

# بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانوذره اکسید آهن سنتز شده

بهروز میرزایی<sup>۱\*</sup>، نازیلا نقدی شایان<sup>۱</sup> و سیدعلی موسوی دهقانی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۳۰

## چکیده

تکنولوژی نانو در بسیاری از علوم از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. در علم مهندسی به دلیل نگاه کاربردی به مسائل، نانومواد کاربرد بسیار وسیعی پیدا کرده است. در این کار، ابتدا نانوذره اکسید آهن به نام مگمایت سنتز شد، سپس این نانوذره جهت جذب آسفالتین از محلول تهیه شده آسفالتین- تولوئن مورد استفاده قرار گرفت. به کمک داده‌های آزمایشگاهی رفتار سینتیکی جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت مدل سازی شد. برای سنتز نانوذرات مگمایت، روش هم‌رسوبی فریک و فرس که یک روش آسان و کم هزینه است انتخاب گردید. ساختار کریستالی و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده به کمک الگوی پراش اشعه X (XRD)، تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف FT-IR مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای مذکور نشان داد که نانوذرات سنتز شده، از نوع نانوذرات مگمایت و دارای ساختار کریستالی با قطر کمتر از ۵۰ nm می‌باشد. در تحقیق حاضر، نانوذرات مگمایت برای اولین بار در فرآیند جذب آسفالتین مورد استفاده قرار گرفت. بررسی نتایج حاصل از سینتیک جذب مولکول‌های آسفالتین بر روی این نانوذرات نشان داد که در مدت زمان کمتر از دو ساعت فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. برای تعیین مکانیسم سینتیکی این فرآیند، داده‌های تجربی با مدل لاگرگرن شبه مرتبه یک و دو تطبیق داده شد که نتایج حاکی از تطابق خوب داده‌های آزمایشگاهی با مدل لاگرگرن شبه مرتبه دو داشت.

**کلمات کلیدی:** آسفالتین، نانوذره، مگمایت، سینتیک جذب، اکسید آهن

## مقدمه

این ترکیبات به دلیل مکانیسم‌های مختلف از نفت خام جدا شده و ته نشین می‌شوند و باعث ایجاد رسوب در مخازن نفت، خطوط لوله و تاسیسات سرچاهی می‌گردند [۱]. آسفالتین‌ها به طور کلی ترکیبات آلی سنگینی هستند که در ساختارشان دارای نیتروژن، اکسیژن، گوگرد، به اضافه کربن، هیدروژن و همچنین فلزاتی مثل وانادیوم، آهن و نیکل هستند.

مسدود شدن چاه، خط لوله و شیرین‌ها در صنعت نفت اکثراً به خاطر رسوبات ناشی از مولکول‌های آلی سنگین سیالات نفتی مانند آسفالتین‌ها است.

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

mirzayib@uma.ac.ir

بیشتر و قابلیت عامل دار شدن<sup>۱</sup> سطح نانوذرات اشاره کرد. همچنین نانوذرات به علت اندازه بسیار کوچک، توانایی حرکت درون بسترهای متخلخل را دارند، بنابراین با توجه به اینکه امکان سنتز نانوذرات در آزمایشگاه وجود دارد، استفاده از نانوذرات به منظور جذب و کراکینگ<sup>۲</sup> آسفالتین بسیار مقرون به صرفه است.

جذب آسفالتین‌ها بر روی سطح نانوذرات به نوع و میزان نیروی لازم برای برهم کنش بین آسفالتین و سطح بستگی دارد. تمام نانو ذرات مورد استفاده، ظرفیت بالایی برای جذب آسفالتین دارند، اما تفاوت در میزان جذب، مربوط به طبیعت و ویژگی‌های متفاوت نانوذرات با یکدیگر است. آسفالتین دارای گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، پیررولیک، پیریدینیک، تیوفینیک و سولفیت است. گروه‌های عاملی این امکان را فراهم می‌سازند که نانوذرات با به اشتراک گذاشتن الکترون با مولکول‌های آسفالتین، آنها را در سطح خود جذب کنند. پیش‌بینی‌های مختلفی برای جذب آسفالتین بر روی نانوذرات ارائه شده است، چندین محقق وجود اکسیژن و نیتروژن را عامل مهم در جذب آسفالتین بر روی نانوذرات پیش‌بینی کردند و مشخص شده که عوامل زیادی از جمله میزان نیتروژن، میزان آب و نسبت H/C یا همان حلقه‌های آروماتیک بر میزان جذب تاثیر گذار هستند [۵ و ۶].

تاکنون بررسی‌های مختلفی بر روی سینتیک جذب آسفالتین بر روی سطوح مختلف انجام شده است. جهت بررسی سینتیک جذب آسفالتین دو مدل لاگرگرن<sup>۳</sup> شبه مرتبه اول و دوم ارائه شده است. نتایج یک تحقیق توسط جمیلیا<sup>۴</sup> و همکاران، نشان می‌دهد که جذب آسفالتین بر روی سطوح معدنی از مدل مرتبه اول پیروی می‌کند و دلیل آن هم وجود

آسفالتین‌ها در هیدروکربن‌های آروماتیکی سبک مانند تولوئن، پیریدین و بنزن قابل حل و در نرمال آلکان‌ها نظیر نرمال هپتان و نرمال پنتان غیر قابل حل می‌باشند [۲]. آسفالتین یک ترکیب فعال سطحی است و همین ویژگی، سبب جذب آن بر روی سطوح مختلف اعم از مخازن فولادی، خطوط لوله و سطوح معدنی در مخازن نفت می‌شود که این فرآیند مشکلات جبران ناپذیری را در پی دارد. اما از این ویژگی آسفالتین جهت جداسازی آن از نفت خام استفاده می‌گردد که می‌توان به سطوح فلزی مانند طلا، فولاد، اکسیدهای فلزی مانند  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و سطوح معدنی مانند رس، آهک و کائولین به عنوان جاذب مولکول‌های آسفالتین اشاره کرد [۳]. با در نظر گرفتن محدودیت منابع هیدروکربوری در جهان و نیز توانایی محدود بشر در اکتشاف، تولید و بهره‌برداری از این منابع، نیاز به توسعه فناوری‌های جدید در جهت توسعه علمی و عملی استخراج و تولید احساس می‌شود. در این میان، فناوری جدید و منحصربه‌فرد "نانو" این پتانسیل را دارد که تغییرات چشم گیری را در حوزه‌های متنوع نفت و گاز ایجاد نماید. امروزه نانو تکنولوژی به عنوان یک روش نوین جهت حذف رسوبات نفتی در بین محققین مطرح است. نانوذرات، پتانسیل زیادی در زمینه ازدیاد برداشت نفت از مخازن را دارند اما به تازگی استفاده از انواع مختلف نانوذرات فلزی به منظور حذف رسوبات نفتی مانند آسفالتین و واکس، جایگاه ویژه‌ای در تحقیقات علمی پیدا کرده است [۴-۶]. نانوذرات فلزی، همان طور که از نامشان پیداست از فلزات به روش‌های گوناگون در مقیاس نانو تهیه می‌شوند که می‌توانند به صورت اکسید فلزی و آلیاژی از چند فلز باشند. با استفاده از کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو، سطح ویژه و نسبت سطح به حجم ذرات افزایش می‌یابد [۴]. از جمله دلایل به کارگیری نانوذرات برای جذب آسفالتین، ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات می‌باشد که می‌توان به نسبت سطح به حجم

1. Functionalizable

2. Cracking

3. Lagergren

4. Jamiila

بر روی نانوذرات آلومینا جذب می‌شوند که دلیل این امر اندازه کوچک نانوذرات و جذب آسفالتین بر روی سطح خارجی نانوذرات است، که عدم وجود تخلخل را در سطح نانوذرات نشان می‌دهد. تبعیت از مدل سینتیکی لاگرگرن شبه مرتبه دوم نیز دلیل دیگری برای عدم وجود تخلخل در سطح نانوذرات و در نتیجه مقاومت نفوذی داخل حفره‌ها بود. زیرا همان‌طور که در مورد جذب‌های معدنی گفته شد، وجود تخلخل در سطح جذب‌ها سبب تبعیت سینتیک جذب آسفالتین از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول می‌شود [۱۰]. در تحقیق انجام گرفته توسط نسا و همکاران، جذب آسفالتین از چهار نمونه نفت بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  صورت گرفته است. نتایج حاصل از سینتیک جذب نشان داده که در مدت زمان کمتر از ۱۰ دقیقه تعادل برقرار می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که سینتیک جذب آسفالتین بر روی سطوح معدنی از مدل مرتبه اول و جذب بر روی سطح نانوذرات، در بیشتر مواقع از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند [۱۱].

مگماییت به عنوان یکی از اکسیدهای آهن فری‌مغناطیس، شباهت بسیار زیادی به مگنتیت دارد و تنها تفاوت بین مگماییت و مگنتیت وجود کاتیون‌های آهن به شکل  $Fe^{3+}$  در ساختار مگماییت است. مگماییت محصول اکسیداسیون مگنتیت است و یا در اثر حرارت دادن سایر اکسیدهای آهن در حضور یک ماده آلی تولید می‌شود و جزو مهم‌ترین مواد مغناطیسی به شمار می‌آید. نانوذرات مگماییت برای حذف فلزات سنگین بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند، از جمله می‌توان به حذف  $Cr(VI)$  توسط مخلوطی از نانوذرات مگماییت و مگنتیت [۱۲] و حذف فلزات  $Cu^{+2}$ ،  $Zn^{+2}$  و  $Pb^{+2}$  توسط نانوتیوب‌های مگماییت تحت شرایط بهینه اشاره کرد [۱۳].

تخلخل در سطح جذب‌های معدنی است که سبب می‌شود زمانی برای انتقال جرم درون حفره‌ها صرف شود، اما تخلخل سطوح معدنی تاثیری بر پارامترهای سینتیکی جذب ندارد و فرآیند جذب آسفالتین بر روی سطح جذب‌های دولومیت و کوارتز به خوبی اتفاق می‌افتد [۷]. تشکیل توده‌های آسفالتین مانند جذب مولکول‌های آسفالتین تابعی از زمان است و این پدیده در محلول‌های غلیظ‌تر بیشتر اتفاق می‌افتد و به همین دلیل پیش‌بینی رفتار جذب آسفالتین بر روی سطوح مختلف، پیچیده‌تر می‌شود. نتایج بررسی‌های آسودو و همکاران نشان می‌دهد که جذب آسفالتین بر روی یک نوع سیلیکاژل، از مدل سینتیکی مرتبه اول پیروی می‌کند، در چنین شرایطی می‌توان گفت، فرآیند جذب بیشتر توسط نفوذ به سطح جذب، نفوذ به فصل مشترک و نفوذ به داخل حفره‌های سطوح متخلخل کنترل می‌شود [۸]. سییونیا و همکاران به بررسی جذب آسفالتین بر روی چندین نوع سنگ مخزن اعم از میکا، کوارتز و دولومیت پرداختند [۹]. در محلول‌های غلیظ آسفالتین، امکان تشکیل میسل<sup>۲</sup> و توده‌های آسفالتین فراهم می‌شود نتایج سینتیک مربوط به این جذب‌ها نشان داد که وجود این توده‌ها تاثیری بر پارامترهای سینتیکی ندارد. جذب‌های مورد استفاده مانند کپسول‌هایی متخلخل فرض می‌شوند که نرخ انتقال جرم درون حفره‌ها عامل تعیین کننده برای جذب مولکول‌های آسفالتین است. نتایج سینتیک مربوط به این جذب‌ها نشان داده که وجود این توده‌ها تاثیری بر پارامترهای سینتیکی ندارد، زیرا تا رسیدن به لحظه تعادل، حرکت ذرات به سمت سطح جذب، سبب ایجاد گرادیان غلظت و در نتیجه عدم توازن می‌شود [۹]. نسا از نانوذرات آلومینا ( $\gamma-Al_2O_3$ ) به عنوان جذب و کاتالیست برای مولکول‌های آسفالتین استفاده کرد [۱۰]. نتایج مربوط به سینتیک جذب مولکول‌های آسفالتین بر روی نانوذرات آلومینا نشان داده که مولکول‌های آسفالتین در مدت زمان بسیار کوتاه

1. Micelle

بررسی و مدل سازی می گردد.

## روش کار

### دستگاه های مورد استفاده

آسفالتین مورد نیاز توسط دستگاه استخراج سوکسله<sup>۳</sup> مجهز به هیتر مدل RAZI 500، از نمونه نفت خام استخراج گردید. در مرحله جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت، شیکر اینکوباتر مدل ISH 554D مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه گیری جذب محلول ها و ثبت طیف های جذبی از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل PG Instrument Ltd استفاده شد. برای تعیین الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه ها از دستگاه پراش پرتو X<sup>۴</sup> مدل Philips X Pert با استفاده از تابش K<sub>α</sub> مربوط به Cu با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم استفاده گردید. طیف های تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۵</sup> توسط دستگاه Perkin-Elmer RX-I ثبت شدند. برای تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶</sup> مدل EM-3200 استفاده شد.

### مواد مورد استفاده

آب دی یونیزه<sup>۷</sup> و نمک های FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O و FeCl<sub>3</sub> و محلول های HCl و NaOH برای سنتز نانوذرات مگمایت مورد استفاده قرار گرفتند. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده، محصول شرکت مرک آلمان بودند. یک نمونه نفت خام از یکی از میادین نفتی ایران جهت استخراج آسفالتین تهیه شد. حلال های نرمال هپتان و تولوئن برای استخراج آسفالتین نیز از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

### تهیه نانوذرات مگمایت

برای سنتز نانوذرات مگمایت (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ابتدا محلول هایی از FeCl<sub>3</sub> و FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O با غلظت های مشخص آماده شدند.

نانوذرات مگمایت در زمینه های پزشکی کاربرد گسترده ای دارند. از جمله این موارد می توان به کار پردهایی<sup>۱</sup> در زمینه زیست سازگاری سلول HepG2 با نانوذرات مگمایت پوشش داده شده با دکسترین اشاره کرد که میزان زیست سازگاری ۹۸٪ برای این نانوذرات به دست آمده است [۱۴ و ۱۵]. علاوه بر کاربرد نانوذرات مگمایت برای حذف آلودگی های آب و کاربردهای پزشکی، از این مواد به منظور تثبیت آنزیم ها نیز استفاده می شود. نانوذرات سوپر پارامغناطیس از یک هسته آهنی تشکیل شده اند که می توانند با گروه های عاملی پوشش داده شوند. توسط آمینو سیلان می توان نانوذرات سوپر پارامغناطیس را به صورت نانوذرات هسته-پوسته تولید کرد که به دلیل سهولت تهیه و قابل کاربردی بودن می توانند به خوبی برای تثبیت آنزیم ها مورد استفاده قرار گیرند [۱۶ و ۱۷]. روش های مختلفی برای سنتز نانوذرات مگمایت از جمله سل-ژل، میکرومولسیون، تزریق جریان، اکسیداسیون نانوذرات مگنتیت و هم رسوبی وجود دارد. در صنعت، سنتز مگمایت طی دو مرحله صورت می گیرد، مرحله اول سنتز نانوذرات مگنتیت توسط روش هم رسوبی نمک های فریک و فروس و مرحله دوم اکسیداسیون نانوذرات مگنتیت در دمای ۲۰۰-۴۰۰ °C و تولید مگمایت است. در طی فرآیند حرارت دهی، امکان آگلومره<sup>۲</sup> شدن نانوذرات و در نتیجه تولید ذراتی با اندازه بزرگ تر، بیشتر می شود. اسماعیل دره زرشکی یک روش ساده و کم هزینه که طی آن، نانوذرات مگمایت خالص تولید می شود، ارائه داد [۱۸]. تاکنون نانوذرات مورد استفاده برای جذب آسفالتین، نانوذرات تجاری بودند، اما در تحقیق حاضر ابتدا نانو ذرات مگمایت به کمک یک شیوه آسان و کم هزینه سنتز می شود. سپس این نانوذرات در فرآیند جذب آسفالتین از محلول مورد نظر به کار گرفته می شوند و در نهایت با به کارگیری داده های آزمایشگاهی حاصل شده، رفتار سینتیکی جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت

1. Predoi

2. Agglomeration

3. Soxhlet Extractor

4. XRD

5. FTIR

6. Scanning Electron Microscope (SEM)

7. De-ionized

دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و به مدت زمان ۱۲ hr، منتقل شدند. پس از اتمام زمان مورد نظر نمونه‌ها از اینکوباتر خارج و نانوذرات مورد نظر توسط آهن‌ربای mT ۷۴ جداسازی شدند. میزان جذب محلول رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis اندازه‌گیری شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت محلول‌های رویی پس از جذب آسفالتین توسط نانوذرات مگمایت، به دست آمد. پس از تعیین غلظت محلول‌های رویی، میزان جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت توسط رابطه ۱ تعیین می‌شود:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

که در این رابطه،  $C_0$  غلظت اولیه محلول آسفالتین،  $C_t$  غلظت محلول آسفالتین در هر زمان بر حسب  $\text{mg/lit}$  و  $m$  وزن نانوذره مورد استفاده بر حسب  $\text{g}$  و  $V$  حجم محلول آسفالتین بر حسب  $\text{lit}$  می‌باشد.

### نتایج و بحث

#### منحنی کالیبراسیون

محلول آسفالتین استخراج شده از نمونه نفت خام، جهت تعیین طول موج ماکزیمم با غلظت‌های مختلف توسط دستگاه UV-Vis، آنالیز شد. طول موج ۲۹۷ nm به عنوان طول موج ماکزیمم تعیین گردید. پس از تعیین طول موج ماکزیمم، منحنی کالیبراسیون مربوط به محلول‌های ۱ تا  $80 \text{ mg/lit}$ ، ترسیم شد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، منحنی کالیبراسیون مربوط به محلول‌های آسفالتین دارای شکل خطی با ضریب هم‌بستگی  $0.998$  است. نکته قابل توجه در مورد منحنی کالیبراسیون تعیین محدوده غلظت برای خطی شدن منحنی کالیبراسیون است که با توجه به متفاوت بودن آسفالتین‌های استخراج شده از منابع نفتی مختلف، این محدوده می‌تواند متفاوت باشد که در این تحقیق این محدوده به ازای غلظت‌های کمتر از  $90 \text{ mg/lit}$  تعیین شد که اعداد جذب مربوط به این محدوده هم کمتر از ۲ می‌باشند.

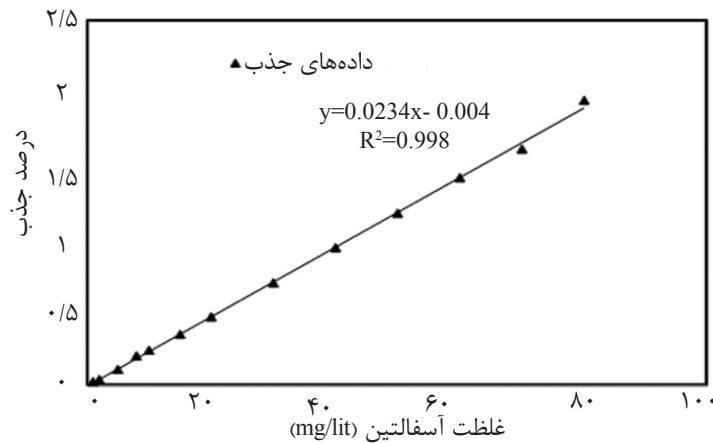
سپس محلول اسید کلریدریک با غلظت معلوم تهیه و به محلول نمک  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  اضافه گردید. پس از آن، محلول حاصل در هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت و محلول تهیه شده NaOH، به محلول نمک‌ها اضافه گردید. پس از اتمام افزودن محلول NaOH، رسوب سیاه رنگ تشکیل شده (نانوذرات مگمایت) توسط اعمال یک میدان مغناطیسی جداسازی و چندین بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد و سپس تحت دمای معین خشک شد.

#### استخراج آسفالتین

جداسازی آسفالتین از یک نمونه نفتی توسط استاندارد IP-143 صورت گرفت. روش کار بدین صورت بود که در ابتدا مقدار مشخصی از نمونه نفت خام وزن و به آن حلال هپتان نرمال اضافه شد. سپس محلول حاصل به مدت معینی تحت رفلاکس گرم به کمک دستگاه استخراج سوکسله قرار گرفت. محلول توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲، فیلتر شد و سپس با قرار دادن کاغذ صافی درون دستگاه استخراج و رفلاکس دوباره با نرمال هپتان گرم، ترکیبات واکسی و رزین جداسازی شدند. بعد از اتمام این مرحله، رفلاکس با تولوئن انجام گرفت تا مواد آسفالتینی به طور کامل جداسازی شوند. پس از جداسازی کامل آسفالتین، تولوئن موجود در محلول تحت دمای  $110^{\circ}\text{C}$  تبخیر شد و آسفالتین به عنوان محصول نهایی تهیه گردید. پس از عمل استخراج، یک محلول مرجع آسفالتین با غلظت  $1000 \text{ mg/lit}$ ، درون حلال تولوئن، تهیه شد. این محلول در مراحل بعدی برای تهیه محلول‌هایی با غلظت مشخص و رسم منحنی کالیبراسیون و آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفت.

#### جذب آسفالتین توسط نانوذرات مگمایت

محلول‌های آسفالتین- تولوئن با غلظت‌های ۱۰۰، ۵۰۰ و  $1000 \text{ mg/lit}$  تهیه و به ویال‌های شیشه‌ای که امکان تبخیر تولوئن وجود نداشته باشد منتقل شدند. به هر ظرف نمونه به میزان مشخص از نانوذره سنتز شده اضافه گردید. سپس ویال‌ها به درون شیکر اینکوباتر با سرعت  $250 \text{ rpm}$  تحت



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون محلول های آسفالتین

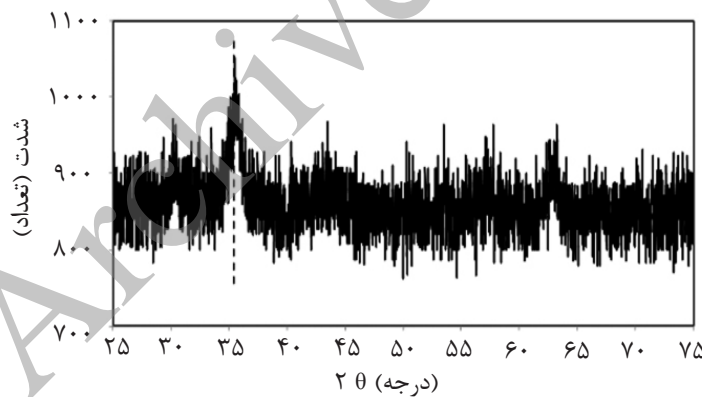
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

#### بررسی طیف FT-IR

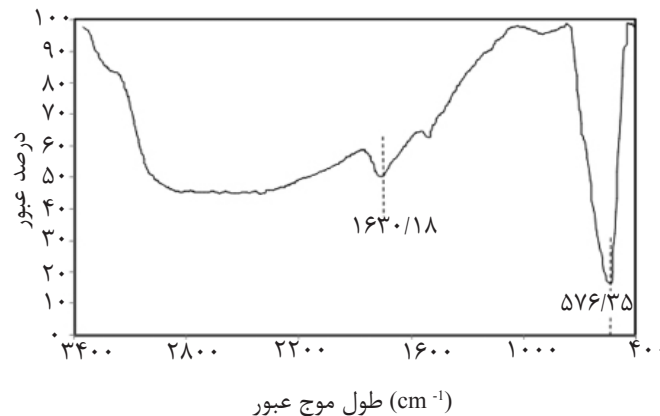
طیف FT-IR نانوذرات سنتز شده مگمایت در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف FT-IR دارای نوار جذبی در ناحیه  $576/35 \text{ cm}^{-1}$  است که مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O می باشد. پیک  $1630/118 \text{ cm}^{-1}$  نیز نشان دهنده جذب فیزیکی آب، توسط نانوذرات مگمایت است.

#### پراش اشعه XRD

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود زاویه پراش در ناحیه  $(\lambda = 35/488^\circ)$  تایید کننده ساختار مکعبی برای مگمایت است. با استفاده از رابطه دبای- شرر میزان قطر نانوذرات  $45/5 \text{ nm}$  تخمین زده شد. در این رابطه  $k$  ثابت شرر و دارای مقدار  $0/9$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو X و دارای مقدار  $0/154 \text{ nm}$  زاویه پراش بر حسب درجه و  $\beta$  پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع پیک است.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X برای نانوذرات مگمایت



شکل ۳- طیف FT-IR نانوذرات مگمایت

## مورفولوژی نانوذرات

در شکل ۴ تصویر SEM نانوذرات نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست، نانوذرات مگمایت به طور تقریبی دارای شکل کروی هستند و توزیع اندازه ذرات هم تقریباً یکنواخت می‌باشد. اندازه ذرات در حدود ۴۷ nm تشخیص داده شده است.

## سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت

به منظور بررسی مکانیسم سینتیکی که فرآیند جذب را کنترل می‌کند، داده‌های به دست آمده توسط دو مدل لاگرگرن شبه مرتبه اول و دوم برازش شد. جهت تعیین مکانیسم سینتیک جذب مدت زمان ۱۲ hr به عنوان بیشترین زمان تماس انتخاب شد تا سیستم به تعادل مورد نظر برسد. شکل ۵ میزان جذب آسفالتین را بر روی نانوذرات مگمایت به صورت تابعی از زمان تماس نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، مولکول‌های آسفالتین به سرعت و در مدت زمان کمتر از ۲ hr، جذب نانوذرات مگمایت شده‌اند که می‌توان علت جذب سریع مولکول‌های آسفالتین توسط نانوذرات مگمایت را اندازه بسیار کوچک نانوذرات

مگمایت، بیان کرد. جهت بررسی سینتیک جذب از دو مدل لاگرگرن شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

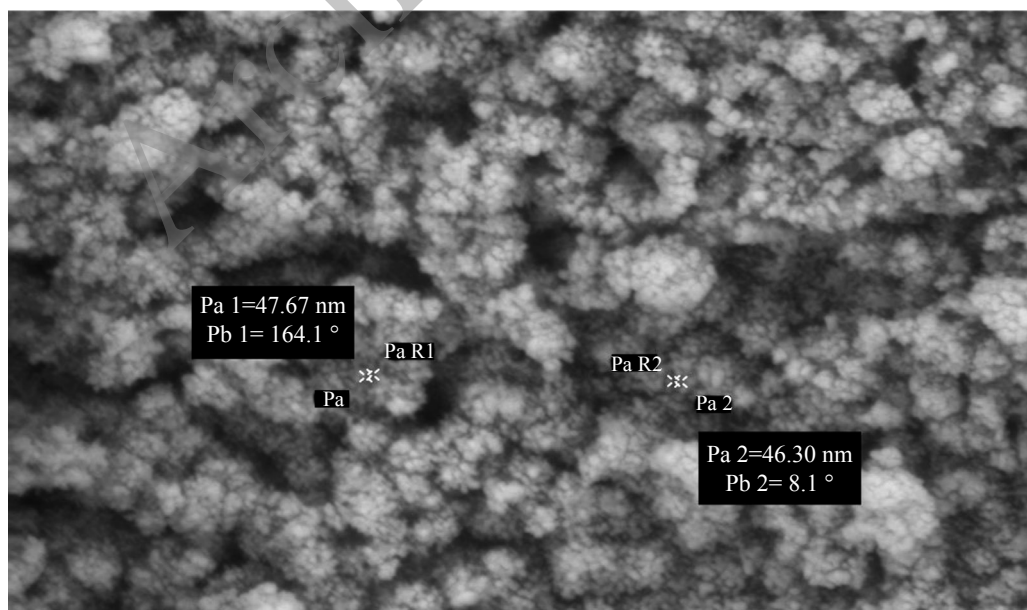
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

که در این معادلات  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب، میزان جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت بر حسب (mg/g) در شرایط تعادل و زمان  $t$  می‌باشد.  $t$  نشان دهنده زمان بر حسب ساعت،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت‌های سرعت برای مدل مرتبه اول و دوم بر حسب  $h^{-1}$  و  $h^{-2}$  هستند. با انتگرال‌گیری از معادلات بالا و اعمال شرایط مرزی  $q_t=0, t=0$  و  $q_t=q_e, t=t$  به روابط زیر دست خواهیم یافت:

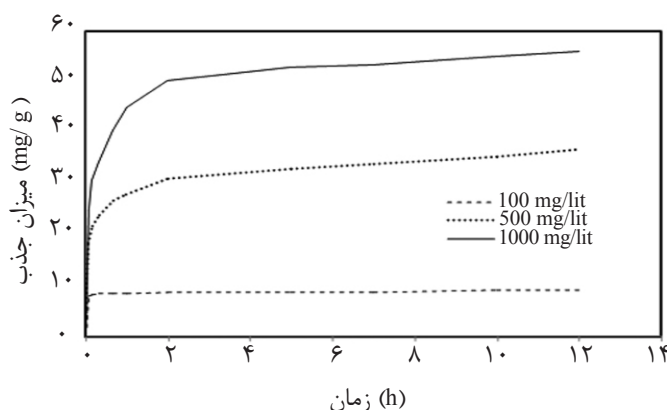
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که با ترسیم  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$ ، و  $t/q_t$  بر حسب  $t$  تعیین مقادیر  $k_1$  شیب و عرض از مبدا، مقادیر  $k_2$  به دست می‌آیند. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات مگمایت



شکل ۵- نمودار میزان جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت بر حسب میلی گرم ماده جذب شده به ازای یک گرم جاذب در طول زمان تماس در غلظت‌های مختلف

جدول ۱- مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با نتایج مدل‌های سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت

غلظت اولیه آسفالتین (mg/lit)	مدل لاگرگرن شبه مرتبه اول				مدل لاگرگرن شبه مرتبه دوم		
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (mg/g) <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	$R^2$	
۱۰۰	۹/۳۴	۱/۸۱	۰/۲۹۵۲	۰/۵۹۸۵	۹/۳۰	۱/۴۷۷	۰/۹۹۹۵
۵۰۰	۳۷/۲	۱۶/۲۳	۰/۲۷۱۳	۰/۸۴۶۵	۳۶/۸۱	۰/۱۰۶۸	۰/۹۹۸۳
۱۰۰۰	۵۷/۱	۲۵/۱۰	۰/۳۵۷۱	۰/۸۷۱۵	۵۶/۷۹	۰/۰۸۰۹	۰/۹۹۹۵

### نتیجه‌گیری

در این کار فرآیند و سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانو ذرات جدید به نام مگمایت به صورت آزمایشگاهی و تئوری مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان داد که به کمک روش هم‌رسوبی امکان سنتز نانوذرات مگمایت با اندازه‌ی تقریبی ۴۷ nm و مورفولوژی کروی وجود دارد. نانوذرات سنتز شده به منظور جذب آسفالتین از محلول تهیه شده، استفاده گردید. بررسی داده‌های سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت نشان‌دهنده برقراری تعادل در مدت زمان کمتر از دو ساعت بود. از دو مدل معروف لاگرگرن شبه مرتبه اول و دوم برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی جذب آسفالتین در سطح نانو ذرات مگمایت استفاده شد. بررسی نتایج حاصل شده، نشان دهنده تطبیق خوب داده‌های تجربی با مدل لاگرگرن شبه مرتبه دوم است که یافته‌های دیگر محققین را نیز در این حوزه تأیید می‌کند. همچنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که استفاده از نانو ذرات سنتز شده در این کار می‌تواند کمک موثر و قابل توجهی در کنترل و حذف رسوب ذرات آسفالتین داشته باشد که

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که مقدار  $q_e$  به دست آمده از مدل لاگرگرن شبه مرتبه دوم بسیار نزدیک به مقدار حاصل شده از طریق داده‌های تجربی است، از طرفی با برآزش داده‌های آزمایشگاهی بر روی دو مدل و به دست آمدن مقادیر ضریب هم‌بستگی نزدیک به واحد برای مدل لاگرگرن شبه مرتبه دوم در چندین غلظت از محلول‌های آسفالتین، می‌توان گفت داده‌های حاصل، تطابق خوبی با مدل لاگرگرن شبه مرتبه دوم دارد. همچنین از نمودار شکل ۵ می‌توان به این نکته پی برد که سرعت جذب به غلظت اولیه محلول آسفالتین هم بستگی دارد و در غلظت‌های پایین در مدت زمان کمتری نسبت به غلظت‌های بالاتر، تعادل برقرار می‌شود. بنابراین در غلظت‌های پایین، سرعت جذب آسفالتین بیشتر است و به سرعت شرایط تعادل برقرار می‌شود. داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول آسفالتین، ثابت سرعت  $k_2$  هم کمتر می‌شود که با نتایج به دست آمده از طریق نمودار برای رابطه زمان تماس و سرعت جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگمایت، تطابق دارد.



نتایج حاصل از این بخش از پژوهش را نیز در آینده نزدیک منتشر خواهیم کرد.

$\theta$ : زاویه پراش بر حسب درجه  
 $\beta$ : نصف پهنای پیک در طول موج ماکزیمم  
 $D$ : قطر نانوذرات nm

$q_e$ : میزان جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگماییت در حالت تعادل بر حسب میلی گرم ماده جذب شده به ازای یک گرم جاذب  
 $q_t$ : میزان جذب آسفالتین بر روی نانوذرات مگماییت در هر زمان  $t$  بر حسب میلی گرم ماده جذب شده به ازای یک گرم جاذب  
 $t$ : زمان h

#### علائم و نشانه‌ها

$C_0$ : غلظت اولیه محلول آسفالتین (mg/lit)  
 $C_t$ : غلظت محلول آسفالتین در زمان  $t$  (mg/lit)  
 $m$ : وزن نانوذرات مورد استفاده (g)  
 $V$ : حجم محلول آسفالتین (lit)  
 $\lambda$ : طول موج براگ بر حسب آنگستروم  
 $k$ : ثابت شرر

#### مراجع

- [1]. Rudrake, A., *Investigation of asphaltene-metal interactions*, in Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, Feb. 2008.
- [2]. D2007-93, A., *Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils by the Clay-Gel adsorption chromatographic method*, 1993.
- [3]. Belal J. Abu and Tarboush M. M. H., "Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles" *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 378, pp. 64-69, 2012.
- [4]. Cornell R. M., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*, Die Deutsche Bibliothek, 2003.
- [5]. Nashaat N. and Nassar A. H.a.P.P.-A., "Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation energy & fuels", Vol. 25, pp. 1017-1023, 2011.
- [6]. Camilo Franco E. P., Benjumea P., Marco A., Ruiz, and Farid B. "Cortés, Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina", *Fuel*, Vol. 105: pp. 408-414, 2012.
- [7]. Jamilia O. Safieva<sup>1</sup>, K. G. P. and Syunyaev R. Z., *Adsorption and aggregation of asphaltenes in petroleum dispersed systems, in crude oil emulsions- composition stability and characterization P. M. E.-S.*, Abdul-Raouf, Editor. 2012, InTech.
- [8]. Socrates Acevedo M., Coromoto Garcıa A. R. and Jimmy Castillo A. F., "Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces", *Colloids and SurfacesA: Physico-chemical and Engineering Aspects*, Vol. 166: pp. 145-152, 2000.
- [9]. Syunyaev R. Z., 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. 1230-1236, 2009.
- [10]. Nassar N. N., "Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies", *Energy & Fuels*, Vol. 24, pp. 4116-4122, 2010.

- [11]. Nashaat N. Nassar A. H., Carboognani L., Lopez-Linares F., and Pereira-Almao P., "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes", Fuel, Vol. 95: pp. 257-262, 2010.
- [12]. Saidur Rahman Chowdhury E. K. Y., Allen R., "Pratt Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles", Journal of Hazardous Materials, Vol. 235-236: pp. 246-256, 2012.
- [13]. Arup Roy J. B., "Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes", Chemical Engineering Journal, Vol. 211-212: pp. 493-500, 2012.
- [14]. Predoi E. A., Radu M., and Munteanu A., "Dinischiotu, synthesis and characterization of bio-compatible maghemite nanoparticles", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 5: pp. 779-786, 2010.
- [15]. Carmen Steluta Ciobanu S. L. I., "Eniko gyorgy, mihaela radu, marieta costache, and P.L.C. anca dinischiotu", Khalid Lafdi and Daniela Predoi, Biomedical properties and preparation of iron oxide-dextran nanostructures by MAPLE technique. Chemistry Central Journal, Vol. 6: pp. 1-12, 2012.
- [16]. Caterina G. C. M. Netto H. E. T., and Leandro H. "Andrade, Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes", Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Vol. 85-86: pp. 71-92, 2013.
- [17]. Franja Sulek M., MajaHabulin, Zeljko Knez, "Surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles for covalent attachment of cholesterol oxidase", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 322: pp. 179-185, 2012.
- [18]. Darezereshki E., "Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by wet chemical method at room temperature", Materials Letters, Vol. 64: pp. 1471-1472, 2010.

Archive of SID