

УДК 665.6.035.6

УДАЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ НЕФТИ В СИСТЕМЕ ЗАКОЛЬЦОВАННОГО ПОТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА

© 2021 г. Behruz Mirzayi*, Mahnaz Younesi, Ali Nematollahzadeh

Университет Мохаги Ардабили, Факультет химической инженерии а/я 179, Ардебиль, Иран
*E-mail: mirzayib@uma.ac.ir

Поступила в редакцию 24.03.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 11.05.2020 г.

В данной работе был исследован процесс адсорбции асфальтенов наночастицами маггемита в системе flow-loop, которая воспроизводит реальный процесс. Для синтеза наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) был применен метод совместного осаждения ионов железа и оксида железа(III). Для адсорбции и удаления асфальтена из проб сырой нефти в системе потока были применены синтезированные наночастицы маггемита. Исследовано влияние времени контакта, концентрации наночастиц и скорости потока, на процесс адсорбции. Показано, что в эксперименте с системой flow-loop, скорость адсорбции асфальтенов наночастицами маггемита увеличивается с увеличением скорости нефти, времени контакта и концентрации наночастиц. Кинетические эксперименты также показали, что адсорбция асфальтена наночастицами маггемита осуществляется по нелинейной модели Томаса, и равновесие может быть достигнуто менее чем за 4 ч.

Ключевые слова: асфальтены, сырая нефть, наночастицы, flow-loop

DOI: 10.1134/S2782385721010120

Ресурсы сырой нефти в мире ограничены и быстро сокращаются, в то время как спрос на электроэнергию растет в результате мирового экономического прогресса. Таким образом, освоение новых энергетических ресурсов необходимо для поддержания промышленной деятельности. При этом нетрадиционное сырье, такое, как тяжелая и сверхтяжелая сырая нефть, может использоваться в качестве ископаемого топлива. Это сырье содержит большое количество тяжелых компонентов, главным образом асфальтенов, из-за чего увеличивается вязкость и уменьшается удельная плотность нефти, усложняется транспортировка, производство и переработка [1].

Асфальтены — самые тяжелые соединения сырой нефти, растворимы в ароматических нефтепродуктах (бензоле, ксилоле и особенно толуоле), но не смешиваются с нормальными алканами, как правило, с *n*-гептаном и *n*-гексаном [1, 2]. Молекулы асфальтенов являются наиболее полярной фракцией сырой нефти, содержащей очень сложную смесь гетеросодержащих соединений с атомами кислорода, серы и азота и тяжелых металлов (никеля, ванадия и железа) [3, 4]. Ассоциация гетероатомов в ароматической структуре асфальтенов приводит

к образованию агрегатов. Склонность асфальтенов к самоассоциации приводит к тому, что они часто оседают в процессе добычи и транспортировки сырой нефти [5, 6].

Исследование процесса образования асфальтовых осадков требует хорошего понимания механизмов образования осадков в трубопроводах. В зависимости от преобладающего режима потока в трубе (ламинарный или турбулентный поток), частицы асфальтенов по-разному оседают на стенках труб [7–9]. Кроме того, осаждение асфальтенов в трубопроводе зависит от таких факторов, как скорость сдвига потока, тип и характеристика поверхности, размер частиц и взаимодействие частиц с поверхностью [10].

Осаждение асфальтенов может привести к закупориванию нефтескважин и трубопроводов, в результате чего увеличивается стоимость насосной эксплуатации и энергопотребление и происходит отравление катализаторов процесса облагораживания нефти [11]. Осаждение асфальтенов и адсорбция на твердых поверхностях могут происходить в результате их выпадения в осадок в связи с изменением термодинамических условий (т. е. давления, тем-

пературы) или состава [10, 12–14]. Для контроля осаждения и удаления осадка асфальтенов применяются различные эффективные технологии — химические растворители, механическая обработка и адсорбенты. Среди них коммерческие ингибиторы агрегирования асфальтенов — цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия, Тритон X-100, додецилбензолсульфовая кислота, 4-нонилфенол, *n*-нонилбензолдиоксиэтилен, *n*-нонилбензол, а также некоммерческие растворители, такие как салициловая кислота, фталевая кислота, нонилфенол, фенантрен, бензол, бензойная кислота, нафталин и др., применяемые для удаления осажденных асфальтенов на поверхности труб или горных пород [15, 16]. Этот распространенный метод в сочетании с механической обработкой является эффективным, но дорогостоящим и времязатратным, и оказывает временный эффект, поскольку асфальтены при изменении условий потока могут быстро осесть заново. Благодаря высокой поверхностной активности асфальтенов и их тенденции легко адсорбироваться на металлические поверхности показано, что использование металлических адсорбентов может быть более эффективным, чем введение ингибиторов агрегирования, поскольку металлы способны улавливать и удерживать молекулы асфальтена, находящиеся в нефти во взвешенном состоянии, и предотвращать их агрегацию и осаждение [17].

В последнее время многие исследователи, наряду с несколькими адсорбентами, в качестве нового метода для предотвращения осаждения асфальтенов в пористых средах и трубах применяют наноадсорбенты, отличающиеся высокой удельной площадью поверхности и степенью дисперсности [18]. Наночастицы способны быстро удалять асфальтены из сырой нефти благодаря своей высокой сорбционной способности, улучшать мобильность нефти, а также предотвращать агрегацию асфальтенов и адсорбцию на поверхности породы [11]. Поэтому, по сравнению с химическими ингибиторами наночастицы магнетита, обладающие также и высокими коэрцитивными свойствами, более выгодны из-за невысокой стоимости, возможности многократного использования, химической стабильности, нетоксичности и безопасности с точки зрения экологии.

Недавно Нассар и др. [19] изучили влияние различных наночастиц оксидов металлов на процесс адсорбции асфальтена в периодическом режиме. В их работе были подробно изучены окислительная, сорбционная и каталитическая способность оксидов металлов, таких как NiO, Co₃O₄ и Fe₃O₄. Также были проведены эксперименты по изучению влияния различных факторов — времени воздействия, температуры и содержания воды — на адсорбцию

асфальтенов на поверхность наночастиц [20, 21]. Результаты показали, что при увеличении времени воздействия увеличивается адсорбция асфальтенов на наночастицы и процесс адсорбции достигает равновесия в относительно короткое время. Кроме того, сообщалось, что скорость поглощения асфальтенов изменяется в обратном направлении в зависимости от количества доступной воды, что иногда приводит к увеличению адсорбции асфальтенов в присутствии воды [22]. Адсорбция асфальтенов также обратно пропорциональна температуре, или можно сказать, что процесс адсорбции асфальтенов является экзотермическим [22]. Шаян и Мирзаи доказали, что адсорбция асфальтенов на наночастицы зависит от их размера, площади поверхности и поверхностной кислотности частиц [23]. В другом исследовании они сообщили о каталитическом окислении и адсорбции асфальтенов на наночастицы γ -Fe₂O₃, полученные *ex situ* [17]. Данные по кинетике адсорбции асфальтенов [23] показали, что механизм адсорбции включает в себя два этапа: быстрый и медленный. На первом этапе из-за высокой движущей силы массообмена в течение нескольких минут происходит быстрая адсорбция, а на втором этапе адсорбция происходит медленнее и процесс идет к равновесию. Результаты также показали, что адсорбционная способность суперпарамагнитных наночастиц сильнее, чем у других частиц. Это различие можно объяснить меньшим размером (менее 20 нм) и большей площадью поверхности суперпарамагнитных наночастиц по сравнению с другими наночастицами [23]. Другие исследователи изучили адсорбцию и окисление асфальтенов *in situ* коммерческими NiO и Fe₂O₃ и исследовали высокие показатели сорбционной способности/активности адсорбции/окисления асфальтенов на наночастицы [24, 25]. Франко и др. изучили ингибирование или предотвращение повреждения асфальтенов пористой среды в пластовых условиях и оценили поведение различных нанофлюидов [11]. В отличие от классической теории Эйнштейна, ученые Таборда и др. показали, что наночастицы и нанофлюиды могут уменьшить вязкость и увеличить подвижность тяжелой нефти в пористых средах [26, 27]. Это объясняется взаимодействием между тяжелыми молекулами сырой нефти (например, молекулами асфальтенов) и наночастицами, а также адсорбцией асфальтенов на диспергированные наночастицы в нанофлюидах, что приводит к снижению вязкости нефти [26].

Несмотря на то, что были проведены обширные исследования по адсорбции асфальтенов в пакетном режиме, в литературе известно мало работ о динамической адсорбции. Насколько нам известно, пока нет информации об экспериментальных и теоре-

тических исследованиях адсорбции асфальтенов на наночастицы в системе flow-loop. Фактически феномен осаждения асфальтенов в трубопроводах и оборудовании для добычи отличается от того, что происходит в периодическом или статическом режиме системы. Исследования, в которых сообщается об адсорбции асфальтенов в периодическом режиме, рассматривали только термодинамические параметры, такие как температура, концентрация и т. д. Однако условия потока, такие как скорость жидкости и скорость сдвига потока, играют важную роль в процессе осаждения асфальтенов в динамической системе. Поэтому для лучшего понимания и изучения осаждения асфальтенов в трубопроводах и оборудовании для добычи следует использовать динамическую установку. Для этого были синтезированы маггемитовые наночастицы; их использовали для адсорбции асфальтенов из модельного раствора сырой нефти в самодельной экспериментальной установке системы закольцованного потока. Сначала было получено оптимальное количество маггемитовых наночастиц, а затем, с целью изучения адсорбции асфальтенов на наночастицы, было проведено несколько экспериментов с различной скоростью потока и временем воздействия.

Реактивы и методика эксперимента

Проба сырой нефти была получена из иранского нефтеносного коллектора и использовалась во всех экспериментах. Плотность и вязкость сырой нефти составляют соответственно 21,4° API и 220 сСт при 313 К. Толуол (99.5%) и *n*-гептан были применены для подготовки модельного раствора сырой нефти и измерения концентрации асфальтена. Для синтеза наночастиц использовали гидроксид аммония (25%), FeCl₃, FeCl₂·4H₂O, HCl (37%) и дистиллированная вода. Все вышеупомянутые химические реактивы были приобретены у компании «Merck» (Германия) и использовались без дальнейшей очистки.

Получение наночастиц. Маггемитовые наночастицы были получены с использованием метода совместного осаждения. Вкратце, сначала смесь растворов HCl (2M) и FeCl₂·4H₂O (1M) поместили в магнитную мешалку, а затем в раствор добавляли по капле NH₃·H₂O. Наконец, полученный черный осадок (маггемитовые наночастицы) отделили с использованием внешнего магнитного поля и несколько раз промыли деионизированной водой и этанолом соответственно [23, 28, 29].

Эксперименты по адсорбции с использованием закольцованного потока. Эксперименты по динамической адсорбции проводили в экспериментальной установке закольцованного потока. На рис. 1 показана

общая схема разработанной экспериментальной установки. Установка состоит из эксцентрикового винтового насоса из нержавеющей стали для вытеснения впрыскиваемой жидкости в трубу, пирексовых стеклянных трубок диаметром 12 мм и двухстенной стеклянной трубки для контроля температуры потока жидкости в трубе. Заданную температуру поддерживали в системе при помощи циркуляции горячей воды в теплообменной рубашке. Все испытания проводили при фиксированной температуре 313 К.

Для проведения экспериментов по адсорбции в системе закольцованного потока, сначала сырую нефть разбавили *n*-гептаном в качестве растворителя асфальтенового осадка при соотношении объема 1:12 сырая нефть/*n*-гептан [30] и перемешивали с помощью магнитной мешалки в химическом стакане. В начале экспериментов ввели в трубы 70 мл разбавленной сырой нефти в качестве модельного раствора и она циркулировала при различных скоростях потока (т. е. 3.0, 4.7, 6.3 или 8.0 л/мин) и различном количестве наночастиц маггемита в нефти (т. е. 5.72, 10.15 или 1775 г/л). Периодически применяли магнитное поле (1.4 Т): к стенке труб прикладывали магниты в форме полумесяцев для отбора проб наночастицы — раствор.

Для определения количества асфальтена во взятых образцах раствора через заданные промежутки времени к образцам добавляли *n*-гептан с объемным соотношением 1:40 и перемешивали при 250 об/мин в инкубаторе при температуре 25°С в течение 1 сут для достижения равновесия. Затем раствор центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 мин и промывали свежим *n*-гептаном в соотношении 1:4 (г/мл). Для удаления соосажденных смол, снова добавляли *n*-гептан в осадок и снова центрифугировали, оставляли сушить в вакуумной печи при 60° С в течение 24 ч для испарения всех остатков *n*-гептана. После высыхания в сухой осадок добавляли определенное количество толуола, и измеряли концентрацию асфальтенов УФ-спектрофотометром. Для спектрофотометрического измерения концентрации асфальтенов использовали кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см и измеряли светопоглощение на длине волны 297 нм [31, 32]. Из-за полярности и наличия гетероатомов смолы, находящиеся в нефти, прикрепляются к молекулам асфальтенов и также могут адсорбироваться на наночастицы [25]. Тем не менее, измеренная сорбционная способность q_t (в уравнении 1) основана на адсорбированных асфальтенах, что объясняет метод расчета количества асфальтенов в сырой нефти. Таким образом, с применением уравнения баланса массы было рассчитано количество адсорбированных асфальтенов на наночастицы маггемита в

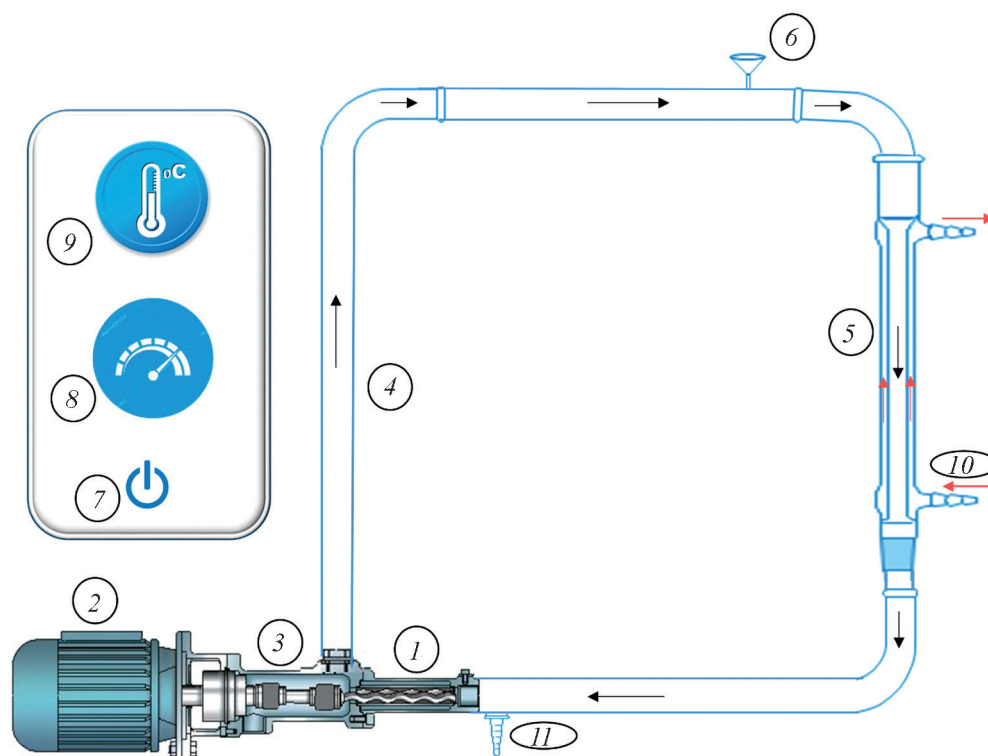


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки.

1 — винтовой насос, 2 — электродвигатель, 3 — муфта, 4 — пирексовая стеклянная трубка, 5 — трубка с теплообменной рубашкой, 6 — впрыск наночастиц маггемита, 7 — кнопка питания, 8 — регулятор расхода, 9 — регулятор температуры, 10 — поток горячей воды, 11 — пробоотборный вентиль.

любой момент времени, q_t (г/г), в соответствии с уравнением 1:

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

где V — объем раствора сырой нефти (л), C_0 — первоначальная концентрация асфальтенов в растворе (г/л), C_t — концентрация асфальтенов во времени t в растворе (г/л), m — масса наночастиц (г).

Кинетика адсорбции асфальтенов на наночастицы была исследована с помощью трех моделей. Выражение нелинейной модели Томаса приведено в уравнении 2 [33, 34]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th}q_0x/v - k_{Th}C_0t)}, \quad (2)$$

где k_{Th} — константа скорости Томаса (л/мин.г); q_0 — количество адсорбированных асфальтенов на наночастицы при равновесном состоянии или сорбционной способности (г/г), x — количество адсорбента (г), v — скорость потока (л/мин).

Модель Томаса подходит для процессов адсорбции, где отсутствуют внешние и внутренние диффузии и часто контролируются межфазовым

массопереносом между основным объемом раствора и поверхностью наночастиц маггемита. Кинетический коэффициент (K_{Th}) и сорбционная способность наночастиц маггемита (q_0) могут быть определены из зависимости $1 - C_t/C_0$ от t при заданной скорости потока и оптимального количества наночастиц методом аппроксимации математических кривых.

Помимо модели Томаса, для анализа экспериментальных данных [22] были применены модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Предположение об адсорбции асфальтенов на ядро наночастиц позволяет использовать модели скорости для описания кинетики адсорбции следующим образом [35, 36]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}), \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2q_e^2t}{1 + k_2q_e t} \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости уравнения псевдо-первого порядка (1/мин), k_2 — константа скорости (г/гмин), q_t — количество адсорбированных соединений из раствора в момент времени t (г/г).

Результаты и их обсуждение

Характеризация наночастиц маггемита. Химическая и кристаллическая структура, размер и морфология, магнитные свойства и площадь поверхности полученных наночастиц маггемита были изучены с использованием ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (спектрометр FTIR, Perkin-Elmer RX-1), рентгеновской дифракционной спектроскопии (прибор XRD, Philips X Pert), просвечивающей электронной микроскопии (TEM, Zeiss-EM10C), методом магнитометрии вибрирующих образцов (прибор VSM, MDK6, Дагха-Кавир, Иран) и методом адсорбции метиленового синего. Подробная информация о проведенных анализах опубликована в нашей предыдущей работе [23]. Средний размер наночастиц маггемита по изображению, полученному просвечивающим электронным микроскопом, оценивается в 8 нм, а их удельная площадь была определена как 47,36 м²/г с использованием метода адсорбции метиленового синего в жидкой фазе.

Характеристика адсорбированных видов на наночастицы маггемита и асфальтеновой структуры. После достижения равновесной величины адсорбции асфальтенов на наночастицы маггемита частицы были выделены из системы закольцованного потока, промыты толуолом и высушены при температуре 40°C в вакууме в течение 24 ч. ИК-спектры на основе преобразования Фурье как

наночастиц маггемита, так и асфальтенов, адсорбированных на наночастицы маггемита, были зафиксированы в диапазоне волн от 400 до 4000 см⁻¹. Согласно рис. 2, на поверхности наночастиц были адсорбированы некоторые функциональные группы. Пики на уровне 601 и 3388 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Fe—O и Fe—OH, подтверждают физическую адсорбцию воды на наночастицы маггемита [37]. Сравнение ИК-спектров на основе преобразования Фурье наночастиц до и после адсорбции асфальтенов свидетельствует об изменении интенсивности пиков 1388 и 1456 см⁻¹, а также о появлении нового пика на 2850 см⁻¹. Спектр адсорбата показывает, что полосы, расположенные при 2921 и 2850 см⁻¹ и связанные с вибрационным режимом C—H алифатических атомов C, участвуют в процессе адсорбции асфальтенов на наночастицы маггемита [38–40]. Кроме того, колебания при 1456 см⁻¹ могут быть отнесены к группе CH₂, и пик около 1388 см⁻¹ может соответствовать деформационным колебаниям CH₃ [25]. Наличие вышеупомянутых функциональных групп (т. е. C—H, CH₂ и CH₃) хорошо доказывает адсорбцию асфальтенов на поверхность наночастиц маггемита. Поэтому структура асфальтенов играет важную роль в процессе адсорбции, так как исследования показывают, что содержание ароматических колец в молекуле оказывает заметное влияние на адсорбцию асфальтенов [41].

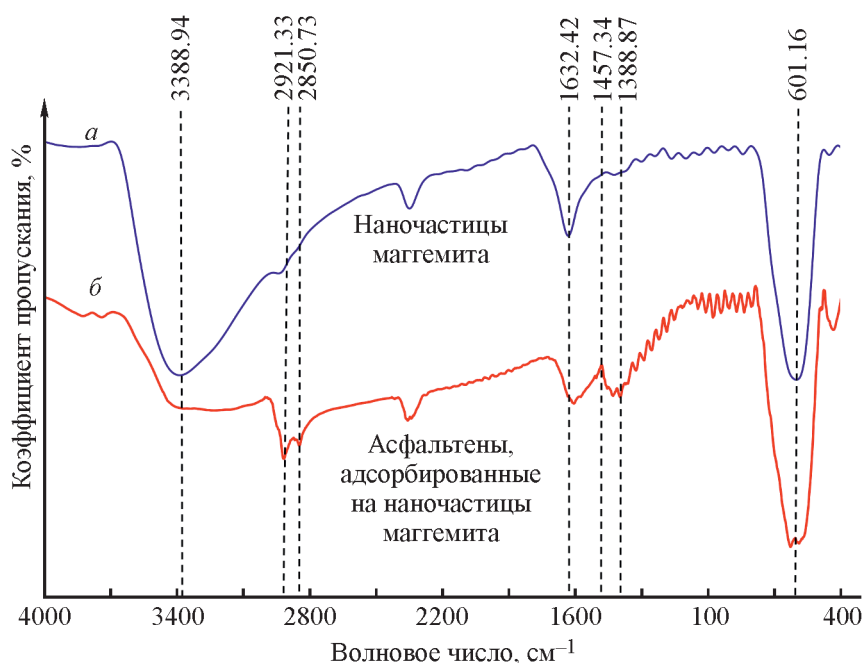


Рис. 2. ИК-спектр с преобразованием Фурье для наночастиц маггемита (а) и асфальтенов, адсорбированных на наночастицы маггемита (б). Характерные пики доказывают адсорбцию асфальтенов на поверхность наночастиц маггемита.

Для изучения возможной разницы между структурой исходных асфальтенов и асфальтенов, оставшихся в нефти после адсорбции, были также зафиксированы ИК-спектры на основе преобразования Фурье обоих образцов и результат показан на рис. 3. Согласно этому рисунку, полосы, расположенные в диапазоне $1388\text{--}2921\text{ см}^{-1}$ и относящиеся к функциональным группам, таким как C—H, CH_2 и CH_3 , одинаковы для обоих образцов асфальтенов. В связи с этим был сделан вывод о том, что асфальтены после адсорбции сохраняют структуру оригинальных асфальтенов.

Оптимизация количества наночастиц. Для определения оптимального количества наночастиц маггемита различные количества наночастиц добавляли в образец сырой нефти и перемешивали

при постоянной скорости потока. На рис. 4, а, б показаны сорбционная способность (т. е. максимальное количество асфальтенов, адсорбированных на наночастицы) и адсорбционная эффективность наночастиц маггемита, соответственно. На основании полученных результатов за счет увеличения количества наночастиц повышается эффективность адсорбции (рис. 4, б), так как увеличивается доступная площадь поверхности для адсорбции асфальтенов. Однако, согласно рис. 4, а наблюдалось снижение адсорбционной способности при дальнейшем добавлении наночастиц маггемита в поток жидкости. Следует отметить, что из-за высокой поверхностной энергии наночастиц и их склонности к самоассоциации, или агрегации, увеличение количества наночастиц маггемита приводит к образованию

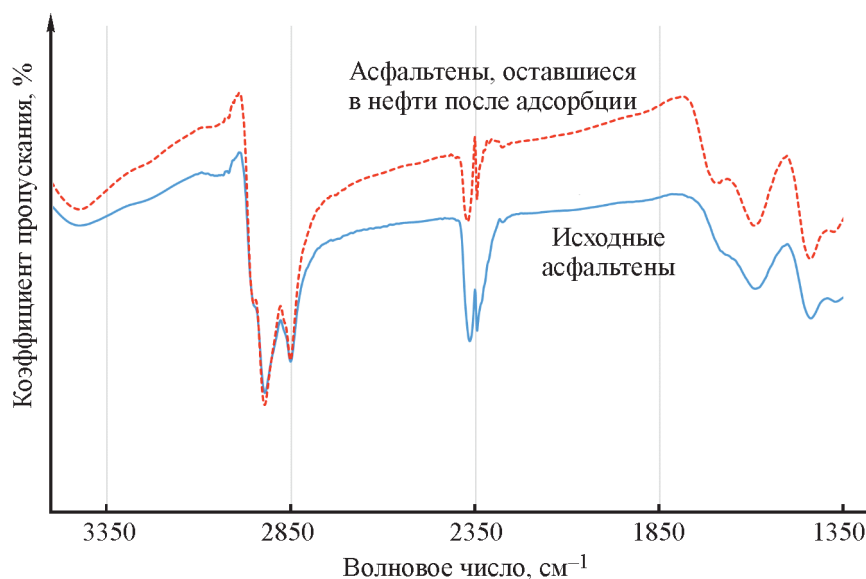


Рис. 3. ИК-спектр с преобразованием Фурье для исходных асфальтенов и асфальтенов, оставшихся в нефти после адсорбции.

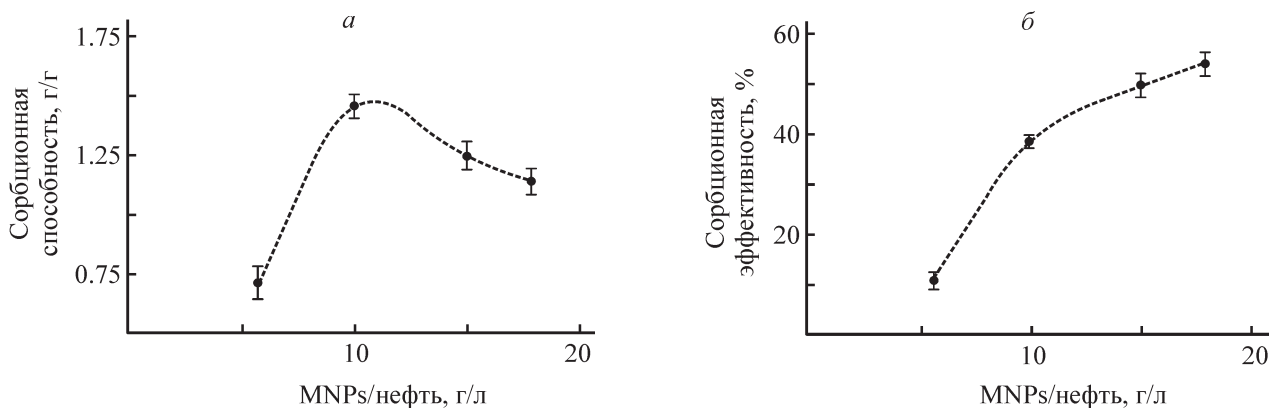


Рис. 4. Сорбционная способность (а) и эффективность (б) наночастиц маггемита в зависимости от соотношения с наночастицы/нефть (г/л). Оптимальное количество наночастиц маггемита составило 10 г/л при расходе 3 л/мин и 313 К.

крупных агрегатов с небольшой удельной площадью поверхности, в результате чего [42, 43] снижается адсорбционная способность. На рис. 4, а показано оптимальное количество наночастиц маггемита, которое было определено в результате экспериментов, оно составляет около 10 г/л.

Кинетика адсорбции. Полученные кинетические параметры для трех моделей приведены в таблице. Исходя из значений R^2 , можно сделать вывод, что модель Томаса соответствует экспериментальным данным и, как показано на рис. 5, равновесие может быть достигнуто менее, чем за 4 ч.

Эффект скорости потока. Было исследовано влияние скорости потока на удаление асфальтенов путем изменения скорости потока (от 3.0 до 8.0 л/мин) при наличии оптимального количества наночастиц. Форма полученных результатов показана на рис. 6 (C_e/C_0 vs. Число Рейнольдса), где C_e — равновесная концентрация асфальтенов в растворе при равновесии (т. е. после 4 ч в соответствии с кинетическим исследованием). Результаты показывают, что удаление асфальтенов увеличивается по мере увеличения скорости нефти. Предположительно с увеличением скорости нефти столкновения между молекулами асфальтенов увеличиваются; впоследствии асфальтеновые агрегаты быстро растут и в итоге осаждаются на поверхности трубы. С другой стороны, при высокой скорости асфальтеновым агрегатам не хватает времени, чтобы переместиться на стенку трубы, и они, как правило, остаются в растворе. В этом случае вероятность

Параметры кинетических моделей адсорбции асфальтенов на наночастицы маггемита

Модели	Параметры	Значения
Модель Томаса	q_0 , г/г	1.509
	k_{CT} , л/мин.г	0.049
	R^2	0.9869
Псевдо-второй порядок	q_e , г/г	2.570
	k_2 , г/г мин	0.164
	R^2	0.9365
Псевдо-первый порядок	q_e , г/г	1.771
	k_1 (1/мин)	0.575
	R^2	0.9464

прилипания асфальтеновых агрегатов на поверхности трубы уменьшается [44, 45], а наночастицы могут легко адсорбировать их и, как следствие, усилить удаление асфальтенов.

Удаление асфальтенов при наличии и в отсутствие наночастиц маггемита. Для определения объема удаленных асфальтенов в результате взаимодействия асфальтенов с наночастицами маггемита сравнили и отображали на рис. 7 удаление асфальтенов из образца текущей нефти в присутствии и в отсутствие наночастиц маггемита. Сравнение результатов показало, что при добавлении наночастиц маггемита процент удаления асфальтенов $C = (1 - C_t/C_0) \times 100$ увеличивается на 15–28% в различные периоды времени циркуляции потока. Это различие показывает, что наночастицы маг-

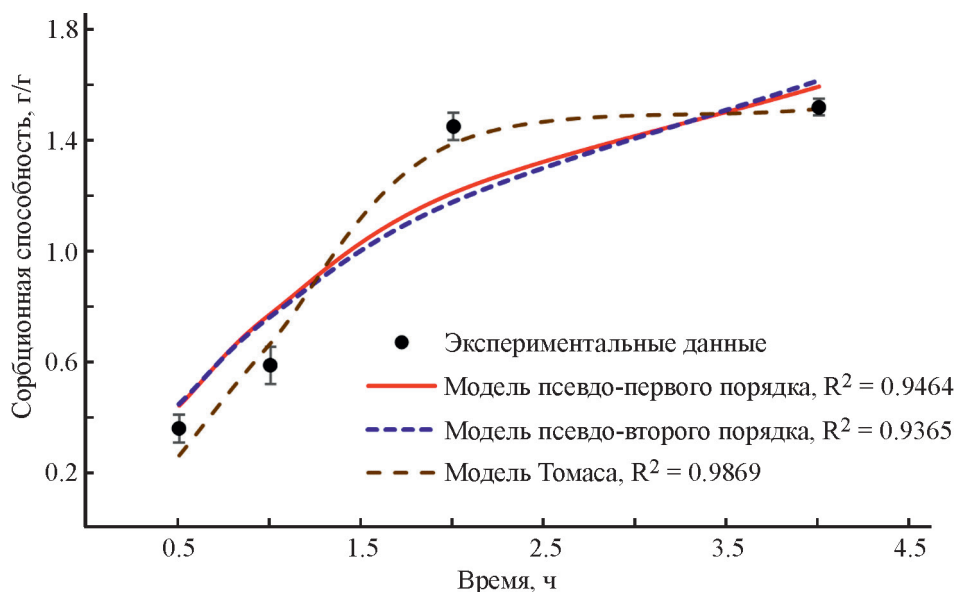


Рис. 5. Количество адсорбированных асфальтенов на наночастицы маггемита в различные периоды времени воздействия. Модель Томаса соответствует экспериментальным данным ($R^2 = 0,9869$) (количество адсорбента: 10 г/л; скорость потока 3 л/мин; температура: 313 К).

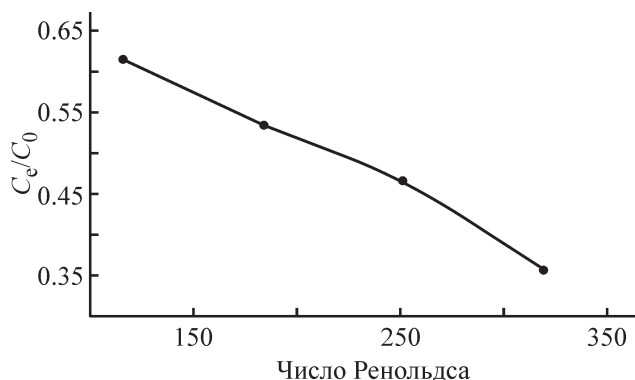


Рис. 6. Влияние скорости потока на равновесные концентрации асфальтенов. Количество адсорбента составляет 10 г/л при 313 К.

гемита успешно адсорбируют часть осажденных асфальтенов, т. е. 15–28%, а остальные асфальтены перемещаются вместе с потоком или оседают на поверхности трубы.

Сравнение периодического режима и закольцованного потока. Адсорбцию асфальтенов на наночастицы маггемита также проводили в системе периодического режима. Результаты сопоставили с результатами, полученными для системы закольцованного потока. Данные, приведенные на рис. 8, показывают, что в системе периодического режима сорбционная способность наночастиц маггемита выше, чем в системе закольцованного потока. Это можно объяснить низкой дисперсией наночастиц по трубе, что может существенно уменьшить поверхность наночастиц, доступную для адсорбирования осажденных асфальтенов. Кроме того, из-за

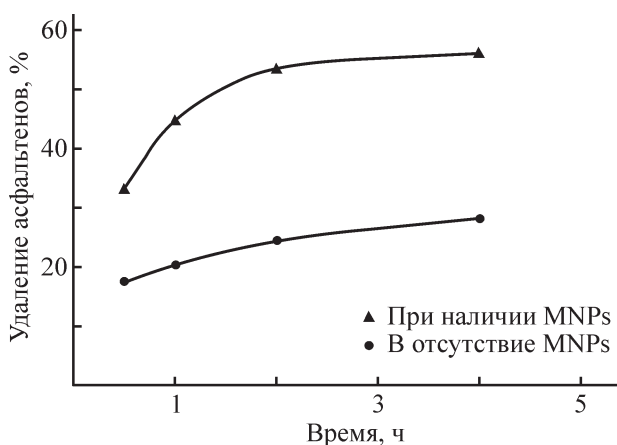


Рис. 7. Процент удаления асфальтенов при наличии и в отсутствие наночастиц маггемита. Диаграмма показывает большую (15–28%) эффективность удаления асфальтенов с помощью наночастиц маггемита. Количество адсорбента составило 10 г/л, а скорость потока — 6,3 л/мин при 313 К.

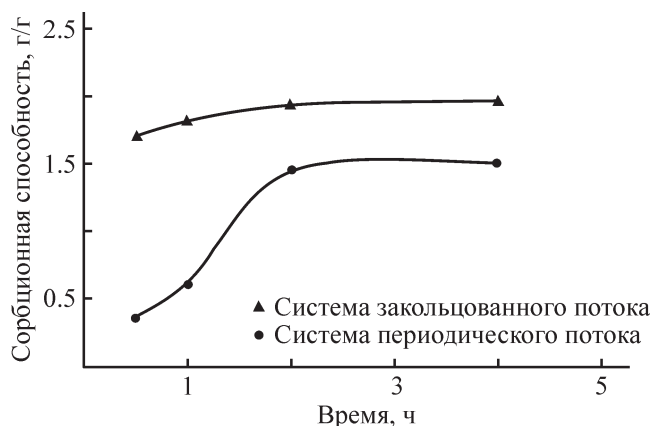


Рис. 8. Адсорбция асфальтенов на наночастицы маггемита из модельного раствора сырой нефти в системах закольцованного потока и периодического режима. Количество адсорбента (10 г/л) и температура (313 К) были одинаковыми как для периодического, так и для динамического режима при скорости потока 3 л/мин.

неоднородного распределения осажденных асфальтенов в трубе, уменьшается вероятность того, что наночастицы проконтактируют с асфальтенами и в результате снижается эффективность удаления асфальтенов. При периодическом режиме системы как асфальтены, так и наночастицы маггемита равномерно рассеиваются в растворе в условиях механического перемешивания, и наночастицы могут легко улавливать асфальтен.

Заключение

Наночастицы маггемита получили с использованием метода совместного осаждения. Исходя из эффективности адсорбции и сорбционной способности было определено оптимальное количество наночастиц маггемита. ИК-спектр с преобразованием Фурье подтверждает, что асфальтены адсорбируются на наночастицы маггемита, а также нет никакой разницы между структурой исходных асфальтенов и асфальтенов, оставшихся в нефти после адсорбции. Кинетическое исследование показало, что адсорбция асфальтенов на наночастицы маггемита соответствует модели Томаса и равновесие было достигнуто в течение примерно 4 ч. Согласно полученным результатам, так как наночастицы маггемита являются непористыми твердыми объектами, а жидкость находится в движении, межфазный массоперенос может иметь решающее значение в контроле над переносом и адсорбцией асфальтенов на наночастицы маггемита. В отсутствие внешних и внутренних переносов модель Томаса полностью соответствует экспериментальным кинетическим

данным, что свидетельствует о том, что межфазный массоперенос является механизмом адсорбции. Следует отметить, что при этом межфазный массоперенос является управляющим параметром в случае адсорбции асфальтенов на наночастицы маггемита и, следовательно, экспериментальные кинетические данные соответствуют модели Томаса. Также было исследовано влияние скорости потока на удаление асфальтенов и показано, что при увеличении скорости потока нефти наблюдалось снижение конечной концентрации асфальтенов в растворе. Это связано с быстрым осаждением и последующей агрегацией асфальтенов при более высокой скорости, вследствие этого на наночастицы адсорбируется больше асфальтенов. Сравнение же периодического режима и системы закольцованного потока показало, что периодический режим имеет более высокую сорбционную способность, чем система закольцованного потока, что связано с неоднородной дисперсией наночастиц в трубе.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов при работе над данной проблемой.

Информация об авторах

Behruz Mirzayi,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9432-3035>

Mahnaz Younesi,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0945-6499>

Ali Nematollahzadeh,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7782-8605>

Список литературы

1. Hoepfner M. P., Limsakoune V., Chuenmeechao V., Maqbool T., Fogler H. S. A fundamental study of asphaltene deposition // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 725–735.
2. Zanganeh P. S., Alamdari A. A., Zolghadr A., Dashti H., Kord S. Asphaltene deposition during CO₂ injection and pressure depletion: A visual study // *Energy Fuels*. 2013. V. 26. P. 1412–1419.
3. Adams J. J., Schabron J. F., Rovani Jr J. F., van den Berg F. G., Mesters C. Asphaltene adsorption from hydroconverted bottoms // *Energy Fuels*. 2015. V. 30. P. 570–583.
4. Aske N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002.
5. Zaki N., Schoriing P.-C., Rahimian I. Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions // *Pet. Sci. Technol.* 2000. V. 18. P. 945–963.
6. Hashmi S. M., Firoozabadi A. Effect of dispersant on asphaltene suspension dynamics: aggregation and sedimentation // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. P. 15780–15788.
7. Mirzayi B., Mousavi Dehghani S. A., Chakan M. B. Modeling of asphaltene deposition in pipelines // *J. Pet. Sc. Technol.* 2013. V. 3. P. 15–23.
8. Seyyedbagheri H., Mirzayi B. Eulerian model to predict asphaltene deposition process in turbulent oil transport pipelines // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 8061–8071.
9. Hashmi S. M., Firoozabadi A. Effective Removal of Asphaltene Deposition in Metal-Capillary Tubes // *SPE J.* 2016. V. 21. P. 1–7.
10. Akbarzadeh K., Eskin D., Ratulowski J., Taylor S. Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines // *Energy Fuels*. 2011. V. 26. P. 495–510.
11. Franco C. A., Nassar N. N., Ruiz M. A., Pereira-Almao P., Cortés F. B. Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2899–2907.
12. Mirzayi B., Vafaie-Sefti M., Mousavi-Dehghani S. A., Fasih M., Mansoori G. A. The effects of asphaltene deposition on unconsolidated porous media properties during miscible natural gas flooding // *Pet. Sci. Technol.* 2008. V. 26. P. 231–243.
13. Hasanvand M. Z., Feyzi F., Behbahani R. M., Dehghani S. A. M. Detection of solid asphaltene phase separation via viscosity monitoring at high pressure high temperature conditions // *Int. J. of Oil Gas Coal Technol.* 2018. V. 19. P. 458–476.
14. Jafari Behbahani T., Miranbeigi A. A., Sharifi K., Jafari Behbahani Z. A New investigation on asphaltene precipitation: experimental and a new thermodynamic approach // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. P. 622–629.
15. Madhi M., Kharrat R., Hamoule T. Screening of inhibitors for remediation of asphaltene deposits: Experimental and modeling study // *Petroleum*. 2018. V. 4. P. 168–177.
16. Karambeigi M. A., Nikazar M., Kharrat R. Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 137. P. 74–86.
17. Mirzayi B., Shayan N. N. Adsorption kinetics and catalytic oxidation of asphaltene on synthesized maghemite nanoparticles // *J. Pet. Sci. Eng.* 2014. V. 121. P. 134–141.
18. Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: catalytic steam gasification/cracking of asphaltene // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1566–1570.
19. Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltene onto transition metal oxide nanoparticles // *Colloids Surf. A*. 2011. V. 384. P. 145–149.
20. Haindade Z. M. W., Bihani A. D., Javeri S. M., Jere C. B. Enhancing flow assurance using Co-Ni nanoparticles for dewaxing of production tubing // *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*,

- Society of Petroleum Engineers, Noordwijk, The Netherlands 2012.
21. Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 1327–1332.
 22. Nassar N. N. Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 4116–4122.
 23. Shayan N. N., Mirzayi B. Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 1397–1406.
 24. Tarboush B. J. A., Husein M. M. Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 133. P. 120–127.
 25. Tarboush B. J. A., Husein M. M. Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 378. P. 64–69.
 26. Taborda E. A., Franco C. A., Lopera S. H., Alvarado V., Cortés F. B. Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions // *Fuel.* 2016. V. 184. P. 222–232.
 27. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // *J. Colloid Sci.* 1951. V. 6. P. 162–170.
 28. Seraj S., Mirzayi B., Nematollahzadeh A. Nematollahzadeh, Superparamagnetic maghemite/polyrhodanine core/shell nanoparticles: Synthesis and characterization // *Adv. Powder Technol.* 2014. V. 25. P. 1520–1526.
 29. Mirzayi B., Nematollahzadeh A., Firouznia F., Heydari S. Nitrite removal from aqueous solution using surface modified maghemite nanoparticles // *NANO.* 2014. V. 9. P. 1450013–1450023.
 30. Dehaghani A. H. S., Badizad M. H. Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha // *Petroleum.* 2016. V. 2. P. 415–424.
 31. Evdokimov I. N., Losev A. P. On the Nature of UV/Vis Absorption Spectra of Asphaltenes // *Pet. Sci. Technol.* 2007. V. 25. P. 55–66.
 32. Dudášová D., Simon S., Hemmingsen P. V., Sjöblom J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays: Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection // *Colloids Surf. A.* 2008. V. 317. P. 1–9.
 33. Aksu Z., Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves // *Process Biochem.* 2004. V. 39. P. 599–613.
 34. Thomas H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. P. 1664–1666.
 35. Helal A., Mazario E., Mayoral A., Decorse P., Losno R., Lion C., Ammar S., Hémadi M. Highly efficient and selective extraction of uranium from aqueous solution using a magnetic device: succinyl-β-cyclodextrin-APTES@ maghemite nanoparticles // *Environ. Sci. Nano.* 2018. V. 5. P. 158–168.
 36. Liu X., Worden J. G., Huo Q., Brennan J. P. Kinetic study of gold nanoparticle growth in solution by Brust-Schiffirin reaction // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. V. 6. P. 1054–1059.
 37. Giraldo L., Erto A., Moreno-Piraján J. C. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization // *Adsorption.* 2013. V. 19. P. 465–474.
 38. Hannisdal A., Ese M.-H., Hemmingsen P. V., Sjöblom J. Particle-stabilized emulsions: effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids // *Colloids Surf. A.* 2006. V. 276. P. 45–58.
 39. Wilt B. K., Welch W. T., Rankin J. G. Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by Fourier transform infrared spectroscopy // *Energy Fuels.* 1998. V. 12. P. 1008–1012.
 40. Pernyeszi T., Patzkó Á., Berkesi O., Dékány I. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks // *Colloids Surf. A.* 1998. V. 137. P. 373–384.
 41. Amin F., Solaimany Nazar A. R. Assessing the Asphaltene Adsorption on Metal Oxide Nanoparticles // *Iranian J. Oil Gas Sci. Technol.* 2016. V. 5. P. 62–72.
 42. Taborda E. A., Franco C. A., Ruiz M. A., Alvarado V., Cortés F. B. Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. P. 1329–1338.
 43. Setoodeh N., Darvishi P., Esmailzadeh F. Adsorption of asphaltene from crude oil by applying polythiophene coating on Fe₃O₄ nanoparticles // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 578–588.
 44. Jamialahmadi M., Soltani B., Müller-Steinhagen H., Rashtchian D. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2009. V. 52. P. 4624–4634.
 45. Eskin D., Ratulowski J., Akbarzadeh K., Pan S. Modelling asphaltene deposition in turbulent pipeline flows // *Can. J. Chem. Eng.* 2011. V. 89. P. 421–441.