*УДК 544.77, 544.023.5*

# АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ АССОЦИАТАХ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

***Н. В. ЯКОВЕЦ*[1)], *Н. П. КРУТЬКО*[1)], *О. В. ЛУКША*[1)], *Т. Ф. КУЗНЕЦОВА*[1)]**

[1)]*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,*
*ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь*

***Аннотация.*** В результате проведенных физико-химических исследований с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа изучены состав и структура смолисто-асфальтеновых веществ. Методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота определено влияние поверхностно-активных веществ катионной и неионогенной природы на текстурные свойства смолисто-асфальтеновых ассоциатов, оценены их удельная поверхность, энергетическая константа $C_{BET}$, объем и средний диаметр пор. Установлено, что измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами модифицированных смолисто-асфальтеновых веществ являются сложной комбинацией изотерм физической сорбции типов V и IV, присущих макромезопористым материалам. Для смолисто-асфальтеновых веществ наблюдается уменьшение удельной поверхности, объема пор, энергетической константы $C_{BET}$, что указывает на рост гидрофобности их поверхности вследствие адсорбционного взаимодействия с поверхностно-активным веществом. Выявлено, что наибольший модифицирующий эффект проявляется в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества этилендиаминтетрабис(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрола. Результаты низкотемпературной адсорбции – десорбции азота коррелируют с данными, полученными в ходе изучения капиллярных свойств поверхности смолисто-асфальтеновых веществ при их смачивании *н*-гексаном.

***Ключевые слова:*** смолисто-асфальтеновые вещества; поверхностно-активные вещества; низкотемпературная адсорбция – десорбция азота; удельная поверхность; текстура.

**Образец цитирования:**
Яковец НВ, Крутько НП, Лукша ОВ, Кузнецова ТФ. Адсорбция поверхностно-активных веществ на смолисто-асфальтеновых ассоциатах в нефтяных дисперсных системах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:17–25.
EDN: HHQIEM

**For citation:**
Yakavets NV, Krut'ko NP, Luksha OV, Kouznetsova TF. Adsorption of surfactants on resin-asphaltene associates in oil disperse systems. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:17–25. Russian.
EDN: HHQIEM

**Авторы:**
***Наталья Вячеславовна Яковец*** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химико-аналитических исследований минерального сырья отдела композиционных материалов.
***Николай Павлович Крутько*** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси, профессор; заведующий отделом композиционных материалов.
***Ольга Валерьевна Лукша*** – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химико-аналитических исследований минерального сырья отдела композиционных материалов.
***Татьяна Федоровна Кузнецова*** – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов.

**Authors:**
***Natallia V. Yakavets***, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemical-analytical studies of mineral raw materials, department of composite materials.
*yakovetsnataly@gmail.com*
***Nikolai P. Krut'ko***, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of composite materials.
*krutko@igic.bas-net.by*
***Olga V. Luksha***, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemical-analytical studies of mineral raw materials, department of composite materials.
*olga.l-75@mail.ru*
***Tatyana F. Kouznetsova***, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of adsorbents and adsorption processes.
*tatyana.fk@gmail.com*

CC BY NC

**Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2024;2:17–25**
**Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2024;2:17–25**

# ADSORPTION OF SURFACTANTS ON RESIN-ASPHALTENE ASSOCIATES IN OIL DISPERSE SYSTEMS

***N. V. YAKAVETS*[a], *N. P. KRUT'KO*[a], *O. V. LUKSHA*[a], *T. F. KOUZNETSOVA*[a]**

[a]*Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, 9/1 Surganava Street, Minsk 220072, Belarus*

*Corresponding author: N. V. Yakavets (yakovetsnataly@gmail.com)*

***Abstract.*** As a result of physical and chemical studies using the methods of IR spectroscopy, X-ray fluorescence spectrometry, thin layer chromatography and elemental analysis, the composition and structure of resin-asphaltene substances were studied. By the method of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen, the influence of surfactants of cationic and non-ionic nature on the textural properties of resin-asphaltene associates was determined, their specific surface area, energy constant $C_{BET}$, volume and average pore diameter were estimated. It has been established that the measured isotherms of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen by samples of modified resin-asphaltene substances are a complex combination of physical sorption isotherms of types V and IV, inherent in macromesoporous materials. For resin-asphaltene substances, a decrease in the specific surface area, pore volume and energy constant $C_{BET}$ is observed, which indicates an increase in the hydrophobicity of their surface due to adsorption interaction with the surfactant. It was revealed that the greatest modifying effect is manifested in the presence of the non-ionic surfactant ethylenediamine tetrabis(ethoxylate-block-propoxylate)tetrol. The results of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen correlate with the data obtained by studying of the capillary properties of the surface of resin-asphaltene substances when they are wetted with *n*-hexane.

***Keywords:*** resin-asphaltene substances; surfactants; nitrogen low-temperature adsorption – desorption; specific surface area; texture.

## Введение

Тяжелые нефтяные дисперсии относят к гетерогенным системам, свойства которых зависят не только от компонентного состава, но и от размера частиц, характера взаимодействия дисперсных образований между собой, интенсивности и величины внешних воздействий [1]. Структурообразующими элементами в таких системах являются смолисто-асфальтеновые вещества (САВ). Для них наиболее характерны обменные, диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи, вследствие чего молекулы асфальтенов образуют стойкие ассоциаты. САВ могут находиться в нефтяной системе в молекулярном, коллоидно-дисперсном состоянии, а в некоторых случаях в виде самостоятельной макрофазы. Ассоциаты асфальтенов образуют основу дисперсной фазы в тяжелых нефтяных дисперсиях, они окружены адсорбционно-сольватными смолистыми оболочками [1]. Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными составляющими нефти, нерастворимыми в алканах и циклоалканах $C_5 – C_7$. Они представляют собой твердые, хрупкие вещества темно-коричневого или черного цвета, не плавящиеся без разложения[1]. В составе асфальтенов концентрируется основное количество гетероатомных соединений, в том числе серо-, азот- и кислородсодержащие вещества. Сера входит в состав различного типа тиолов (меркаптанов), тиоэфиров (сульфидов), дисульфидов, тиофенов и их производных. Азотистые соединения представлены преимущественно циклическими веществами основного и нейтрального характера. Анализ кислородсодержащих соединений показал, что основными из них являются карбоновые кислоты, фенолы, кетоны, сложные эфиры, фурановые производные, спирты, лактоны и амиды кислот [1]. Значительная часть металлоорганических соединений находятся в виде металлопорфириновых комплексов и выделяются из них вместе с САВ. Металлосодержащие соединения по своей химической природе – это соли металлов с веществами кислотного характера, элементоорганические соединения, полилигандные комплексы или π-комплексы с ароматическими либо гетероорганическими соединениями [2]. Наличие в САВ реакционноспособных центров, в качестве которых выступают алкильные заместители, функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные, пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов, обусловливает их химическую активность. К основным реакциям САВ относят сульфирование, окисление, гидрирование, галогенирование, хлорметилирование и конденсацию [3], что позволяет в результате химических превращений получать на основе САВ иониты и углеродные адсорбенты [2]. Кинетические, сорбционные и селективные свойства промышленных адсорбентов улучшаются при добавлении 8–13 % смолисто-асфальтеновых концентратов. Полученные адсорбенты можно использовать как рекуперацион-

[1]*Магарил Р. З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учеб. пособие. М. : КДУ, 2008. 280 с.

ные угли для селективного выделения благородных металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов тяжелых металлов, а также для очистки сточных вод от мышьяка [4–7].

В связи с вышеизложенным изучение процессов адсорбции при рассмотрении нефтяных дисперсий, содержащих САВ, представляет научный интерес. При этом в литературе можно выделить два актуальных направления исследований. Первое направление касается адсорбции асфальтенов на твердых поверхностях различной химической природы. Так, в работе [8] с использованием изотерм адсорбции изучено взаимодействие асфальтенов с поверхностями кварца и активированного угля. Установлено, что последний является более эффективным адсорбентом. Данный факт объясняется химической природой активированного угля, схожей с химической природой асфальтенов. При этом наблюдалась мультислойная адсорбция, которая согласуется с ранее обнаруженной тенденцией асфальтенов к агрегированию [8]. Авторы работ [9; 10], изучая адсорбцию асфальтенов и смол, установили, что на неорганическом субстрате (97 % $SiO_2$) асфальтены разного происхождения могут проявлять как мультислойную, так и простую ленгмюровскую адсорбцию [9], причем десорбция асфальтенов с поверхности кварца очень медленная, поэтому ею пренебрегают [10].

Второе направление исследований связано с изучением поверхностно-активных веществ (ПАВ), введенных в дисперсную систему для регулирования в ней ряда межфазных процессов, расположения асфальтенов, изменения размеров их агрегатов и коллоидной стабильности системы [1]. Так, при изучении адсорбции оксиэтилированного ПАВ (Brij-93) и асфальтенов на межфазной поверхности жидкость – жидкость получены изотермы типа Ленгмюра и Фрумкина. Установлено, что асфальтены адсорбируются практически необратимо (количество десорбированных асфальтенов составляет < 2 %), в то время как ПАВ десорбируются из ксилола сильнее (около 20 %) в связи с полидисперсностью адсорбированных агрегатов с разными энергиями адсорбции [11].

Согласно литературным данным ПАВ из аполярной органической среды адсорбируются на твердой поверхности слабее и медленнее, чем ПАВ из водной фазы. Положительно заряженные или нейтральные группы обратных мицелл ПАВ будут располагаться на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы, а углеводородные хвосты будут направлены в масляную фазу [12; 13]. В стерически стабилизированных коллоидных системах силы отталкивания возникают в результате взаимодействия адсорбированных и растворенных полимерных цепей или сольватированных углеводородных радикалов молекул ПАВ, адсорбированных на частицах дисперсной фазы. Покрытые защитными оболочками частицы могут быть стабилизированы благодаря «тепловой пептизации» (броуновскому движению частиц). Изотермы адсорбции ПАВ из углеводородных растворов обычно имеют ленгмюровский характер или похожи на изотермы бинарных систем. Выше критической концентрации мицеллообразования они имеют вид изотерм адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), что можно объяснить мицеллярной адсорбцией [14].

В данной работе основное внимание уделено проведению исследований по выбору эффективных модификаторов поверхности и строения САВ, которые являются основной структурной единицей тяжелых нефтяных дисперсий. Полярность функциональных групп, подвижность и гибкость фрагментов ПАВ позволяют им проникать в межплоскостное пространство ассоциатов асфальтенов с одновременной адсорбцией на их поверхности, при этом контакты между частицами асфальтенов в ассоциатах ослабляются, что приводит к образованию сольватированных ассоциатов меньшего размера или единичных макромолекул. Следовательно, в результате адсорбционного модифицирования ПАВ степень развитости поверхности САВ может меняться.

Целью данной работы является изучение состава и структуры САВ, а также установление влияния жидкофазной адсорбции ПАВ различной химической природы на ассоциатах САВ на текстурные свойства выделенной из нефтяной дисперсной системы смолисто-асфальтеновой фазы.

## Материалы и методы исследования

В ходе работы использовали порошкообразные образцы САВ, полученные сольвентным методом Гольде [2; 3] из нефтяного битума гель-типа (марка БНК-90/30), который согласно ГОСТ 9548-2023[2] характеризуется следующими параметрами: температурой размягчения по кольцу и шару 80–95 °С, температурой хрупкости не выше –10 °С, температурой вспышки не ниже 240 °С. Используемый битум представляет собой олеофильную коллоидную систему, где ассоциаты асфальтенов образуют дисперсную фазу, окруженную адсорбционно-сольватными смолистыми оболочками, при этом они распределены в углеводородной дисперсионной среде. От классических коллоидных систем дисперсная система битума отличается тем, что ее дисперсная фаза формируется из молекул, подобных молекулам дисперсионной среды, поэтому при проведении коагуляции и выделении дисперсной фазы получается трудноразделимый комплекс САВ. Образцы нефтепродукта при перемешивании в текучем состоянии и температуре 170 °С

[2]ГОСТ 9548-2023. Битумы нефтяные кровельные. Технические условия. М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. 12 с.

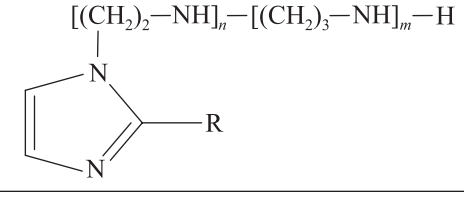
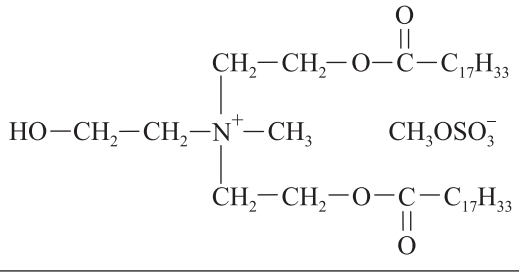
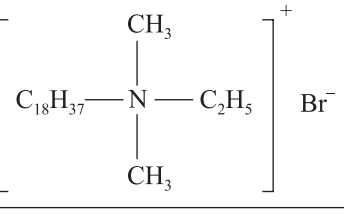
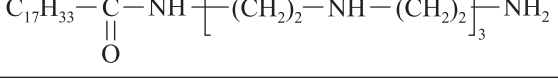
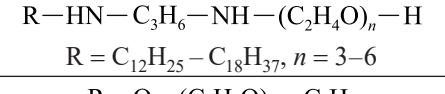
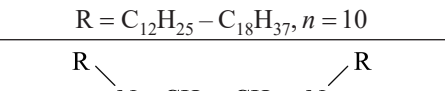
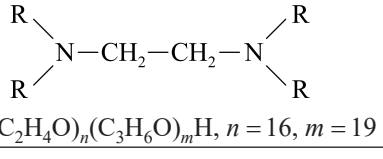
модифицировали ПАВ (концентрация 1 мас. %) катионной и неионогенной природы с разным содержанием оксиэтилированных (ОЭ) групп (табл. 1). ПАВ адсорбировались на ассоциированных частицах САВ в органической дисперсионной среде нефтяной дисперсии (насыщенных и ароматических углеводородах).

Таблица 1

**Используемые для исследований ПАВ**

Table 1

**Surfactants used for research**

| Химическое название | Сокращенное обозначение | Формула |
|---|---|---|
| Алкиламидоимидазополиамин | АИПА |  |
| Метил-*бис*-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат | ЭЧАС |  |
| Четвертичная аммониевая соль N-октадецилдиметилэтиламмонийбромида | ОДЭАБ |  |
| Алкилмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла | Белэм-М |  |
| Оксиэтилированный алкилдиамин | (ОЭ)-АДА |  |
| Оксиэтилированный бутиловый эфир кокосового жирного спирта | (ОЭ)-БЭКС |  |
| Этилендиаминтетрабис(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрол | (ОЭ-ОП)-ЭДА |  |

Образцы выделенных порошкообразных САВ просеивали через сито с диаметром отверстий 0,7 мм, высушивали при температуре 105 °С и хранили в эксикаторе.

Групповой химический состав САВ из исходного нефтепродукта определяли методом тонкослойной хроматографии на оборудовании Iatroscan MK-6S с пламенно-ионизационным детектором (*Iatron Laboratories, Inc.*, Япония).

Элементный анализ САВ проводили на универсальном элементном анализаторе VarioMICRO CHNS (*Elementar Analysensysteme*, Германия), применяя метод высокотемпературного пиролиза образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующим детектированием по теплопроводности на стандартном детекторе.

Для определения состава и количества микроэлементов в САВ также использовали метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе Bruker S8 Tiger (Германия).

Изучение функциональных групп САВ проводили методом ИК-спектроскопии при температуре 20 °С в диапазоне волновых чисел 450–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ на ИК-спектрометре М2000 с преобразователем Фурье (*Midac Corporation*, США).

Удельную поверхность и пористость образцов САВ исследовали методом низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (*Micromeritics*, США). Значения удельной поверхности ($A_{BET}$) рассчитывали методом БЭТ, объем пор ($V$) определяли по Гурвичу из десорбционной ветви изотермы, средний диаметр пор вычисляли по формуле $D = \frac{4V}{A_{BET}}$ [15]. Перед анализом образцы находились в вакууме в течение 1 ч при температуре 100 °С и остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па.

## Результаты и их обсуждение

Состав САВ, извлеченных из немодифицированной нефтяной дисперсной системы, проанализирован с использованием физико-химических методов исследований, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты физико-химических исследований состава образца САВ**

Table 2

**Results of physical and chemical studies of the composition of the resin-asphaltene substance (RAS) sample**

| Компонент | Содержание |
|---|---|
| *Определение группового химического состава* | |
| Асфальтены | 65,23 мас. % |
| Смолы | 34,77 мас. % |
| *Элементный анализ* | |
| C | 71,33 мас. % |
| H | 7,00 мас. % |
| N | 2,68 мас. % |
| S | 2,77 мас. % |
| O | 16,22 мас. % |
| *Брутто-формула* | $C_{69}H_{81}N_2SO_{12}$ |
| *Рентгенофлуоресцентный анализ* | |
| Гетероатомы<br>Из них: | 22,0 % |
| Ca | 10,0 % |
| S | 3,71 % |
| Mg | 0,937 % |
| Fe | 0,417 % |
| Si | 0,364 % |
| V | 0,205 % |
| K | 0,178 % |
| Ni | 931 ppm |
| Al | 761 ppm |
| Ru | 605 ppm |
| Cl | 584 ppm |
| Mo | 540 ppm |
| Zn | 268 ppm |
| Sr | 202 ppm |
| Ti | 178 ppm |
| Mn | 147 ppm |
| Cu | 69,5 ppm |

Методом ИК-спектроскопии установлено, что для САВ наблюдаются характеристические полосы поглощения (рис. 1) с волновыми числами 803; 877 и 3042 $см^{-1}$, которые соответствуют деформационным внеплоскостным колебаниям группы ═C—H, присущим кольцам в ароматических соединениях. Доказательством наличия поликонденсированного ядра в молекулах асфальтенов служит полоса 1596 $см^{-1}$, которая представляет валентные колебания, отвечающие за связи —C═C— в ароматическом кольце. Присутствие алифатических цепочек фиксируется по деформационным (728; 1374 и 1454 $см^{-1}$) и валентным (2850 и 2921 $см^{-1}$) колебаниям групп —$CH_3$ и —$CH_2$—. Для исследуемых САВ обнаружены полосы поглощения с волновыми числами 1027 и 1699 $см^{-1}$, которые свидетельствуют о наличии гетероатомов S и O и характеризуют валентные колебания сульфоксидной (—S═O) и карбонильной (—C═O) групп соответственно. Атомы S и O, вероятно, присутствуют в структуре САВ как в виде функциональных групп в периферийных заместителях, так и в виде соединительных мостиков в ди- и тримерных молекулах упаковок, построенных из углеродных атомов [16].

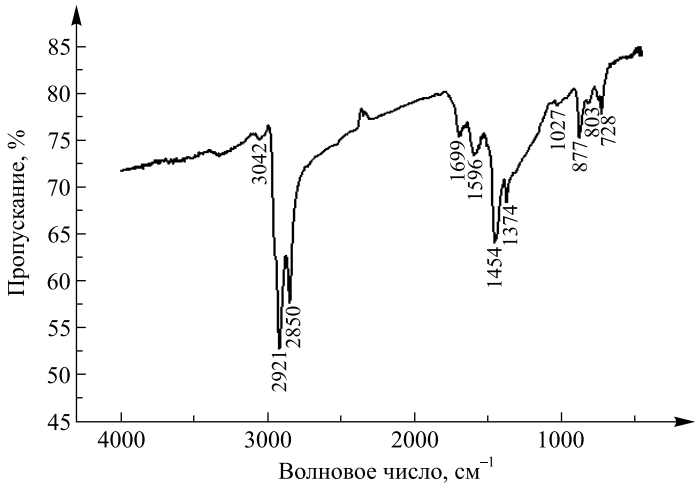



*Рис. 1.* ИК-спектр образца порошкообразных САВ
*Fig. 1.* IR spectrum of powdered RAS sample

Исходя из результатов анализа состава и структуры САВ (см. табл. 2 и рис. 1), можно предположить, что они обладают неоднородной по химическому составу поверхностью и молекулы исследуемых ПАВ могут взаимодействовать с активными составляющими полярной части САВ (гидрокси-, амино-, имино- и меркаптогруппами) и металлами.

На рис. 2 изображены изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами САВ в координатах относительных давлений пара азота и сорбированного количества азота в расчете на 1 г массы сорбента ($см^3$/г), приведенного к нормальным условиям (STP). Все измеренные изотермы необратимы. Наблюдаемые гистерезисные петли трудно идентифицируемы и не связаны с определенным типом пористой структуры. По признаку наличия капиллярно-конденсационного гистерезиса и очень малым значениям удельных характеристик пористости образцов (табл. 3) изотермы могут быть отнесены к гибридному (V + IV) типу изотерм физической сорбции, присущему макромезопористым адсорбентам [15].

Обычно все изотермы, выражаемые уравнением БЭТ, представляют собой кривые, имеющие перегиб, вогнутый к оси относительных давлений, если энергетическая константа $C_{BET} > 2$. При этом точка перегиба, согласно нижеприведенному уравнению, близка к точке монослойного заполнения по теории БЭТ, но не обязательно совпадает с ней. Параметр $C_{BET}$ рассчитывается по уравнению БЭТ:

$$E_1 - E_{liq} = RT\ln C_{BET}, \quad (1)$$

где $E_1$ – энергия адсорбции первого слоя азота на поверхности адсорбента; $E_{liq}$ – энергия адсорбции последующих слоев азота или молярная теплота конденсации азота; $E_1 - E_{liq}$ – чистая теплота адсорбции азота.

Параметр $C_{BET}$ не является количественной мерой энтальпии адсорбции, но дает представление об энергии взаимодействия адсорбент – адсорбат. Расчеты доказывают, что только при одном значении $C_{BET} = 9$ точка перегиба совпадает с точкой монослойного заполнения. Однако при $9 < C_{BET} < \infty$ адсорбция в точке перегиба превышает монослойное заполнение на 15 %, а при $C_{BET} < 9$ данные величины расходятся все более и более, приобретая при $C_{BET} < 2$ характерные особенности изотерм типа III или V по ИЮПАК, когда изотермические кривые выпуклы к оси относительных давлений и в области действительных величин $P/P_0$ не имеют точек перегиба. При этом расчет удельной поверхности по методу БЭТ не может производиться [15].

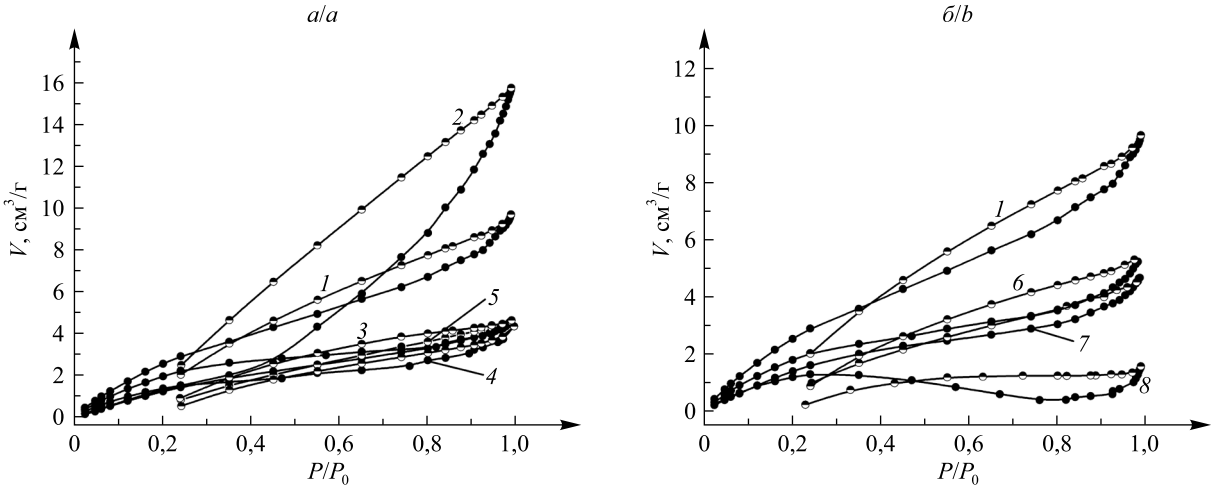



*Рис. 2.* Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами САВ:
*1* – исходный образец САВ; *2–8* – САВ, модифицированные различными ПАВ
(*2* – АИПА, *3* – ЭЧАС, *4* – ОДЭАБ, *5* – Белэм-М, *6* – (ОЭ)-АДА, *7* – (ОЭ)-БЭКС, *8* – (ОЭ-ОП)-ЭДА)

*Fig. 2.* Isotherms of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen
by RAS samples: *1* – initial RAS sample; *2–8* – RAS modified by various surfactants
(*2* – AIPA, *3* – ECHAS, *4* – ODEAB, *5* – Belem-M, *6* – (OE)-ADA, *7* – (OE)-BECS, *8* – (OE-OP)-EDA)

Таблица 3

**Текстурные свойства образцов САВ**

Table 3

**Textural properties of RAS samples**

| Образец | Данные БЭТ | | Объем пор, $V \cdot 10^2$, см$^3$/г | Средний размер пор, $D$, нм |
|---|---|---|---|---|
| | Энергетическая константа, $C_{BET}$ | Удельная поверхность, $A_{BET}$, м$^2$/г | | |
| САВ | 5 | 16 | 1,4 | 3,6 |
| САВ + АИПА | 2 | 13 | 2,4 | 7,6 |
| САВ + ЭЧАС | 6 | 11 | 0,7 | 2,5 |
| САВ + ОДЭАБ | 7 | 7 | 0,6 | 3,3 |
| САВ + Белэм-М | 2 | 11 | 0,7 | 2,5 |
| САВ + (ОЭ)-АДА | 6 | 10 | 1,7 | 6,6 |
| САВ + (ОЭ)-БЭКС | 4 | 10 | 0,7 | 2,8 |
| САВ+ (ОЭ-ОП)-ЭДА | 8 | 6 | 0,2 | 1,3 |

Из уравнения (1) в первом приближении можно допустить, что параметр $C_{BET}$, будучи связанным с энергией взаимодействия азота с поверхностью образца, позволяет сравнивать полярность поверхностей схожих модифицированных материалов. Так, если значение $C_{BET} = 100$ характерно для гидрофильной гидроксилированной поверхности, то значения $C_{BET} < 20$ присущи гидрофобной поверхности, например, с привитыми гидрофобными цепями ПАВ или обработанной при высоких температурах.

Поверхность всех исследуемых образцов САВ гидрофобна. Уменьшение значения параметра $C_{BET}$ от 8 до 2 в табл. 3 означает рост гидрофобности поверхности соответствующих образцов. Изменение полярности, сопровождаемое снижением энергетической константы $C_{BET}$, подразумевает образование некоторых новых низкополярных центров. Анализ характера изменения энергетической константы $C_{BET}$ позволяет дополнительно сделать еще одно важное заключение о том, что дисперсность образцов несколько увеличивается с падением параметра $C_{BET}$. Такое изменение текстурных свойств образцов САВ связано с особенностями и различиями гидрофобных свойств модифицированной поверхности частиц.

Выявленные факты доказывают, что исследуемые ПАВ адсорбируются на поверхности ассоциатов САВ, подтверждая тем самым результаты исследований капиллярных свойств образцов САВ при их смачивании *н*-гексаном [17]. Адсорбция ПАВ приводит к уменьшению констант капиллярности для образцов САВ, модифицированных ПАВ, по сравнению с константой капиллярности для контрольного образца (рис. 3).

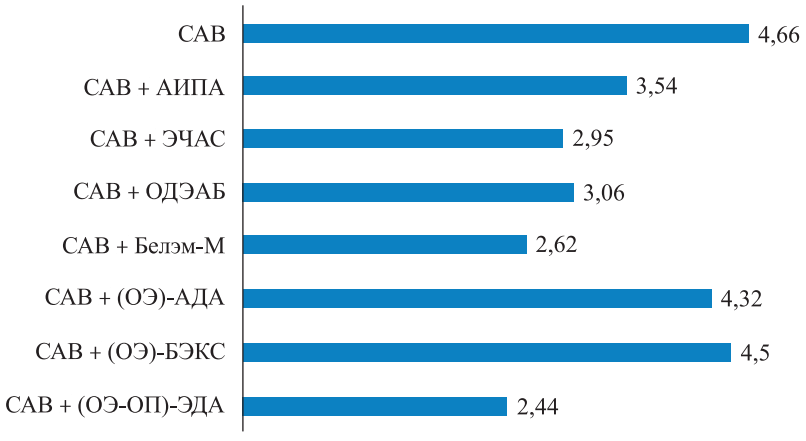



*Рис. 3.* Константы капиллярности для образцов САВ, $c \cdot 10^{-8}$, см$^5$
*Fig. 3.* Capillarity constants for RAS samples, $c \cdot 10^{-8}$, cm$^5$

Капилляры модифицированных САВ частично заполняются, их радиус и количество уменьшаются, что затрудняет продвижение *н*-гексана. Несмотря на сложности с выявлением однозначных зависимостей на рис. 3 и в табл. 3 из-за ограничений используемых методов, установлен наибольший модифицирующий эффект неионогенного ПАВ, а именно (ОЭ-ОП)-ЭДА, на капиллярные свойства образцов САВ, что соответствует самому высокому значению энергетической константы $C_{BET}$ и самым низким удельным характеристикам площади поверхности и объема пор образцов в ряду исследуемых поверхностно-активных модификаторов.

## Заключение

В результате проведенных физико-химических исследований с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, тонкослойной хроматографии, элементного анализа и низкотемпературной адсорбции – десорбции азота изучены состав и структура САВ, а также текстурные свойства выделенной из битума в виде порошка смолисто-асфальтеновой составляющей нефтяной дисперсной системы. Для образцов САВ определены удельная поверхность, энергетическая константа $C_{BET}$, объем и средний диаметр пор. Установлено, что изотермы адсорбции – десорбции азота образцами САВ являются сложной комбинацией изотерм физической сорбции типов V и IV, присущих макромезопористым адсорбентам с очень низким значением удельной поверхности и малой энергетической константой $C_{BET}$, которые свидетельствуют о гидрофобном характере поверхности САВ. Обнаружен наибольший модифицирующий эффект неионогенного ПАВ, такого как (ОЭ-ОП)-ЭДА, на гидрофобность поверхности и дисперсность ассоциатов САВ, что подтверждено результатами оценки текстурных свойств выделенной из битума смолисто-асфальтеновой фазы методами низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и смачивания поверхности *н*-гексаном.

## Библиографические ссылки

1. Ткачев СМ, Кульпо ММ, Суховило НП, Худович ИМ, Иванов ИС. *Нефтяные остатки, битумы и битумсодержащие материалы.* Минск: [б. и.]; 2007. 394 с.

2. Сафиева РЗ. *Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти*. Кошелев ВН, редактор. Москва: Химия; 1998. 448 с.

3. Поконова ЮВ, Гайле АА, Спиркин ВГ, Чертков ЯБ, Фахрутдинов РЗ, Сафиева РЗ и др. *Химия нефти*. Сюняев ЗИ, редактор. Ленинград: Химия; 1984. 360 с.

4. Поконова ЮВ. Влияние смолисто-асфальтеновых соединений нефти на свойства углеродных адсорбентов. *Химия твердого топлива.* 2006;6:71–74. EDN: HVSRND.

5. Поконова ЮВ. Углеродные адсорбенты на основе полукокса из нефтяного асфальтита. *Химия и технология топлив и масел.* 2007;5:43–45. EDN: JGVRYV.

6. Поконова ЮВ. Углеродные адсорбенты со смолисто-асфальтеновыми веществами. *Химия и технология топлив и масел.* 2006;4:55–56. EDN: HUYVTD.

7. Кугатов ПВ, Баширов ИИ, Жирнов БС. Адсорбционное исследование микропористости карбонизованных саже-пековых гранул. *Коллоидный журнал.* 2015;77(4):464–468. DOI: 10.7868/S0023291215040096.

8. da Silva Ramos AC, Naraguchi L, Notrispe FR, Loh W, Mohamed RS. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2001;32(2–4):201–216. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00162-0.

9. Acevedo S, Ranaudo MA, Escobar G, Gutiérrez L, Ortega P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel.* 1995;74(4):595–598. DOI: 10.1016/0016-2361(95)98363-J.

10. Acevedo S, Ranaudo MA, García C, Castillo J, Fernández A, Caetano M, et al. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000;166(1–3):145–152. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00502-6.

11. Pradilla D, Simon S, Sjöblom J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers. Part 1, Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2015;466:45–56. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.051.

12. Rosen MJ. *Surfactants and interfacial phenomena.* 3rd edition. Hoboken: Wiley-Interscience; 2004. XIII, 444 p. DOI: 10.1002/0471670561.

13. Morrison ID, Ross S. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams.* New York: Wiley-Interscience; 2002. XXVII, 616 p.

14. Главати ОЛ. *Физикохимия диспергирующих присадок к маслам.* Скляр ВТ, редактор. Киев: Наукова думка; 1989. 184 с.

15. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015;87(9–10): 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

16. Яковец НВ, Опанасенко ОН, Крутько НП, Соловьев ВГ, Старостина ОИ. Влияние структуры нефтяных битумов на физико-химические свойства смолисто-асфальтеновых веществ. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2012;3:30–33. EDN: WYJPMH.

17. Яковец НВ, Крутько НП. Хроматографические и сорбционные исследования дисперсных систем нефтяного происхождения. *Вестник технологического университета.* 2022;25(2):50–55. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_2_50.

## References

1. Tkachev SM, Kul'po MM, Sukhovilo NP, Khudovich IM, Ivanov IS. *Neftyanye ostatki, bitumy i bitumsoderzhashchie materialy* [Oil residues, bitumen and bitumen-containing materials]. Minsk: [s. n.]; 2007. 394 p. Russian.

2. Safieva RZ. *Fizikokhimiya nefti. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefti* [Physicochemistry of oil. Physicochemical foundations of oil refining technology]. Koshelev VN, editor. Moscow: Khimiya; 1998. 448 p. Russian.

3. Pokonova YuV, Gaile AA, Spirkin VG, Chertkov YaB, Fakhrutdinov RZ, Safieva RZ, et al. *Khimiya nefti* [Oil chemistry]. Syunyaev ZI, editor. Leningrad: Khimiya; 1984. 360 p. Russian.

4. Pokonova YuV. [Influence of resinous-asphaltene compounds of oil on the properties of carbon adsorbents]. *Khimiya tverdogo topliva.* 2006;6:71–74. Russian. EDN: HVSRND.

5. Pokonova YuV. [Carbon adsorbents made from petroleum asphaltite semicoke]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel.* 2007; 5:43–45. Russian. EDN: JGVRYV.

6. Pokonova YuV. [Carbon adsorbents with resins and asphaltenes]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel.* 2006;4:55–56. Russian. EDN: HUYVTD.

7. Kugatov PV, Bashirov II, Zhirnov BS. [Adsorption studies of microporosity of carbonised carbon black – pitch granules]. *Kolloidnyi zhurnal.* 2015;77(4):464–468. Russian. DOI: 10.7868/S0023291215040096.

8. da Silva Ramos AC, Naraguchi L, Notrispe FR, Loh W, Mohamed RS. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2001;32(2–4):201–216. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00162-0.

9. Acevedo S, Ranaudo MA, Escobar G, Gutiérrez L, Ortega P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel.* 1995;74(4):595–598. DOI: 10.1016/0016-2361(95)98363-J.

10. Acevedo S, Ranaudo MA, García C, Castillo J, Fernández A, Caetano M, et al. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000;166(1–3):145–152. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00502-6.

11. Pradilla D, Simon S, Sjöblom J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers. Part 1, Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2015;466:45–56. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.051.

12. Rosen MJ. *Surfactants and interfacial phenomena.* 3rd edition. Hoboken: Wiley-Interscience; 2004. XIII, 444 p. DOI: 10.1002/0471670561.

13. Morrison ID, Ross S. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams.* New York: Wiley-Interscience; 2002. XXVII, 616 p.

14. Glavati OL. *Fizikokhimiya dispergiruyushchikh prisadok k maslam* [Physicochemistry of dispersant additives for oils]. Sklyar VT, editor. Kyiv: Naukova dumka; 1989. 184 p. Russian.

15. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015; 87(9–10):1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

16. Yakavets NV, Opanasenko ON, Krut'ko NP, Solov'ev VG, Starostina OI. The effect of oil bitumen structure on physicochemical properties of resin-asphaltene substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series.* 2012;3:30–33. Russian. EDN: WYJPMH.

17. Yakavets NV, Krut'ko NP. Chromatographic and sorption studies of dispersed systems of petroleum origin. *Herald of Technological University.* 2022;25(2):50–55. Russian. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_2_50.

*Получена 14.03.2024 / исправлена 15.04.2024 / принята 15.04.2024.*
*Received 14.03.2024 / revised 15.04.2024 / accepted 15.04.2024.*