Gonzalez G. and Moreira M. B. C., "*The Wettability of Mineral Surfaces Containing Adsorbed Asphaltenes*", Colloids and Surfaces, Vol. 58, pp. 293, 1991.

[19]. Gonzalez G. and Middea A., "The Properties of the Calcite-Solution Interface the Presence of Adsorbed Resins or Asphaltenes", Colloids and Surfaces, Vol. 33, pp. 217, 1988.

[20]. Hannisdal A., Ese M. H., Hemmingsen P. V. and Sjöblom J., "*Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids*", Colloids Surfaces A—Physicochem. Eng. Aspects, Vol.276, pp.45, 2006.

[21]. Jouault N., Corvis Y., Cousin F., Jestin J. and Barr L., "Asphaltene Adsorption Mechanisms on the Local Scale Probed by Neutron Reflectivity: Transition from Monolayer to Multilayer Growth above the Flocculation Threshold", Langmuir, Vol. 25, pp. 3991, 2009.

[22]. Labrador H., Fernández Y., Tovar J., Muňoz R. and Pereira J. C., "*Ellipsometry study of the adsorption of asphaltenes films on glass surface*", Energy&Fuels, Vol. 21, pp.1226, 2007.

[23]. Mendoza dela Cruz J. L., Castellanos-Ramirez I. V., Ortiz-Tapia A., Buenrostro-Gonzalez E., Duran-Valencia C.A. and Lopez-Ramirez S., "Study of Monolayer to Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Reservoir Rock Mins erals", Colloids Surfaces A, Vol. 40, pp. 149, 2009.

[24]. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A. and Marshall A. G., Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, 1st

187

ed.; Springer: New York, 2006.

[25]. Pernyeszi T., Patzko A., Berkesi O. and Dekany I., "Asphaltene Adsorption on Clays and Crude Oil Reservoir Rocks", Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 137, pp. 373–384, 1998.

[26]. Rudrake A., Karan K. and Horton J. H., "A Combined QCM and XPS Investigation of Asphaltene Adsorption on Metal Surfaces", J. Colloid and Interface Sci., Vol. 332, pp. 22, 2009.

[27]. Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I. H., Sjoblom J. and Kornfeldt A., "A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface", J. Colloid and Interface Sci., Vol. 247, pp. 342-350, 2002.

[28]. Abdallah W. A. and Taylor S. D., "Surface characterization of adsorbed asphaltene on a stainless steel surface", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. Vol. 258, pp. 213-217, 2007.

[29]. Balabin R. M. and Syunyaev R. Z., "*Petroleum resins adsorption onto quartz sand: Near infrared (NIR) spectroscopy study*", Colloid and Interface Science. Vol. 318, pp. 167–174, 2008.

[30]. Szymula M. and Marczewski A. W., "Adsorption of asphaltenes from toluene on typical soils of Lublin region", Applied Surface Science. Vol. 196, pp. 301–311, 2002.

[31]. Östlund J. A., Wattana P., Nydén M. and Fogler H. S., "*Characterization of fractionated asphaltenes by UV–vis and NMR self-diffusion spectroscopy*", Colloid. Interf. Scien. Vol. 271, pp. 372–380, 2004.

[32]. Östlund J. A., Nydén M., Fogler H. S. and Holmberg K., *"Functional groups in fractionated asphaltenes and the adsorption of amphiphilic molecules, Colloids and Surfaces A: Physicochem*", Eng. Aspects, Vol. 234, pp. 95–102, 2004.

[33]. Sohn S. and Kim D., "Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor", Chemosphere, Vol. 58, pp. 115, 2005.

[34]. Igwe J. C., Abia A. A., "Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob", Ecl. Quím., São Paulo, Vol. 32, pp. 33, 2007.
[35]. Ho Y.-S., "Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods", Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 15, pp. 81, 2006.

[36]. Itodo A. U., Itodo H. U. and Gafar M. K., "*Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method*" J. Appl. Sci. Environ. Manage., Vol. 14, pp. 141, 2010.

[37]. Subramanyam B. and Das A., "Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil", Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 6, pp. 633, 2009.

[38]. Safa Y. H. and Bhatti N., "Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and *modifications*", African Journal of Biotechnology, Vol. 10, pp. 3128, 2011.

[39]. Kinniburgh D. G., "General purpose adsorption isotherms", Environ. Sci. Technol. Vol.20, pp.895, 1986.

[40] Longhinotti E. and et al., "Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin", J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, pp. 435, 1998.

[41]. Legates D. R. and McCabe Jr G. J., "*Evaluating the Use of Goodness of Fit Measures in Hydrologic and Hydroclimatic Model Validation*", J. Water Resour. Res., Vol. 35, pp. 233–241, 1999.