

УДК 544.77

Н. В. ЯКОВЕЦ, Н. П. КРУТЬКО, О. Н. ОПАНАСЕНКО**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ
ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ
СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
МЕТОДОМ ОУЭНСА–ВЕНДТА–РАБЕЛЯ–КАЕЛЬБЛЕ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Химический состав нефти имеет определяющее значение для выбора оптимальной технологической схемы ее добычи, транспортировки и переработки. Состав и свойства смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), содержащихся в нефти, влияют на коэффициенты нефтеотдачи и глубину переработки, определяя вероятность формирования отложений на рабочих поверхностях, которые приводят к авариям и сбоям в работе технологического оборудования.

Смолы и асфальтены традиционно относят к высокомолекулярным гетероорганическим соединениям нефти. Для них присущи обменные и диполь-дипольные взаимодействия, образование водородных связей, взаимодействия между нефтяными основаниями и соединениями кислотного характера, приводящие к стэкинг-взаимодействию. Основным структурообразующим элементом для нефтяных дисперсных систем являются асфальтены, которые характеризуются неоднородной по полярности, мозаичной поверхностью, а также пачечной кристаллоподобной структурой. Частицы асфальтенов состоят из 4–6 двухмерных, почти планарных слоев общей толщиной 1,6–2,0 нм с расстоянием между ними 0,35–0,37 нм. Такая модель строения асфальтеновых частиц получила наибольшее признание [1].

САВ часто являются неустойчивыми дисперсными системами, их нестабильность вызвана недостаточным количеством смол на поверхности асфальтенов, а также большой разницей в полярности компонентов системы [2]. Повышение стабильности нефтяных продуктов, предотвращение формирования отложений и осаждения САВ возможно путем модифицирования асфальтеновых частиц с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ в неводных средах агрегируют в обратные мицеллы, вследствие диполь-дипольных взаимодействий между гидрофильными головными группами, причем особенность агрегации ПАВ в аполярных средах заключается в низкой кооперативности из-за образования небольших полидисперсных агрегатов [3]. По сравнению с адсорбцией ПАВ из воды ПАВ из аполярной масляной среды адсорбируются на твердой поверхности слабее и медленнее. Положительно заряженные или нейтральные группы обратных мицелл ПАВ располагаются на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы, а углеводородные хвосты направлены в масляную фазу [3, 4].

В настоящее время на передний план выходят исследования влияния ПАВ на свойства малополярных (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s \leq 4,5-5,5$ [1]) низкоэнергетических твердых поверхностей частиц из нефтяных дисперсных систем. В этой связи очень важно определить свободную поверхностную энергию (СПЭ) твердых порошкообразных САВ, поскольку именно эта термодинамическая характеристика твердых тел определяет способность материала к смачиванию, дает оценку его гидрофобности, показывает направление модификации системы для повышения устойчивости и снижения осаждения асфальтенов в нефтях.

Современные методы определения СПЭ основаны на уравнениях Дюпре, Юнга и гипотезе Бертелло [5]. В отличие от жидкостей прямое экспериментальное измерение СПЭ твердых тел довольно трудно осуществить. Среди косвенных методов, которые применяются в настоящее время, наиболее широкое распространение получили методы вычисления СПЭ твердых порошков, основанные на измерении краевых углов смачивания тестовыми жидкостями, такие как метод Фоукса, Зисмана, Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле (ОВРК), Ву и ван Осса–Чодери–Гуда (кислотно-основный) [5, 6].

П. Фотланд и К. М. Асквик в работе [7], используя кислотно-основную теорию Льюиса, определили СПЭ образцов асфальтенов из нефти Северного моря, которая составила 25 и 30,5 мН/м. СПЭ образцов асфальтеновых отложений после гидродесульфирования нефтяных вакуумных остатков была определена А. Лорек и М. Пакзусским методом ОВРК, она равнялась 24,3 мН/м [2].

На наш взгляд, использование для расчета СПЭ образцов САВ геометрического метода ОВРК наиболее предпочтительно. К его преимуществам относится то, что для определения СПЭ можно использовать широкий ассортимент тестовых жидкостей и требуется небольшое число измерений, кроме того, при их выполнении можно сразу оценить погрешность проведения эксперимента и достичь максимальной точности.

Цель данной работы – изучить влияние исследуемых ПАВ различного химического строения на изменение СПЭ, полярности и на межмолекулярные взаимодействия образцов порошкообразных САВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования – твердые порошкообразные САВ, выделенные по методу Гольде [8] из чистого и модифицированного ПАВ нефтяного кровельного битума марки 90/30 (производство СП ОАО «Кровля», Беларусь). Групповой химический состав исходных САВ: 65,2 масс. % асфальтенов и 34,8 масс. % смол. Элементный анализ САВ показал, что САВ содержат следующие атомы (масс. %): 71,33 С; 7,00 Н; 2,68 N; 2,77 S; 16,22 O + металлы.

Для модификации битума использовали 3 коммерческих ПАВ с концентрацией 1 масс. %: 1) Dinogam 0 – октадецилпропилендиамин (СЕСА, Франция); 2) Сесабасе ODD – алкиламидоимидазополиамин (СЕСА, Франция); 3) Праераген 4317 – эфир четвертичной аммониевой соли диолеат триэтаноламина (Clariant, Германия).

Методы исследования. Для проведения исследований использовали автоматический прибор «Процессор-тензиометр K100 МК 2» фирмы «KRUSS» (Германия) с программным обеспечением LabDesk™ (модуль SW32 Contact Angle).

Метод ОВРК основан на том, что СПЭ является суммой полярной и дисперсионной составляющих (уравнения 1–3) и определяется по линейной регрессии, построенной на основе результатов определения краевых углов смачивания жидкостями с известными полярными и дисперсионными составляющими (4):

$$\sigma_{\text{ж}} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot ((\sigma_{\text{ж}}^d \cdot \sigma_{\text{ТВ}}^d)^{0,5} + (\sigma_{\text{ж}}^p \cdot \sigma_{\text{ТВ}}^p)^{0,5}), \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{ж}}^d + \sigma_{\text{ж}}^p, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{ТВ}} = \sigma_{\text{ТВ}}^d + \sigma_{\text{ТВ}}^p, \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{ж}} \cdot (\cos \theta + 1)/2 \cdot (\sigma_{\text{ж}}^d)^{0,5} = (\sigma_{\text{ТВ}}^p)^{0,5} \cdot (\sigma_{\text{ж}}^p)^{0,5}/(\sigma_{\text{ж}}^d)^{0,5} + (\sigma_{\text{ТВ}}^d)^{0,5}, \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение жидкости; $\sigma_{\text{ТВ}}$ – СПЭ твердого тела; $\sigma_{\text{ж}}^p$, $\sigma_{\text{ТВ}}^p$ – полярная составляющая СПЭ жидкости и твердого тела соответственно, которая определяется электростатическим взаимодействием, водородными связями и кислотно-основным взаимодействием Льюиса; $\sigma_{\text{ж}}^d$, $\sigma_{\text{ТВ}}^d$ – дисперсионная составляющая СПЭ жидкости и твердого тела соответственно, определяемая ван-дер-ваальсовым взаимодействием; θ – краевой угол смачивания твердого тела жидкостью.

Для определения углов смачивания исследуемого порошка применяли сорбционные измерения по методу Вошборна, согласно которому скорость смачивания тонкодисперсного материала пропорциональна увеличению его массы. Уравнение Вошборна имеет вид (5):

$$m^2/t = \rho^2 \cdot \sigma_{\text{ж}} \cdot c \cdot \cos \theta/\eta, \quad (5)$$

где m – масса жидкости, г; t – время, с; η – вязкость жидкости, мПа · с; ρ – плотность жидкости, г/см³; $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м; θ – краевой угол смачивания, град; c – константа капиллярности твердого материала.

Константа капиллярности c зависит от характеристик тонкодисперсного материала и геометрии измерительной ячейки (6):

$$c = \pi^2 \cdot r^5 \cdot n_k^2/2, \quad (6)$$

где r – радиус капилляров; n_k^2 – число капилляров [9].

Полярность САВ вычисляли как вклад полярной составляющей в общую СПЭ (7):

$$P_{\text{ТВ}} = 100 \cdot \sigma_{\text{ТВ}}^p/\sigma_{\text{ТВ}}, \quad (7)$$

где $P_{\text{ТВ}}$ – полярность; $\sigma_{\text{ТВ}}$ – СПЭ твердого тела; $\sigma_{\text{ТВ}}^p$ – полярная составляющая СПЭ твердого тела [2].

Константы Гамакера для двух частиц в вакууме рассчитывали по уравнению (8):

$$A = 24 \cdot \pi \cdot l_0^2 \cdot \sigma^d, \quad (8)$$

где l_0 является равновесным расстоянием между двумя взаимодействующими частицами (минимальное расстояние между ними равно некоторому усредненному значению, которое для твердых тел принимается равным 0,165 нм [10]); а σ^d – дисперсионная составляющая СПЭ твердого тела или жидкости.

Так как в реальных нефтяных дисперсных системах в качестве дисперсионной среды выступают смеси ароматических и предельных углеводородов, эффективные константы Гамакера для САВ, модифицированных ПАВ и диспергированных в жидкой дисперсионной среде, были рассчитаны относительно толуола и гексана.

Эффективные константы Гамакера для асфальтенов в жидкой дисперсионной среде вычисляли по уравнению (9):

$$A_{\text{ТВ-Ж-ТВ}} = (A_{\text{ТВ}}^{0,5} - A_{\text{Ж}}^{0,5})^2, \quad (9)$$

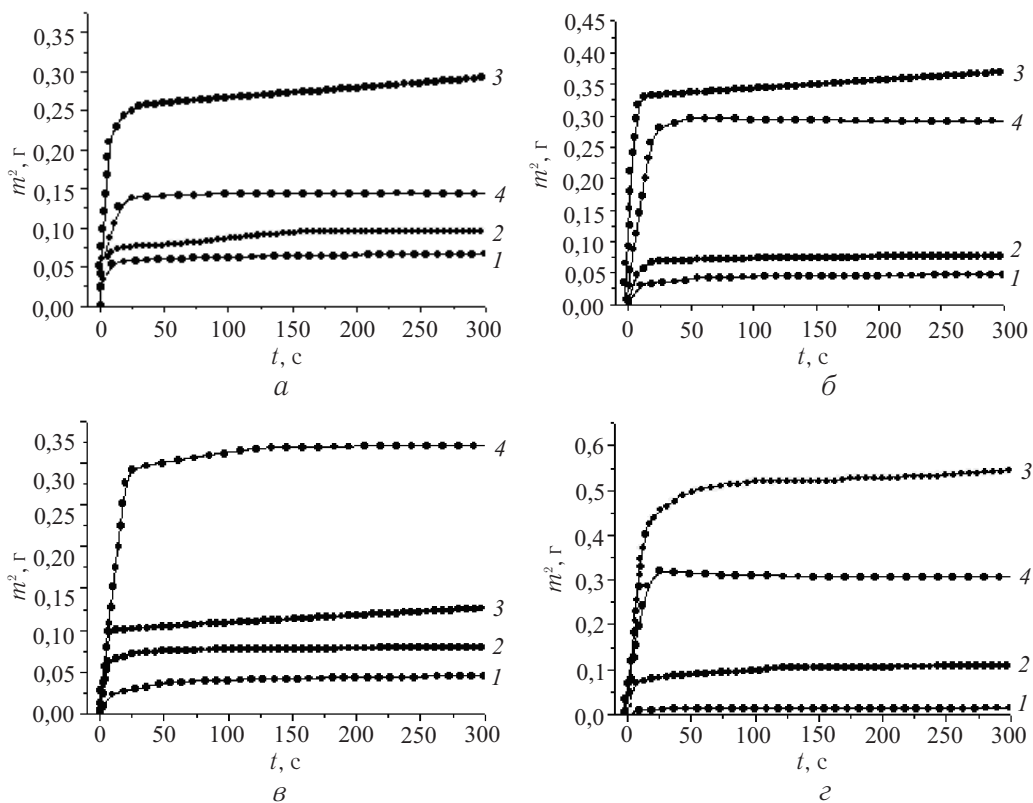
где $A_{\text{ТВ}}$ и $A_{\text{Ж}}$ – константы Гамакера для двух твердых частиц САВ в вакууме и жидкой дисперсионной среды соответственно [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлены кинетические кривые смачивания образцов САВ полярными (вода и формамид) и неполярными (хлороформ и α -бромнафталин) тестовыми жидкостями.

Из кривых, приведенных на рисунке, видно, что минимальная скорость смачивания поверхности образцов САВ наблюдается в случае полярных растворителей. Для САВ + Cescabase ODD, по сравнению с другими исследуемыми образцами, имеются отличия в скорости смачивания хлороформом и α -бромнафталином. Это, по-видимому, обусловлено тем, что исследуемые ПАВ различаются химическим строением: Dіnogat 0 имеет линейную углеводородную цепь, а его гидрофильная часть представлена первичной и вторичной аминогруппами; у Cescabase ODD в состав гидрофобной цепи входит имидазолиновый цикл, а полярная часть представлена полиамином $-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH]}_m$; в отличие от них Praeragen 4317 обладает разветвленной пространственной структурой N^+R_4 , в которой $\text{R}_1 - \text{CH}_3$; $\text{R}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; R_3 и $\text{R}_4 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}$, что приводит к формированию адсорбционных слоев ПАВ различной плотности на поверхности САВ. В связи с этим α -бромнафталин лучше, чем хлороформ, смачивает поверхность образца САВ + Cescabase ODD за счет физических диполь-дипольных взаимодействий. Несмотря на большое количество гетероатомов в составе Cescabase ODD, имидазолиновый цикл, по-видимому, создает стерические затруднения для протекания процессов адсорбции на поверхности САВ.

В табл. 1 приведены константы капиллярности c образцов САВ, которые зависят от числа и среднего радиуса капилляров в твердом теле. Их определяли, используя н-гексан, который обладает минимальным поверхностным натяжением и $\cos \theta$, близким к 1. Изменение массы образцов на торсионных весах при сорбционных измерениях определяли в автоматическом режиме с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г.



Кривые смачивания тестовыми жидкостями:
1 – вода; 2 – формамид; 3 – хлороформ; 4 – α-бромнафталин;
а – исходный образец САВ; б – САВ + Dinoram 0,
в – САВ + Sescabase ODD, г – САВ + Praeapagen 4317

Таблица 1

**Значения констант капиллярности порошкообразных САВ
при смачивании н-гексаном**

Образец	$c \cdot 10^8, \text{см}^5$
САВ	4,66
САВ + Dinoram 0	3,11
САВ + Sescabase ODD	3,54
САВ + Praeapagen 4317	2,95

Как видно из данных, представленных в табл. 1, модифицирование поверхности образцов САВ исследуемыми ПАВ приводит к уменьшению значений констант капиллярности, что связано с возникновением адсорбционных слоев ПАВ на поверхности САВ за счет дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса и образования водо-

родных связей. Изменения значения констант капиллярности порошкообразных САВ, модифицированных ПАВ, хорошо согласуются с результатами смачивания САВ тестовыми жидкостями.

С использованием полученных результатов были рассчитаны значения СПЭ образцов САВ (табл. 2). По графику линейной зависимости (4), на оси ординат которого откладывали $\sigma_{ж} \cdot (\cos \theta + 1)/2 \cdot (\sigma_{ж}^d)^{0,5}$, а по оси абсцисс — $(\sigma_{ж}^p)^{0,5}/(\sigma_{ж}^d)^{0,5}$, находили значение величины $(\sigma_{ТВ}^d)^{0,5}$, отсекаемое прямой на оси ординат, а проведя из точки пересечения линию, параллельную оси абсцисс, определяли вклад полярных сил $(\sigma_{ТВ}^p)^{0,5}$. Сумма квадратов найденных значений $(\sigma_{ТВ}^d)^{0,5}$ и $(\sigma_{ТВ}^p)^{0,5}$ является величиной СПЭ образцов САВ. Коэффициенты корреляции для прямых были не менее 0,99.

Таблица 2

СПЭ, полярность и константы Гамакера образцов САВ в вакууме ($A_{ТВ}$), эффективные константы Гамакера САВ, диспергированных в среде толуола ($A_{ТВ-Т-ТВ}$) и гексана ($A_{ТВ-Г-ТВ}$)

Образец	$\sigma_{ТВ}^d$, мН/м	$\sigma_{ТВ}^p$, мН/м	$\sigma_{ТВ}$, мН/м	$P_{ТВ}$, %	$A_{ТВ} \cdot 10^{20}$, Дж	$A_{ТВ-Т-ТВ} \cdot 10^{21}$, Дж	$A_{ТВ-Г-ТВ} \cdot 10^{21}$, Дж
САВ	11,2	9,3	20,5	45,37	2,30	6,34	1,83
САВ + Dinogam 0	13,0	8,8	21,8	40,37	2,67	4,61	0,96
САВ + Secabase ODD	11,3	9,4	20,7	45,41	2,32	6,24	1,77
САВ + Praerapen 4317	13,3	8,6	22,0	39,09	2,73	4,37	0,85

В результате эксперимента установлено, что полученные значения СПЭ для САВ сопоставимы с результатами поверхностного натяжения нефти (~ 23 мН/м [11]), а также СПЭ для твердых образцов нефтяного происхождения, полученных другими исследователями [2, 7].

СПЭ является результатом сил притяжения и отталкивания между молекулами. Как видно из данных табл. 2, значения дисперсионных составляющих СПЭ образцов САВ преобладают над полярными составляющими СПЭ, что обусловлено увеличением вклада дисперсионных взаимодействий в результате гидрофобизации поверхности САВ. Это хорошо согласуется с результатами, полученными авторами [7], согласно которым основной вклад в СПЭ асфальтенов оказывают дисперсионные силы притяжения между частицами, поэтому полярными вкладами в СПЭ при оценке вклада дисперсионных сил притяжения в системе по молекулярной модели Гамакера [4], как правило, пренебрегают. С использованием уравнений 8 и

9 нами были рассчитаны значения констант Гамакера порошкообразных образцов САВ в вакууме и в дисперсионной среде — толуоле и н-гексане (см. табл. 2).

На основании анализа данных, приведенных в табл. 2, можно сделать вывод, что при модификации поверхности САВ в органической дисперсионной среде в присутствии ПАВ уменьшается притяжение между частицами САВ за счет стерического отталкивания адсорбционно-сольватных слоев. Это приводит к снижению значений эффективных констант Гамакера.

В результате проведенных исследований установлено, что использование метода ОВРК позволяет подтвердить гидрофобную малополярную мозаичную структуру образцов САВ, определить их свободную поверхностную энергию, оценить вклад в СПЭ дисперсионных и полярных сил, рассчитать константы Гамакера и, таким образом, установить различия в модифицирующем действии ПАВ разного химического строения на поверхность образцов САВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М. : Химия, 1990. 226 с.
2. Lorek A., Paczusi M. // Chem. & Chem. Techn. 2007. Vol. 1. № 3. P. 165–173.
3. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. New York : Wiley-Interscience, 2004. 444 p.
4. Morrison I. D. Colloidal dispersions. New York : Wiley-Interscience, 2002. 616 p.
5. Zenkiewicz M. // J. Achiev. Mat. and Manufact. Engi. 2007. Vol. 24. № 1. P. 137–145.
6. Theory // KRÜSS GmbH [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/extended-fowkes.html>.
7. Fotland P., Askvik K. M. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. Vol. 324. P. 22–27.
8. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М. : Гостоптехиздат, 1962. 437 с.
9. Крутько Н. П., Опанасенко О. Н., Островская Е. Ф. [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2008. Т. 52. № 4. С. 56–61.
10. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. London : Academic Press Limited, 1992. 450 p.
11. Тетельмин В. В., Язев В. А. Реология нефти. М. : Граница, 2009. 256 с.

Поступила в редакцию 06.04.2012.

УДК 544.77

Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н. **Определение свободной поверхностной энергии порошкообразных смолисто-асфальтеновых веществ методом Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 253.

Использование метода Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле позволило подтвердить гидрофобную малополярную мозаичную структуру нефтяных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), определить их свободную поверхностную энергию (СПЭ), оценить вклад

дисперсионных и полярных сил в СПЭ, рассчитать константы Гамакера и, таким образом, установить различия в модифицирующем действии поверхностно-активных веществ разного химического строения на поверхность образцов САВ.

Библиогр. 11 назв., ил. 1, табл. 2.

Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Opanasenko O. N. Determination of surface free energy of powdery resin-asphaltene substances by Owens–Wendt–Rabel–Kaelble method // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 253.

It has been shown that the use of Owens–Wendt–Rabel–Kaelble method permitted to verify hydrophobic low-polarity mosaic structure of oil resin-asphaltene substances (RAS), to define their surface free energy (SFE), to evaluate contribution of dispersing and polar forces in SFE and to calculate Hamaker constants. Distinctions in modifying action of surfactants with different chemical structure on the surface of RAS samples were determined.