

## **ОЦЕНКА ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНОГО НЕФТЯНОГО ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА**

Многие химические и физические процессы с участием твердых тел зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Методы анализа поверхности тел с участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность образована внешней поверхностью всех частиц материала и внутренней поверхностью открытых пор, она является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Удельная поверхность – это общая площадь поверхности раздела между твердой и газообразной фазами в материале, приходящаяся на 1 г твердой фазы.

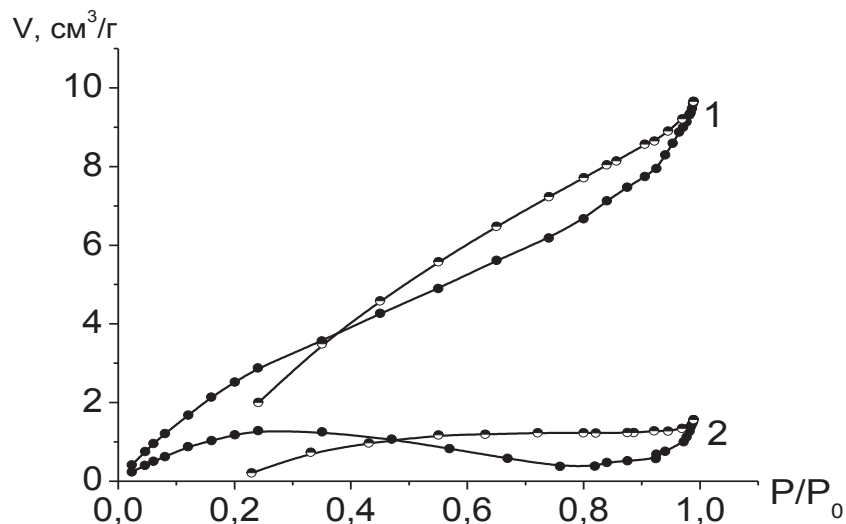
Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью (порошки, адсорбенты, катализаторы), а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции.

Определение удельной поверхности согласно теории БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) является наиболее распространенным методом. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент – адсорбат сильнее, чем адсорбат – адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Для вычисления площади поверхности адсорбента определяется объем газа относительно мономолекулярного слоя и площадь поперечного сечения молекулы адсорбированного газа [1].

В данной работе в качестве объектов исследования использовали порошкообразные материалы – смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), полученные из нефтяного битума гель-типа, которые состоят из 65,23 мас. % асфальтенов и 34,77 мас. % смол, а также образцы из битума, модифицированного следующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) катионной и неионогенной природы : алкиламидаимидазополиамин (АИПА),

алкилмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла (Белэм-М), четвертичную аммониевую соль N-октадецилдиметилэтиламмонийбромида (ОДЭАБ), метил-бис-(олеилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат (ЭЧАС), оксиэтилированный алкилдиамин (ОЭ)-АДА,  $n(\text{ОЭ}) = 3-6$ , бутиловый эфир кокосового жирного спирта (ОЭ)-БЭКС,  $n(\text{ОЭ}) = 10$ , этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (ОЭ-ОП)-ЭДА,  $n(\text{ОЭ}) = 64$ . Концентрация ПАВ в битуме составляла 1 мас. %. Выделение САВ из битума проводилось сольвентным методом Гольде [2, 3].

Полученные образцы САВ исследовали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). В результате экспериментов были получены изотермы низкотемпературной ( $T = -196^\circ\text{C}$ ) статической физической адсорбции–десорбции азота (рисунок). Форма изотерм сорбции характеризует морфологию и физико-химические свойства поверхности сорбента и характер его взаимодействия с сорбатом. По ним были рассчитаны значения удельной площади поверхности одно- и многоточечным методом БЭТ ( $A_{sp}$  и  $A_{BET}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), удельного объема ( $V_{sp}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и среднего диаметра пор по размерам ( $D_{sp}$ , нм). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре  $100^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $133,3 \cdot 10^{-3}$  Па [4].



- 1 – образец САВ, полученный из исходного нефтяного битума,  
 2 – образец САВ из битума, модифицированного (ОЭ-ОП)-ЭДА

Рисунок 1 – Пример изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для образцов САВ

На рисунке 1 изображены конечные изотермы сорбции азота образцами в координатах: относительное давление пара азота / сорбированный объем азота на 1 г сорбента в  $\text{см}^3$ , приведенный к н.у.

В результате проведенных исследований (таблица) установлено, что изотермы адсорбции–десорбции образцов САВ согласно теории БЭТ относятся к четвертому типу изотерм, присущему мезопористым адсорбентам с размером пор  $1,5 \leq D \leq 100$  нм. Мезопоры не изменяют характер и механизм адсорбции.

Таблица 1 – Удельная поверхность, средний объем и диаметр пор образцов САВ

Образец	$A_{sp}$ при $p/p_0$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{BET}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{sp}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{sp}$ , нм
САВ	8,8	15,6	0,014	6,6
САВ + АИПА	4,4	12,6	0,024	21,4
САВ + ЭЧАС	6,7	11,1	0,007	2,5
САВ + ОДЭАБ	4,7	7,2	0,006	5,4
САВ + Белэм-М	4,2	11,2	0,007	2,4
САВ + (ОЭ)-АДА	6,2	10,3	0,017	10,9
САВ + (ОЭ)-БЭКС	4,8	9,9	0,007	2,9
САВ+ (ОЭ-ОП)-ЭДА	4,1	6,3	0,002	2,0

Следует отметить, что удельная поверхность твердого тела обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц, при этом адсорбция ПАВ – (ОЭ-ОП)-ЭДА – приводит к снижению в 2-2,5 раза удельной поверхности частиц по сравнению с исходным образцом САВ, соответственно образец САВ+(ОЭ-ОП)-ЭДА характеризуется минимальным размером частиц и уменьшением в  $\sim 3,3$  раза размера пор в образцах САВ. ПАВ прочно адсорбируются на поверхности САВ по механизму физической и химической адсорбции, что подтверждает результаты наших исследований, проведенных ранее методом ИК-спектроскопии, Вошборна и Оуэнса-Вендта-Рабея-Каелбле [2].

САВ являются перспективными материалами для получения углеродных адсорбентов для селективного выделения металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов тяжелых металлов, а также для очистки сточных вод, в качестве наполнителей для некоторых полимерных материалов и других применений [3, 5].

## ЛИТЕРАТУРА

1 Метод БЭТ [Электронный ресурс]. – Режим доступа. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1155>. – Дата доступа – 02.12.2019.

2 Яковец, Н.В. Регулирование коллоидно-химических свойств тяжелых нефтяных дисперсий с использованием поверхностно-активных веществ : дис. канд. хим. наук : 02.00.11 / Н.В.Яковец. – Минск, 2015. – 149 л.

3 Химия нефти / И.Ю. Батуева [и др.] ; под ред. З.И. Сюняева. – Л. : Химия, 1984. – 360 с.

4 Мацукевич, И.В. [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 38–44.

5 Merdignac, I., Espinat, D. // Oil & gas science and technology. – 2007. – Vol. 62, № 1. – P. 7–32.