

بررسی پارامترهای موثر بر جذب آسفالتین از تولوئن روی سطح مواد معدنی لیکا، پرلیت و بنتونیت

سمیرا ویسی، محسن وفاپی سفتی*، محمد مهدی شادمان و صائب احمدی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۹

چکیده

در این مقاله امکان حذف آسفالتین از محلول حاوی آسفالتین با استفاده از جاذب‌های طبیعی کم هزینه مانند لیکا، پرلیت و بنتونیت بررسی شد. اثر نوع جاذب، غلظت اولیه آسفالتین، اندازه ذرات جاذب و دما بر ظرفیت جذب بررسی شدند. نتایج نشان داد که در غلظت اولیه آسفالتین $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ، زمان تماس ۲۴ hr، درجه حرارت 50°C و مقدار ۱ g جاذب، مقدار حذف آسفالتین توسط لیکا، پرلیت و بنتونیت به ترتیب ۵۳/۵۹، ۹۳/۰۱ و ۹۹/۷۷٪ بود، همچنین مدل جذب تعادلی لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های تجربی به کار گرفته شد و نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر داده‌ها را به خوبی پیش‌بینی می‌کند. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی ΔS° ، ΔH° و ΔG° نشان می‌دهد که فرآیند جذب خود به خودی و گرمازا است، که با کاهش رنگ محلول آشکار شد. نتایج شناسایی جاذب‌ها و فاکتور جداسازی نشان می‌دهد که پرلیت و بنتونیت می‌تواند به‌عنوان جاذب تجاری ارزان قیمت برای حذف آسفالتین از محلول و نفت مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: آسفالتین، ایزوترم جذب، لیکا، پرلیت و بنتونیت.

مقدمه

(به‌عنوان مثال: نیکل، وانادیوم و آهن) است [۲]. جذب آسفالتین بر روی سطح جامدهای مختلف از دیدگاه‌های مختلف بررسی شده است [۳]. جذب آسفالتین بر روی سطوح فولاد جریان نفت خام را در خطوط لوله محدود می‌کند [۳]. همچنین جذب و رسوب آسفالتین در سطوح، مشکلاتی برای بازیابی نفت سنگین ایجاد می‌کند. رسوب آسفالتین بر روی سطوح مواد معدنی و سنگ مخزن باعث تغییر ترشوندگی سطح شده و در نتیجه استخراج نفت سنگین از مخازن را محدود می‌کند.

آسفالتین را جزئی از نفت خام گویند که در حلال‌های آروماتیکی مانند بنزن و تولوئن محلول است ولی در آلیفاتیک‌های سبک مانند پنتان، هپتان و... نامحلول است [۱]. آسفالتین از خوشه‌های آروماتیک چند حلقه‌ای متغیر که با گروه آلکیل جایگزین شده تشکیل شده است و حاوی اتم‌های چندلایه (N، S و O) و مقدار کمی فلزات

دستگاه UV-Vis مورد آزمایش قرار دادند. آنها اثرات رزین‌ها، دما و نسبت نرمال هپتان به تولوئن را بررسی نمودند. در همه موارد جذب لانگ مویر مشاهده شد [۲۱]. در سال ۲۰۰۷، عبدالله و تیلور خصوصیات جذب تک لایه‌ای آسفالتین بر روی سطح فولاد ضد زنگ را با استفاده از XPS^۲ مورد مطالعه قرار دادند [۳۳]. در سال ۲۰۰۸، بالابین و همکارانش جذب سطحی آسفالتین و رزین را بر روی سطح آهن و کوارتز مورد مطالعه قرار دادند. در این آزمایش، آنها با استفاده از دستگاه NIR^۳ و AFM^۴، به مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب پرداختند. آنها دریافتند که جذب بر روی سطح آهن و کوارتز از مدل جذب لانگمویر پیروی می‌کند و براساس آن ثابت جذب لانگمویر را محاسبه کردند [۳۴]. در سال ۲۰۰۹، ناصر و همکارانش به مطالعه جذب آسفالتین روی کاتالیست‌های فلزی، Ni، CO، COS، ZnO و مقایسه میزان جذب بر روی آنها پرداختند [۳۵]. در سال ۲۰۱۲، سافیوا و همکارانش به مطالعه جذب ونشست آسفالتین روی سه جاذب معدنی دولومیت، کوارتز، میکا و به‌دست آوردن پارامترهای سینتیکی برای این سه جاذب پرداختند [۳۶].

تاریوش از دانشگاه کلگری کانادا در سال ۲۰۱۴ به بررسی جذب و اکسیداسیون آسفالتین درنانو ذرات آماده تجاری مانند NiO و Fe₂O₃ پرداخته است [۳۷]. همچنین در جدیدترین مطالعات جعفری بهبهانی در سال ۲۰۱۴ به مطالعه جذب آسفالتین در سطوح متخلخل و بررسی تمام مدل‌های جذب براساس داده‌های تجربی پرداخته است [۳۸]. با توجه به مطالعات و پژوهش‌های انجام شده در این مطالعه، برای اولین بار، مواد معدنی جدید مانند لیکا، پرلیت و بنتونیت به‌عنوان جاذب برای حذف آسفالتین از محلول حاوی آسفالتین بررسی شد.

علاوه‌براین، جذب آسفالتین بر روی سطوح کاتالیزورها باعث غیر فعال شدن کاتالیزورها می‌شود [۴]. این مشکلات باعث ایجاد انگیزه‌ای در محققان می‌شود که به بررسی ویژگی‌های جذب برای کنترل بهتر بپردازند. در نتیجه، اهداف مطالعات قبلی برای غلبه بر این مشکلات را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد: (۱) افزایش تولید نفت از طریق جلوگیری از بارش و رسوب آسفالتین در مخازن، (۲) بهبود ویژگی‌های جریان نفت سنگین، (۳) بهبود جداسازی ذرات معلق از نفت خام، (۴) بهبود فرآیندهای تبدیل آبی کاتالیزوری و (۵) بهبود بهره‌وری از ترانسفورماتور قدرت و جلوگیری از شکست آن‌ها [۵].

بسیاری از محققین، جذب سطحی آسفالتین روی سطوح مینرال‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند [۶]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که رفتار جذب تک لایه [۷-۱۳] و چند لایه [۱۴-۲۸] به حلال و منبع آسفالتین استفاده شده در آزمایشگاه بستگی دارد. همچنین تحقیقات نشان می‌دهد که تشکیل جذب چندلایه روی سطح مینرال، بستگی به نوع آسفالتین و زمان تماس آنها با سطح مینرال دارد [۲۹-۳۱]. در سال ۲۰۰۲ اکلم و همکارانش، مقدار جذب آسفالتین و رزین را در محلول تولوئن، محلول هپتان نرمال و مخلوطی از تولوئن-هپتان نرمال (۵۰:۵۰) بر روی سطح طلا با استفاده از QCM^۱ مورد بررسی و آزمایش قرار دادند. آنها مشاهده کردند که جذب آسفالتین بیشتر از جذب رزین بر روی سطح طلا می‌باشد. به‌طوری که هر چه میزان تولوئن بیشتر باشد، جذب رزین بر روی سطح طلا کاهش می‌یابد. همچنین ایشان تغییر فرکانس و پراکندگی را برحسب تابعی از زمان برای جذب سطحی بر روی سطح آب دوست طلا برای سه محلول اشاره شده در بالا، مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار دادند [۳۲]. در سال ۲۰۰۵، البدرج و همکارانش جذب سطحی آسفالتین را روی پودرهایی از فولاد ضد زنگ، آهن و آلومینیوم با استفاده از

1. Quartz Crystal Microbalance

2. X-ray Photoelectron Spectroscopy

3. Near-Infrared Raman

4. Atomic Force Microscopy

برای شناسایی ترکیب شیمیایی گرانول لیکا، پرلیت و بنتونیت از تست XRF استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. لیکا پرلیت و بنتونیت شستشو داده شد و در آب به مدت ۲۴ hr قرار داده شده تا به طور کامل اشباع شود نمونه‌ها به مدت ۲۴ hr در آون در دمای ۱۰۰°C قرار داده شدند که کاملاً خشک شوند سپس هر کدام از نمونه‌ها در هاون خرد شد. سپس با استفاده از الک‌هایی که دارای سایزبندی‌های مشخص بود هر کدام از جاذب‌های معدنی موجود در ۳ سایز (۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۹۵ μ) تقسیم و جمع‌آوری شد. آسفالتین مورد استفاده در این مطالعه از نفت میدان آزادگان، سنگ مخزن سروک تهیه شد. این نفت دارای ویسکوزیته ۴۲/۶۳ cp و چگالی ۰/۹ g/cm³ در دمای ۲۹۳ K است. میزان آسفالتین از نفت خام مورد استفاده ۸/۵۲٪ وزنی بود.

همچنین، تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل نوع جاذب، غلظت اولیه آسفالتین، اندازه ذرات جاذب و دما بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ایزوترم و ترمودینامیک جذب آسفالتین نیز بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

ابتدا برای شروع آزمایش، جاذب‌های انتخاب شده از مناطق مختلف تهیه شد. لیکا نوع خاصی از خاک رس است که به شکل گلوله درآورده شده و در دمای بسیار بالا از یک کوره دوار استخراج شده است که از شرکت آذربایجانی کرمانشاه خریداری شد. جاذب پرلیت از شهر تبریز، تهیه شد و بنتونیت از شرکت چینی کرد کرمانشاه، خریداری شد. در مرحله اول

جدول ۱ نتایج XRF گرانول‌های لیکا، پرلیت و بنتونیت.

ترکیبات	درصد جرمی (wt.%)		
	لیکا	پرلیت	بنتونیت
*L.O.I	۰/۳۵	۴/۴۲	۳/۹۵
Na ₂ O	۱/۷۳۵	۲/۲۱۵	۰/۳۲
MgO	۳/۱۶۵	۰/۸۸۲	۰/۲۸۷
Al ₂ O ₃	۱۷/۲۶۳	۱۵/۰۴۴	۲۱/۱۲۱
SiO ₂	۶۱/۵۱	۶۷/۸۶۶	۷۰/۷۵
P ₂ O ₅	۰/۱۹۵	۰/۱۹	۰/۱۱۶
SO ₃	۰/۳۸۷	۰/۰۳۶	۰/۳۸۱
Cl	۰/۱۳۰	۰/۰۴۶	-
K ₂ O	۳/۵۴۴	۲/۹۸۳	۱/۵۶۷
CaO	۴/۰۶۱	۳/۱۹	۰/۴۸۹
TiO ₂	۰/۶۷۸	۰/۳۹۲	۰/۴۴۳
MnO	۰/۱۲۹	-	-
Fe ₂ O ₃	۶/۷۳۹	۲/۶۶۲	۰/۵۳
Rb	۰/۰۰۹	-	-
Sr	۰/۱۰۴	۰/۰۵۵	۰/۰۲۷
Zr	۰/۰۲۸	۰/۰۱۸	۰/۰۲

L.O.I: Loss On Ignition

که در آن غلظت و همان نسبت (g) ۱ جاذب به‌ازای cc ۱۰) اثر حجم‌های مختلف بررسی شد. در مرحله سوم بهترین غلظت و بهترین سایز انتخاب شد و اثر نسبت مینرال به محلول را بررسی شد. غلظت محلول آسفالتین بعد از جذب با استفاده از طیف‌سنجی‌های UV-Vis تعیین شد. برای به‌دست آوردن نمودار جذب برحسب غلظت ابتدای محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از آسفالتین تهیه شد سپس با دستگاه UV میزان جذب آن اندازه‌گیری شد. نمودار لگاریتمی را با دقت ۰/۹۸۶۷ روی داده‌ها برازش شد، که نمودار کالیبراسیون در شکل ۱ آورده شده است.

نحوه تنظیم دستگاه اسپکتوفتومتر (UV) برای اندازه‌گیری غلظت محلول آسفالتین

ابتدا باید طول موج آسفالتین را به‌دست آورد برای اینکار محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از آسفالتین در تلوون تهیه شد. سپس دستگاه با نمونه شاهد تلوون کالیبره شد. حلال تلوون در کلیه آزمایش‌ها به‌عنوان نمونه شاهد در محدوده طول موج ۱۹۰-۱۱۰۰ استفاده شد سپس محلول‌های مختلف در دستگاه قرار داده شدند و نمودار طول موج آن در غلظت‌های مختلف رسم شد با توجه به اشتراک قله ماکزیمم نمودار طول ۴۲۰ nm به‌عنوان طول موج آسفالتین آزادگان انتخاب شد. حال دستگاه روی طول موج ۴۲۰ nm تنظیم شد و سایر غلظت‌ها در این طول موج اندازه‌گیری شد دستگاه اسپکتوفتومتر با عبور نور با طول موج مشخص میزان جذب محلول را اندازه‌گیری کرده و با استفاده از رابطه‌ای که بین شدت جذب و غلظت در شکل ۱ وجود دارد غلظت‌های ثانویه (بعد از تماس با مینرال) محاسبه شدند.

نتایج تجزیه SARA برای نمونه به‌همراه جرم مولکولی اجزا آن به‌ترتیب در جدول ۲ درج شده است. در این مطالعه به منظور جداکردن آسفالتین در نسبت‌های مختلف از حلال رسوب‌دهنده به نفت خام، از روش فیلتراسیون استفاده شد به‌دلیل اینکه در این روش آسفالتین خالص را می‌توان جداسازی کرد. اساس این آزمایش روش ASTM D 2007-80 می‌باشد. اصلاحاتی در انجام آزمایش صورت گرفت تا نتایج با قابلیت تکرار بالا و دقت بیشتر به‌دست آید [۳۷].

آماده‌سازی محلول

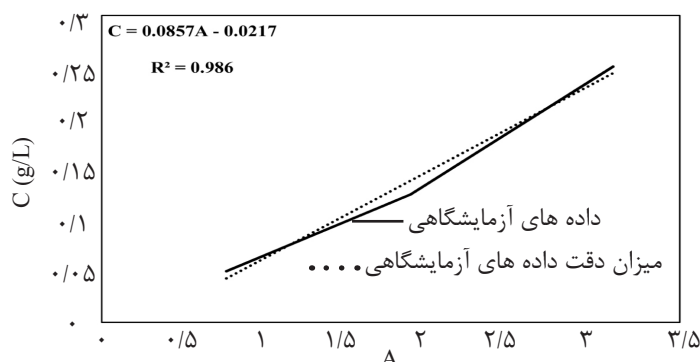
محلول اولیه حاوی آسفالتین با غلظت 3 g/L^{-1} با حل کردن ۰/۷۵ آسفالتین خشک در ۲۵۰ cc تلوون تهیه شد. مخلوط را در یک حمام التراسونیک حرارتی به مدت ۱ hr برای اطمینان از انحلال کامل آسفالتین قرار داده شد. در نهایت، محلول مدل با غلظت‌های مختلف با رقیق کردن محلول اولیه تهیه شد.

تجزیه و تحلیل جذب

در مرحله اول چهار غلظت در بازه‌ایی که در مقالات مختلف گزارش شده بود انتخاب شد تا اثر تغییر غلظت روی جاذب‌های مختلف بررسی شود. برای این کار باید در ابتدا یک حجم دلخواه انتخاب می‌شد که در حجم ثابت اثر غلظت بررسی شود. در مرحله بعد باید نسبت محلول به مینرال‌های معدنی مشخص می‌شد که براساس گزارشات در مقاله‌های مختلف نسبت (g) ۱ جاذب به ازای cc ۱۰ و (۱/۵۰) انتخاب شد. آزمایشات سری اول با مینرال‌هایی با مش سایز 5.95μ و نسبت (g) ۱ جاذب به ازای cc ۱۰) آغاز شد. در مرحله دوم یکی از غلظت‌هایی که بیشترین جذب را داشت انتخاب شد

جدول ۲ مشخصات نمونه نفت ۲ میدان نفتی آزادگان، سازند سروک.

اجزای نفت خام (درصد وزنی)	اشباع ۳۱/۲۸	آروماتیک ۴۲/۱	رزین ۱۸/۱	آسفالتین ۸/۵۲
جرم مولکولی نفت (gr/mol) ۳۴۰	جرم مولکولی رزین (gr/mol) ۶۲۸	جرم مولکولی آسفالتین (gr/mol) ۱۲۴۸		
شاخص ناپایداری کلوییدی ۷ (CII) ۰	نسبت رزین به آسفالتین ۲/۱	دانسیته (API) ۲۵/۵۷		



شکل ۱ رابطه بین غلظت‌های مختلف آسفالتین و میزان جذب نور در دستگاه UV، نمودار کالیبراسیون.

قرار می‌گیرد، روش BET است. این روش در سال ۱۹۳۸ توسط بروئر، امت و تلمر ابداع شد و با حروف اول آنان نام‌گذاری شد. نتایج BET از لیکا، پرلیت و بنتونیت به ترتیب $0.18 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $2/6$ و 41 می‌باشد، علاوه بر این ایزوترم‌های جذب نیز نتایج به دست آمده را تایید می‌کند [۳۹].

اثر غلظت اولیه آسفالتین

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه آسفالتین، آزمایش‌هایی با غلظت اولیه آسفالتین 1000 mg/L - 100 در زمان تماس 24 hr ، نسبت 10 به 1 مواد معدنی به محلول آسفالتین در دمای 25°C انجام شد. نتایج در شکل ۳ نشان می‌دهد که غلظت اولیه آسفالتین تأثیر قابل توجهی در میزان جذب آسفالتین دارد به طوری که با افزایش غلظت اولیه آسفالتین از 100 به 1000 mg/L میزان جذب آسفالتین بر روی سطح لیکا، پرلیت و بنتونیت به طور قابل توجهی افزایش یافته است؛ که دلیل آن می‌تواند گرادیان غلظت بالاتر بین محلول آسفالتین و جاذب باشد که باعث نیروی محرکه قوی‌تر از جذب و انتقال جرم بیشتر و در نتیجه افزایش میزان جذب آسفالتین باشد.

اثر اندازه ذرات جاذب

به منظور مطالعه اثر اندازه ذرات، ذرات جاذب با اندازه 595 ، 250 و 100μ استفاده شده است. در هر مطالعه، 1 g جاذب در 10 mL از محلول آسفالتین با زمان 24 تعادلی hr در حال اختلاط بود.

در نهایت میزان جذب هر مینرال مشخص شد. ایزوترم جذب در محدوده غلظت 1000 - 100 mg/L مورد بررسی قرار گرفت. همه آزمایش دو بار انجام شد و غلظت‌های متوسط استفاده شده است. عملکرد جذب توسط مقدار آسفالتین جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) به شرح زیر مورد بررسی قرار گرفت:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (1)$$

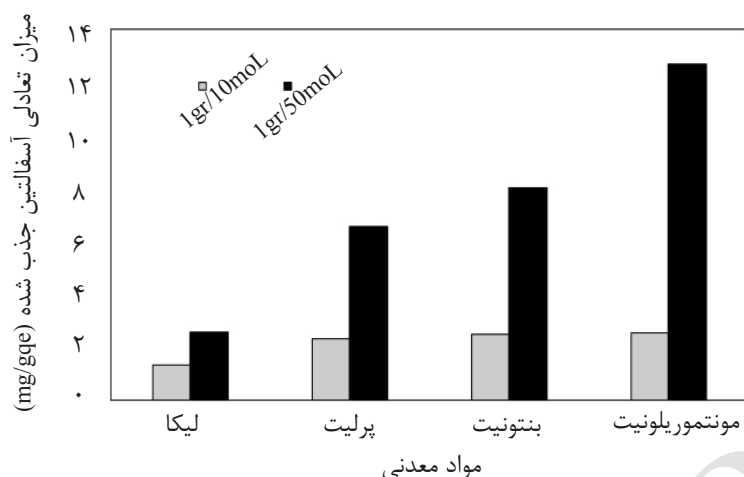
که C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی آسفالتین، V (mL) حجم محلول حاوی آسفالتین، و m (g) جرم ماده جاذب است. علاوه بر این، میزان حذف آسفالتین توسط معادله ۲ محاسبه شد.

$$\text{Asphaltene removal \%} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

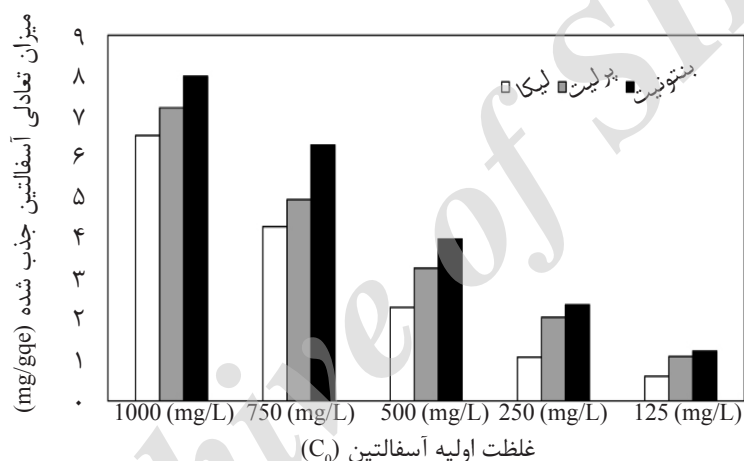
نتایج و بحث

اثر نوع جاذب

شیمی سطح و مورفولوژی مواد معدنی و طبیعت شیمیایی آسفالتین و حلالیت آنها در تولوئن از عوامل موثر در قدرت جذب می‌باشند. میزان جذب آسفالتین بر روی سه جاذب معدنی مختلف انتخاب شده در شکل ۲ نشان داده شده که نشان می‌دهد که مقدار ظرفیت جذب در جاذب بنتونیت < پرلیت < لیکا بود. که می‌توان دلیل آن را بیشتر بودن سطح ویژه بنتونیت < پرلیت < لیکا دانست. متداول‌ترین روش اندازه‌گیری مساحت سطح که در مطالعات مربوط به جاذب‌ها بسیار مورد استفاده



شکل ۲ اثر نوع جاذب در میزان جذب آسفالتین (مقدار جاذب: ۱/۰ g، زمان تماس: ۲۴ hr و دما: ۲۵°C و نسبت جرمی مواد معدنی به محلول آسفالتین (۱:۱ و ۱:۵۰)).



شکل ۳ بررسی اثر غلظت اولیه آسفالتین بر جذب آسفالتین توسط لیکا، پرلیت و بنتونیت (مقدار جاذب: ۱/۰ g، زمان تماس: ۲۴ hr و دما: ۲۵°C).

بنتونیت در دماهای ۲۵°C، ۵۰ و ۷۵، با غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L، میزان جاذب ۱ g و زمان تماس ۲۴ hr مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که هنگامی که درجه حرارت از ۲۵ به ۷۵°C می‌رسد، ظرفیت جذب آسفالتین بر روی لیکا پرلیت و بنتونیت افزایش یافته است شکل ۵. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که درجه حرارت بالاتر باعث تسهیل جذب آسفالتین در لیکا، پرلیت و بنتونیت می‌شود که این اثر مثبت در نتایج ترمودینامیکی نیز برای هر سه جاذب مشاهده شد.

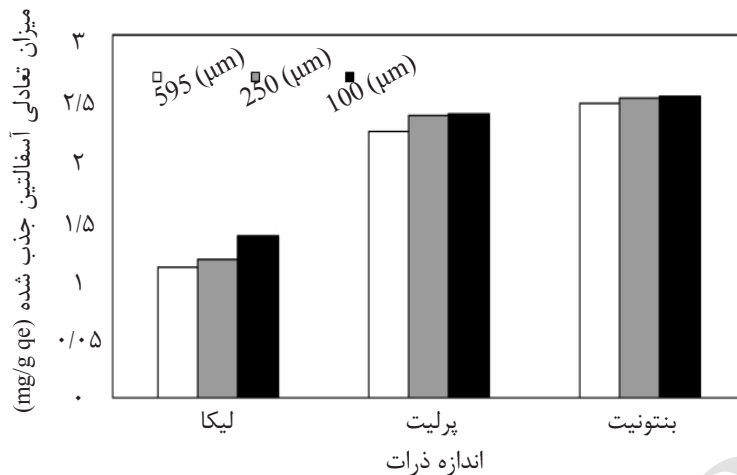
ایزوترم جذب

مطالعه رفتار تعادل جاذب برای طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های جذب لازم است.

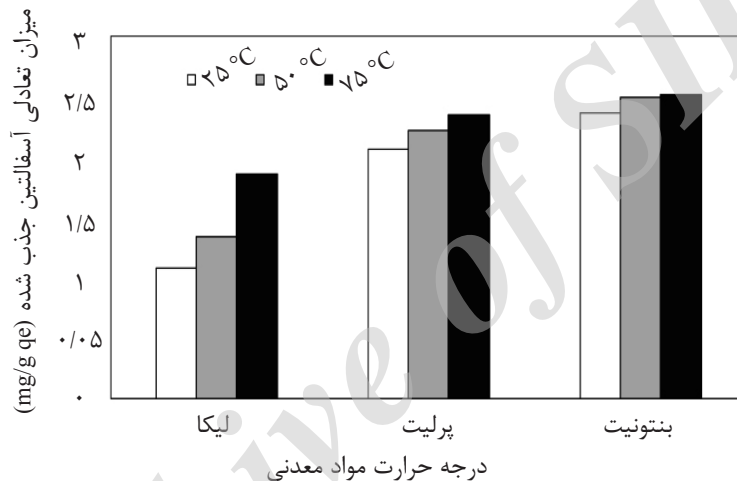
سپس جاذب، برای اندازه‌گیری غلظت محلول آسفالتین جدا شد. مقدار جذب برای ذرات با اندازه ۵۹۵، ۲۵۰ و ۱۰۰ μm جاذب لیکا، پرلیت و بنتونیت به ترتیب ۱/۰۸، ۱/۱۴، ۱/۳۴، ۲/۲۰۱، ۲/۳۳، ۲/۳۵، ۲/۴۳، ۲/۴۷ و ۲/۴۹ بود. در شکل ۴ نشان داده شده است که با افزایش اندازه ذرات در میزان جاذب ثابت درصد حذف کاهش یافته است، کاهش در اندازه ذرات باعث افزایش جذب جاذب می‌شود که این جذب بیشتر توسط ذرات کوچک‌تر به دلیل دسترسی بیشتر به خلل و فرج و سطح بیشتر برای جذب آسفالتین در واحد جرم جاذب است.

اثر درجه حرارت

اثر دما بر جذب آسفالتین توسط لیکا، پرلیت و



شکل ۴ بررسی اثر اندازه ذرات معدنی در ظرفیت جذب لیکا، پرلیت و بنتونیت (مقدار جاذب: ۱/۰ g، زمان تماس: ۲۴ hr و دما: ۲۵°C).



شکل ۵ اثر دما بر جذب آسفالتین توسط لیکا، پرلیت و بنتونیت (مقدار جاذب: ۱/۰ gr، زمان تماس: ۲۴ hr).

غلظت اولیه و تعادلی آسفالتین و K_L (L/mg⁻¹) ثابت لانگمویر است. حداکثر ظرفیت جذب تک لایه به دست آمده از نمودار لانگمویر برای جاذب لیکا، پرلیت و بنتونیت به ترتیب (mg/g^{-1}) ۲/۷۸۹، ۴/۰۵۰ و ۴/۲۷۵ بود (جدول ۲). فاکتور تفکیک پذیری بدون بعد (R_L) مهم ترین ویژگی ایزوترم لانگمویر است [۴۰]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (4)$$

با توجه به جدول ۱، مقدار R_L برای لیکا، پرلیت و جاذب بنتونیت به ترتیب ۰/۱۴۱۳، ۰/۶۸۰۳ و ۰/۰۳۰۳ است. پارامترهای فرضی R_L بین ۰ الی ۱ نشان دهنده آن است که جذب آسفالتین توسط لیکا، پرلیت و بنتونیت مناسب است. جدول ۲ نشان می دهد که مقدار R_L برای پرلیت و بنتونیت به صفر نزدیک

در این مطالعه، جذب ایزوترم تمام نمونه های جاذب با استفاده از مدل لانگمویر و فروندلیچ انجام شد. برای این منظور، چندین آزمایش با غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L و میزان ۱ g و زمان تماس ۲۴ hr و درجه حرارت ۲۵ °C انجام شد. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و ضریب همبستگی در جدول ۲ ارائه شده است. ایزوترم لانگمویر در پوشش تک لایه از سطوح همگن جاذب با درجه حرارت جذب ثابت برای همه سایت های فعال استوار است و فرم خطی آن به شرح زیر است.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (3)$$

که در آن، q_e و q_m به ترتیب نشان دهنده میزان آسفالتین جذب شده در حالت تعادلی و حداکثر ظرفیت جذب C_0 و C_e (mg/L) به ترتیب

از سایت‌های جذب در سطح آنها است. از سوی دیگر، می‌توان نتیجه گرفت که مدل فروندلیچ بازده مناسب‌تری از مدل لانگمویر برای آسفالتین جذب شده توسط نمونه لیکا دارد که نشان‌دهنده آن است که جذب آسفالتین توسط لیکا دارای یک طبیعت چند لایه با توزیع یکنواخت از سایت‌های جذب است.

پارامترهای ترمودینامیکی

در فرآیندهای مهندسی، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییر آنتروپی (ΔS) و تغییر انرژی آزادگیس (ΔG) باید به منظور تعیین خودبه‌خودی بودن یک فرآیند در نظر گرفته شده است. براساس معادلات ۶ الی ۸، پارامترهای ترمودینامیکی برای لیکا، پرلیت و بنتونیت در دماهای مختلف و در شرایط بهینه آزمایشی محاسبه شد:

$$\Delta G = RT \ln K_d \quad (6)$$

$$K_d = \frac{C_e}{q_e} \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

که در آن، K_d ضریب توزیع، q_e (mg/g) مقدار آسفالتین جذب در حالت تعادلی، C_e (mg/L) غلظت تعادلی آسفالتین در محلول، T (K) دما و R ثابت گاز ایده آل و برابر ۸/۳۱ است. با رسم خطی $\ln K_d$ مقابل T^{-1} ، می‌توان مقادیر ΔH و ΔS از شیب و عرض از مبدا به ترتیب محاسبه کرد، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب آسفالتین بر روی لیکا، پرلیت و بنتونیت در جدول ۴ آورده شده است. منفی بودن مقادیر ΔH نشان‌دهنده فرآیند جذب گرما زا می‌باشد.

می‌شود، به این معنی که جذب آسفالتین بر روی پرلیت و بنتونیت در غلظت‌های بالا از محلول مطلوب‌تر است. علاوه بر این، مقدار R_L ثابت کند که جاذب پرلیت و بنتونیت پتانسیل بیشتری برای جذب آسفالتین از محلول در مقایسه با لیکا دارند. مدل ایزوترم فروندلیچ از مدل جذب چند لایه مشتق شده و قابل اجرا به سطوح ناهمگن است. فرم خطی از این مدل به شرح زیر می‌باشد [۴۱]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

که در آن، q_e (mg/g) مقدار آسفالتین جذب شده در حالت تعادل C_e (mg/L) غلظت آسفالتین در محلول در حالت تعادلی و K_F ثابت فروندلیچ است، و $1/n$ شدت فرآیند جذب (فاکتور ناهمگنی) است. از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ برای تعیین فاکتور ناهمگنی ($n/1$) و ثابت فروندلیچ (K_F)، به ترتیب استفاده می‌شود. مقدار توانی ($0.1 < 1/n < 0.5$) نشان می‌دهد که جذب به خوبی انجام شده است؛ اگر ($0.5 < 1/n < 1$) جذب نسبتاً دشوار است و اگر ($1/n > 1$) جذب بسیار ضعیف است [۴۲]. همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، مقادیر $n/1$ برای جاذب‌های پرلیت و بنتونیت کوچک‌تر از ۱ می‌باشد که و آن نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب مطلوب است. علاوه بر این، با مقایسه نتایج حاصل از ضریب همبستگی مقادیر (R^2) ، می‌توان نتیجه گرفت که مدل لانگمویر بازده مناسب‌تری از مدل فروندلیچ دارد که این به معنی است که جذب آسفالتین توسط پرلیت و بنتونیت دارای یک طبیعت تک لایه‌ای با توزیع یکنواخت

جدول ۳ ثابت ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب آسفالتین روی لیکا، پرلیت و بنتونیت.

جاذب	q_{exp} (mg/g)	q_{max} (mg/g)	ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ			
			K_L	R_L	R^2	K_F	$n/1$	R^2
لیکا	۱/۰۸۰	۲/۷۸۹	۰/۰۰۱۹	۰/۶۸۰۳	۰/۸۰۶۴	۰/۰۰۲۳	۰/۲۹۷	۰/۹۰۲۵
پرلیت	۲/۰۶۴	۴/۰۵۰	۰/۰۲۴۳	۰/۱۴۱	۰/۹۹۹۹	۰/۳۵۱۲	۰/۴۴۲	۰/۹۷۳۶
بنتونیت	۲/۳۶۴	۴/۲۷۵	۰/۱۲۸	۰/۰۳۰۳	۰/۹۹۷۱	۰/۸۹۳۳	۰/۳۸۴۵	۰/۹۴۸۴

(مقدار جاذب: ۱/۰ g، زمان تماس: ۲۴ hr و دما: ۲۵°C)

جدول ۴ تغییر پارامترهای ترمودینامیکی با درجه حرارت.

جاذب	دما (K)	G (kJ/mol Δ)	H (kJ/mol Δ)	S (kJ/mol.K Δ)
لیکا	۲۹۸	-۱۲/۰۸۱	-۱۳/۳۵۵	-۰/۰۴۲۷۴
	۳۲۳	-۱۱/۹۷۴		
	۳۴۸	-۱۰/۲۳۲		
پرلیت	۲۹۸	-۷/۵۵۴	-۲۰/۴۳۳	-۰/۰۴۲۹
	۳۲۳	-۶/۸۱۳		
	۳۴۸	-۵/۳۷۳		
بنتونیت	۲۹۸	-۴/۳۱۸	-۷۷/۷۵۶	-۰/۲۴۸۵
	۳۲۳	۳/۹۰۶		
	۳۴۸	۷/۸۸۶		

به منظور ادامه این تحقیق، پیشنهادهایی به صورت مختصر ارائه می‌شود.

۱- از لحاظ آزمایشگاهی شناخت ساختار ملکولی آسفالتین و رزین موجود در نفت بسیار حایز اهمیت است، تمامی مشکلات رسوب به دلیل شناخت ناکافی از ساختار دقیق این اجزاء، جرم ملکولی و نیروهای بین ملکولی آن‌ها است. به این ترتیب پیشنهاد می‌شود برای ادامه تحقیق، تعیین ساختار ملکولی آسفالتین و رزین و جرم ملکولی دقیق این اجزاء انجام شود.

۲- با توجه به تاثیر و کاربرد بازدارنده‌ها و پخش‌کننده‌ها در رفع مشکل رسوب آسفالتین، در نظر گرفتن تاثیر این مواد در جذب و بررسی آن کاربردی به نظر می‌رسد.

۳- بررسی سنتیک جذب آسفالتین روی جاذب‌های معدنی و مدل‌سازی سنتیک جذب آسفالتین روی جاذب‌های معدنی و به دست آوردن سنتیک جذب کاربردی می‌باشد.

۴- مطالعه جهت رسیدن به روشی مناسب برای بررسی جذب اجزای مختلف آسفالتین روی جاذب‌های معدنی کاربردی به نظر می‌رسد.

۵- استفاده از این جاذب‌ها به عنوان پایه کاتالیزسیت‌هایی که توانایی جذب بالای آسفالتین را دارند با توجه به پتانسل بالای آن‌ها برای حذف رسوب آسفالتین کاربردی می‌باشد.

همچنین مقادیر منفی تغییر آنتروپی نشان می‌دهد که بر خوردهای تصادفی با جذب آسفالتین روی لیکا، پرلیت و بنتونیت کاهش می‌یابد [۴۲]. تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG) برای همه جاذب‌ها در تمام دماها منفی می‌باشد؛ که نشان‌دهنده طبیعت خود به خودی فرآیند جذب آسفالتین است. در مورد بنتونیت، مشاهده شد که مقدار ΔG در دماهای ۳۲۳ K و ۳۴۸ K مثبت بود؛ که این بدان معنی است که افزایش دما باعث کاهش جذب آسفالتین بر روی بنتونیت می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه جذب آسفالتین بر روی لیکا، پرلیت و بنتونیت در شرایط متفاوت مقدار جاذب، غلظت اولیه آسفالتین، اندازه ذرات جاذب و دما بررسی شده است. تعادل جذب به خوبی با ایزوترم لانگمویر برآزش شد. نتایج ترمودینامیکی نشان داد که جذب آسفالتین بر روی لیکا، پرلیت و بنتونیت در طبیعت به صورت خود به خودی و فیزیکی است. همچنین مقادیر منفی تغییر آنتروپی نشان می‌دهد که بر خوردهای تصادفی با حذف آسفالتین توسط سطوح لیکا، پرلیت و بنتونیت کاهش می‌یابد. نتایج شناسایی جاذب‌ها و فاکتور جداسازی نشان می‌دهد که پرلیت و بنتونیت می‌تواند به عنوان جاذب تجاری ارزان قیمت برای حذف آسفالتین از محلول و نفت مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

- [1]. Hammami A., Phelps C. H., Monger-McClure T. and Little T. M., "Asphaltenes problematic but rich in potential," *Energy Fuels*. Vol. 14, No.1, pp. 14–18, 2000.
- [2]. Starusz O. P., Mojelski T. W. and Lown E. M., "The molecular structure of asphaltene, an unfolding story," *Fuel*. Vol. 71, No. 12, pp.1355–1364, 1992.
- [3]. Al- Jabari M. and Husien M., "Review of adsorption of asphaltenes onto surfaces and its application in heavy oil recovery/upgrading and environmental protection," *Proceedings of 3rd ICCE, Kuwait, 18th – 20th Nove. 2007*.
- [4]. Mansoori A., "Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines," *Proceedings w НАУЧНЫЕ ТРУДЫ*, Vol. 7, No. 7, pp. 502-508, 2010.
- [5]. Al-Jabari M., Nassar N. and Husein M., "Separation of asphaltenes from heavy oil model solutions by adsorption on colloidal magnetite nanoparticles," *ICCE Kuwait*, pp. 260–267, 2007, 2013.
- [6]. Buckley J. S., "Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes," *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* Vol. 53, No.3, pp. 303-312, 1998.
- [7]. 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, No. 2, pp. 257–261, 2003.
- [8]. Collins S. H. and Melrose J. C., "Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals," *Symposium on Oilfield Chemistry and Geothermal Chemistry, Denver, Colorado*, pp. 249–256, 1983.
- [9]. Kokal S., Tang T., Schramm L. and Sayegh S., "Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 94, pp. 253-265, 1995.
- [10]. Dubey S. T. and Waxman M. H., "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 6, pp. 389-395, 1991.
- [11]. 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.
- [12]. González G. and Middea A., "Asphaltene adsorption by quartz and feldspar," *J. Dis. Sci. Technol*, Vol. 8, pp. 525–548, 1987.
- [13]. Clementz D. M., "Alteration of rock properties by adsorption 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*.
- [17]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 208, pp. 259-266, 2002.
- [18]. 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.
- [19]. 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.

- [20]. 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.
- [21]. Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W. Y. and Yarranton H. W., "Adsorption of asphaltenes on metals," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, p. 5585, 2005.
- [22]. 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.
- [23]. Gonzalez G. and Moreira M. B. C., "The Wettability of mineral surfaces containing adsorbed asphaltenes," Colloids and Surfaces, Vol. 58, pp. 293-303, 1991.
- [24]. Gonzalez G. and Middea A., "The properties of the calcite-solution interface the presence of adsorbed resins or asphaltenes," Colloids and Surfaces, Vol. 33, p. 217, 1988.
- [25]. 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. 45-58, 2006.
- [26]. 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, p. 3991, 2009.
- [27]. Labrador H., Fernández Y., Tovar J., Muñoz R. and Pereira J. C., "Ellipsometry study of the adsorption of asphaltenes films on glass surface," Energy&Fuels, Vol. 21, p.1226, 2007.
- [28]. 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 minerals," Colloids Surfaces A, Vol. 40, p. 149, 2009.
- [29]. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A. and Marshall A. G., "Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics," 1st ed. Springer: New York, 2006.
- [30]. 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.
- [31] 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, No.1, pp. 22-31, 2009.
- [32]. Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I. H., Sjöblom 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.
- [33]. Abdallah W. A. and Taylor S. D., "Surface characterization of adsorbed asphaltene on a stainless steel surface," Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., Vol. 258, pp. 213-217, 2007.
- [34]. 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.
- [35] Nashaat N., Maher N. Al-Jabari E. and Husein M., "Investigation on asphaltene deposition onto different

surfaces of ultradispersed catalysts," Calgary, Alberta, Canada, 2009.

[36]. Jamilia O., Safieva Kristofer G., Paso Ravilya Z., and Rustem Z., "Adsorption and aggregation of asphaltenes in petroleum dispersed systems," Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Norway Russia, 2012.

[37]. Tarboush B. A., "Adsorption and oxidation of asphaltenes onto in situ prepared and commercial nanoparticles", A Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy Department of Chemical and Petroleum Engineering Calgary, alberta; Janu., 2014.

[38]. G. Vijayakumar R. Tamilarasan M. and Dharmendirakumar, "Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite," J. Mater. Environ. Sci., Vol. 3, pp. 157-170, 2012.

[39]. Inel O. and Umsek F., "The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption," Turk J Chem., Vol. 24, pp. 9-19, 2000.

[40]. Jellali S., Wahab M. A., Anane M., Riahi K. and Jedidi N., "Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *Posidonia oceanica* fibers". Desalination, Vol. 270, pp. 40-49, 2011

[41]. Lin L., Lei Z., Wang L., Liu X., Zhang Y., Wan C. , D. J. Lee and Tay J. H., "Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites," Sep. Purif. Technol., Vol. 103, pp. 15-20, 2013.

[42]. Saltali K., Sari A. and Aydin M., "Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality," J. Hazard Mater., Vol. 141, pp. 258-263, 2007.

Archive of SID