

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПОЛЕЗНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ

PROCESSING OF OIL INDUSTRY WASTE INTO USEFUL CARBON MATERIALS BY EXPOSURE TO ELECTRIC ARC DISCHARGE

Аркаченкова В. В.

Поваляев П. В.

Францина Е. В.

Гринько А. А.

Петрова Ю. Ю.

Зеленцов Д. О.

Arkachenkova V. V.

Povalyaev P. V.

Frantsina E. V.

Grin'ko A. A.

Petrova Yu. Yu.

Zelentsov D. O.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

Плазменная переработка, асфальтены, технологический асфальт, сольватная деасфальтизация, углеродный материал, графит

KEY WORDS:

Plasma processing, asphaltenes, process asphalt, solvate deasphalting, carbon material, graphite

АННОТАЦИЯ

Более 10 % отходов российской нефтяной промышленности захоронены на территории Арктики. Традиционные технологии переработки в условиях вечной мерзлоты неэффективны, поскольку наносят экологический вред. Актуальны технологии переработки отходов нефтяной промышленности на базе «зеленой» химии с целью снижения экологического риска на окружающую среду Арктики. В статье детально представлены результаты экспериментального исследования плазменной переработки нефтяных отходов на примере технологического асфальта,

ABSTRACT

More than 10 % of waste from the Russian oil industry is buried in the Arctic. Traditional processing technologies in permafrost conditions are not effective because they cause environmental damage. Relevant technologies for processing waste from the oil industry from the standpoint of «green» chemistry in order to reduce the environmental risk to the environment of the Arctic. The article presents in detail the results of an experimental study of plasma processing of oil waste using the example of technological asphalt obtained during the process of

полученного в ходе процесса сольвентной деасфальтизации и высокомолекулярных фракций асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей двух месторождений. Проанализировано влияние состава исходного материала на получаемый продукт. В ходе плазменной переработки асфальта и асфальтенов нефтей выделяется смесь газов — CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , SO , SO_2 , а также формируется углеродный материал с графитоподобной структурой, в состав которого входят элементы, содержащиеся в исходных образцах: ванадий, никель, железо, сера и другие. Образцы технологического асфальта, асфальтенов и полученного после их плазменной переработки углеродного материала анализировали методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции, термогравиметрии и рентгенофлуоресцентного анализа. В результате исследований было установлено, что состав и строение исходного нефтяного сырья оказывают влияние на состав и строение продуктов их плазменной переработки. В работе показана возможность плазменной переработки нефтяных отходов в полезные углеродные материалы.

solvent deasphalting and high-molecular fractions of asphaltenes isolated from heavy oils of two fields. The effect of the composition of the starting material on the resulting product is analyzed. During the plasma processing of asphalt and oil asphaltenes, a mixture of gases is released — CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , SO , SO_2 , and a carbon material with a graphite-like structure is formed, which includes elements contained in the original samples: vanadium, nickel, iron, sulfur and others. Samples of technological asphalt, asphaltenes, and the carbon material obtained after their plasma processing were analyzed by X-ray diffraction, IR-Fourier spectroscopy, laser diffraction, thermogravimetry, and X-ray fluorescence analysis. As a result of the research, it was found that the composition and structure of the original oil feedstock affect the composition and structure of the products of their plasma processing. The paper shows the possibility of plasma processing of oil waste into useful carbon materials.



Аркаченкова В. В.

Младший научный сотрудник, аспирант кафедры химии Сургутского государственного университета, направление «Физическая химия».

—

arkachenkova_vv@surgu.ru

Arkachenkova V. V.

Junior researcher, postgraduate student of the Department of Chemistry, Surgut State University, Physical Chemistry.

—

arkachenkova_vv@surgu.ru



Поваляев П. В.

Младший научный сотрудник, аспирант инженерной школы энергетики Томского политехнического университета, направление «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

—

pvp13@tpu.ru

Povalyaev P. V.

Junior researcher, postgraduate student in the School of Energy Engineering of Tomsk Polytechnic University, Powder metallurgy and composite materials.

—

pvp13@tpu.ru



Францина Е. В.

Кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры химического машиностроения Томского политехнического университета.

—
francina_ev@surgu.ru

Frantsina E. V.

PhD. in Technical Sciences, Researcher at the Department of Chemical Engineering Tomsk Polytechnic University.

—
francina_ev@surgu.ru



Гринько А. А.

Кандидат химических наук, научный сотрудник Томского политехнического университета.

—
grinko_aa@surgu.ru

Grin'ko A. A.

PhD. in Chemical Sciences, Researcher, Tomsk Polytechnic University.

—
grinko_aa@surgu.ru



Петрова Ю. Ю.

Кандидат химических наук, директор института Естественных и Технических наук Сургутского государственного университета.

—
petrova_juju@surgu.ru

Petrova Yu. Yu.

PhD. in Chemical Sciences, Director of the Institute of Natural and Technical Sciences, Surgut State University.

—
petrova_juju@surgu.ru



Зеленцов Д. О.

Младший научный сотрудник, аспирант кафедры химии Сургутского государственного университета, направление «Физическая химия».

—
zelentsov_do@surgu.ru

Zelentsov D. O.

Junior researcher, postgraduate student of the Department of Chemistry, Surgut State University, Physical Chemistry. я

—
zelentsov_do@surgu.ru

Введение

С каждым годом становятся все более актуальны новые решения, направленные на переработку отходов нефтяной промышленности

С каждым годом становятся все более актуальны новые решения, направленные на переработку отходов нефтяной промышленности с целью развития Арктической зоны РФ и сохранения её уникальной природы и биоразнообразия животного и растительного мира. На территории арктического шельфа нефтяные компании добывают более 30 % от общего количества добываемой ими нефти. В связи с ростом нефтяной промышленности, развитием новых технологий извлечения нетрадиционного сырья на территории Арктики и глобальными климатическими изменениями, экологическое равновесие хрупкой природы Арктики нарушается. Существующие технологии утилизации тяжелых нефтяных остатков довольно токсичны и требуют больших вложений. Сжигание отходов в экологических условиях Арктики запрещено, так как появляется риск таяния вечных льдов и повышения уровня мирового океана. Поэтому основной объем отходов захоранивают на специальных площадках на территории Арктики, что влечет за собой риск загрязнения почвы и природных водоемов. Объем нефтяных отходов с каждым годом будет увеличиваться, поэтому актуальной становится проблема поиска новых способов их рациональной переработки и утилизации.

Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), повышенной концентрацией металлов и сернистых соединений. Переработка САВ имеет высокую себестоимость и не всегда экологична, поэтому не всегда доступна малым компаниям [1, 2].

Одним из способов выделения смолисто-асфальтеновых веществ из нефтей и нефтепродуктов является сольвентная деасфальтизация. Технология основана на выделении асфальтенов путем их осаждения легкими парафинами (н-гексан, н-пентан и др.), в результате чего образуются два продукта: деасфальтизат — очищенная нефть, идущая на дальнейшую переработку и остаток — асфальт. Данная технология улучшает физико-химические свойства нефтей за счет удаления САВ. Асфальт состоит, в основном, из САВ, также в асфальте концентрируется большинство металлов, содержащихся в нефти. С ростом вовлечения тяжелого сырья в нефтепереработку соответственно будет увеличиваться доля образующихся отходов нефтяной промышленности, содержащих высокие концентрации САВ [3, 4].

Традиционно САВ и асфальт используются в качестве горюче-смазочных материалов, в производстве дорожного битума, что, в целом, не отражает всего потенциала их ресурсов. Переработка САВ является актуальной задачей за счет их уникальной структуры, которая представлена поликонденсированными нафтеноароматическими системами с включением гетероатомов, способными под действием высокоэнергетического воздействия перерабатываться в полезные углеродные материалы: технический углерод, графен, фуллерен, а также наноразмерные материалы (нанотрубки, нанолуковицы, полиэдрический графит) [5–7].

Одним из перспективных способов переработки тяжелых остатков нефтяной промышленности является плазменная переработка

Одним из перспективных способов переработки тяжелых остатков нефтяной промышленности является плазменная переработка под действием дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде [8]. В работе [9] была показана возможность получения полезных углеродных материалов в результате плазменной обработки асфальтенов, выделенных из природного битума, в условиях электродугового разряда. В рамках этой работы определены условия плазменной переработки асфальтенов с максимальным выходом полезных газов — CH_4 , CO , H_2 , и минимальными энергозатратами установки плазменной обработки (средняя мощность $\approx 2,9$ кВт, энергия, выделяемая за рабочий цикл реактора ≈ 123 кДж). Воздействие дугового разряда на исходный образец производилось в течении 30 с. при силе тока 100 А.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса плазменной переработки технологического асфальта и асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей двух месторождений, в условиях дугового разряда постоянного тока.

Методы

В качестве исходного материала в работе использовали асфальтены, выделенные из тяжелых нефтей двух месторождений и технологический асфальт, полученный в ходе применения технологии сольвентной деасфальтизации. Выделение асфальтенов проводили с использованием стандартной процедуры осаждения из нефти легкими углеводородами (н-гексан), описанной в работах [10, 11]. Получение углеродных материалов из асфальтенов и асфальта проводили на плазменном электродуговом реакторе, этот метод подробно описан в работе [12].

Исходные образцы асфальтенов и технологического асфальта, а также полученные после их плазменной переработки углеродные материалы изучали с помощью перечисленных ниже методов.

Рентгеновская дифрактометрия выполнялась на приборе Shimadzu XRD 7000s. Термогравиметрический анализ проводился в инертной среде (азот) со скоростью нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур 30–990 °С на оборудовании Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System, Рентгенофлуоресцентный анализ осуществлялся на приборе Shimadzu EDX-8000 под вакуумом, использовался метод фундаментальных параметров. ИК-Фурье спектроскопия проводилась в таблетках бромида калия с массовой долей образца 0,6 масс. % на устройстве Spectrum 100 Series Perkin Elmer, прессование таблетки проводили на лабораторном прессе «ПЛГ-20» под давлением 6–7 мПа в течении 10 мин. Размер частиц определяли методом лазерной дифракции на приборе SALD-2300, Shimadzu Corporation с программным обеспечением SHIMADZU WingSALD II версии 3.1.0. Готовили суспензию образца в 0,12 % олеате натрия, предварительно растирая образец в агатовой ступке. Перед анализом суспензию помещали в ультразвук на 10 мин. на максимальной мощности. Размер частиц регистрировали в пяти последовательных опытах с использованием анализатора размера частиц дифракции лазерного излучения.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведен материальный баланс плазменного реактора переработки отходов нефтяной промышленности. В ходе плазменной переработки был получен твердый порошкообразный углеродный материал CMASA (из технологического асфальта), CMAK и CMASH (из асфальтенов, выделенных из двух месторождений тяжелых нефтей соответственно) и газы: водород, метан и угарный газ.

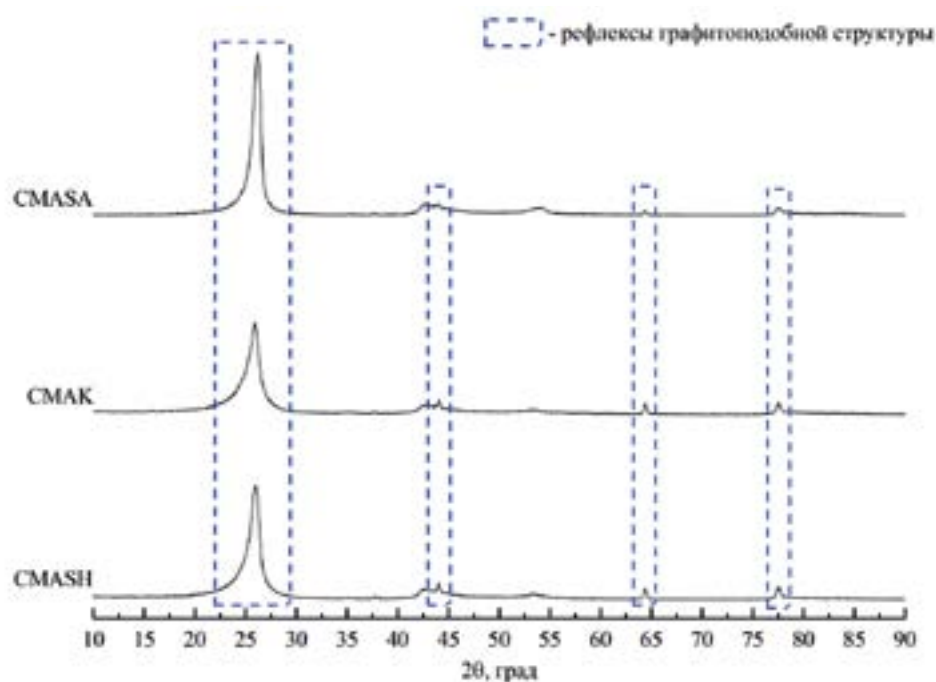
ТАБЛИЦА 1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПЛАЗМЕННОГО РЕАКТОРА.

Образец	Ток, А	Время, с.	Масса образца, г	Выход твердой фазы от массы образца, %	Выход газовой фазы от массы образца, %
ASA/CMASA	100	30	1,0095	48,36	51,64
AK/CMAK			0,9343	54,59	45,41
ASH/CMASH			1,0464	62,75	37,25

Следующим этапом работы стал анализ морфологии и состава, получаемого твердого углеродного материала.

Анализ трех образцов углеродных материалов (CMASA, CMAK, CMASH) методом рентгеновской дифрактометрии показал (Рис. 1), что все образцы имеют графитоподобную кристаллическую решетку. Рентгеновская картина дифракции состоит из четырех широких линий, которые можно индексировать как полосы 002, 100, 004 и 110 [13]. Такие дифрактограммы характерны для графитоподобных структур с различной морфологией [14,15].

РИСУНОК 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОГРАММЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ — ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ.



Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) исходных образцов асфальта и асфальтенов и полученных из них углеродных материалов представлены в табл. 2, а также в виде термогравиметрических (Рис. 2 и 5) и дифференциальных (Рис. 3) (ДТА) кривых, характеризующих температурные профили их разложения в инертной среде.

ТАБЛИЦА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

Температурный интервал, °С	Потеря массы образцов, масс. %					
	ASA	AK	ASH	CMASA	CMAK	CMASH
30-370	3,99	3,99	8,49	0,04	1,02	4,49
370-515	54,23	38,65	40,16			
515-990	10,28	38,74	26,09	2,28	1,42	1,35
30-990	68,51	81,37	74,74	2,32	2,43	5,84

Термическое разложение асфальта (ASA) и асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей (AK и ASH), приходится на низкотемпературный интервал 370–515°C (Рис. 2) с максимумом при 485°C (Рис. 3) и потерей массы — 54,23 масс. % для ASA и 464°C и потерями масс — 38,65 масс. % AK и 40,16 масс. % ASH. Такой температурный интервал обычно соответствует интенсивной деструкции молекул смол и асфальтенов по связям их углеродного скелета, в первую очередь по связям углерод-гетероатомы [11, 16]. Из полученных результатов (Табл. 2) видно, что наибольшие потери массы у образца AK — 81,37 масс. %, а наименьшие у ASA — 68,51 масс. %, что свидетельствует о большей термической стабильности образца технологического асфальта по сравнению с асфальтенами нефтей. Термическая стабильность образцов уменьшается в ряду ASA > ASH > AK, что связано со структурными особенностями связей в молекулах асфальтенов.

РИСУНОК 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ТГА ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ АСФАЛЬТА ASA И АСФАЛЬТЕНОВ АК И ASH В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ (N₂).

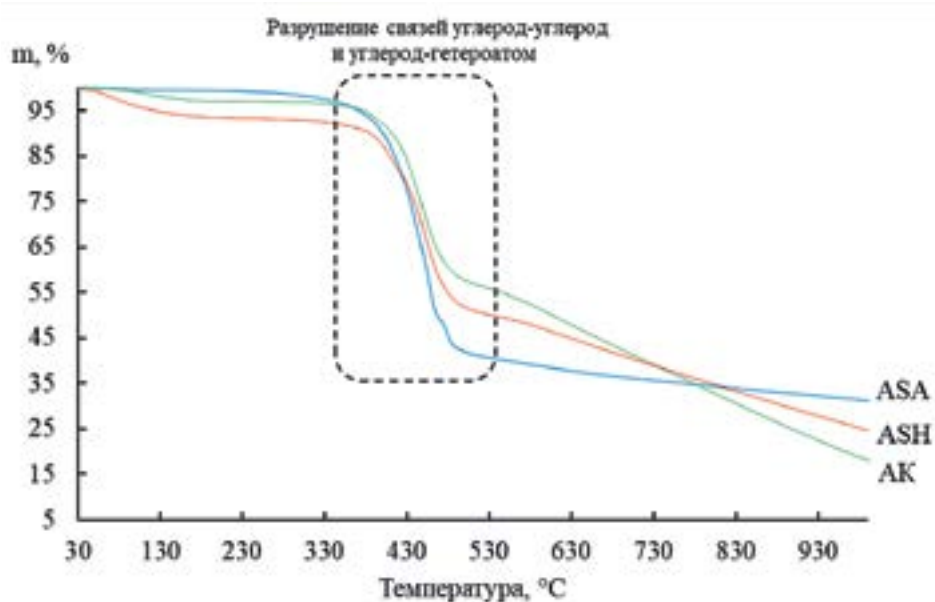
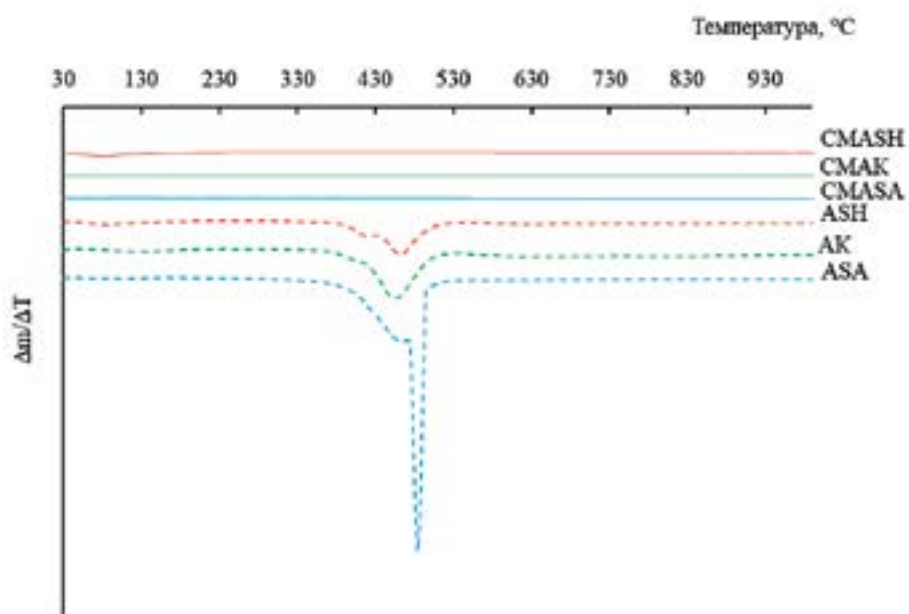
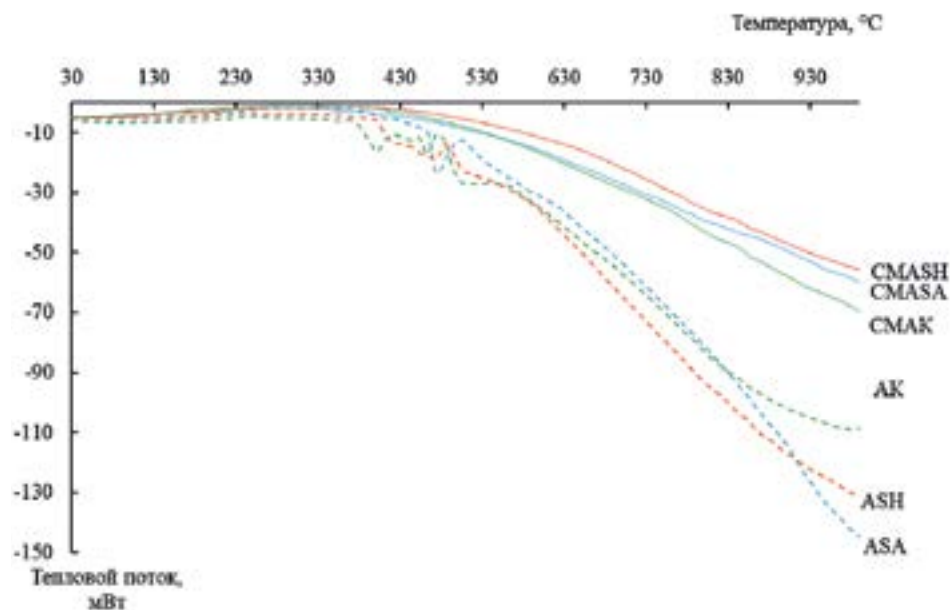


РИСУНОК 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ДТА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ (N₂).



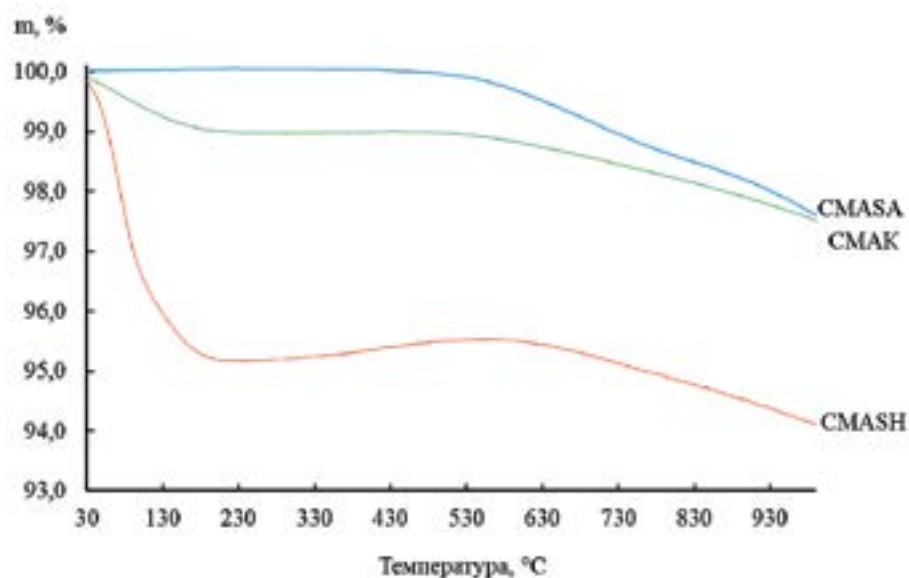
На ДСК кривых образцов исходных асфальтенов АК и ASH и асфальта ASA (Рис. 4) наблюдается эндотермический эффект при температурах выше 370 °С, что соответствует интенсивной деструкции, характерной для рентгеноаморфных фаз.

РИСУНОК 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ДСК ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ (N₂).



ТГА кривые углеродных материалов CMASA, CMAK и CMASH (Рис. 5) не имеют четко выраженных ступеней потери массы. Потеря массы происходит постепенно на всем температурном интервале измерения 30–990 °С. Результаты показали, что из наиболее термически стабильного исходного образца ASA получается наиболее термостойкий углеродный материал CMASA (Табл. 2, Рис. 2, 5) [9].

РИСУНОК 5. ТГА КРИВЫЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ (N₂).



Для оценки элементного состава образцов был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) под вакуумом с применением метода фундаментальных параметров. В таблице 3 приведены результаты РФА для исходных образцов ASA, ASH, АК и продуктов их плазменной переработки CMASA, CMAK и CMASH.

ТАБЛИЦА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.

Элемент	Элементный состав, масс. %					
	ASA	AK	ASH	CMASA	СМАК	CMASH
C	98,6	97,8	98,3	99,3	98,5	99,0
S	1,4	1,8	1,6	0,7	1,4	0,9
Cl	Не обнаружен	0,293	0,136	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
V	0,015	0,029	0,021	0,026	0,064	0,050
Al	0,004	0,005	0,004	0,003	0,006	0,003
Si	0,005	<0,001	-	0,002	0,008	-
Ni	0,003	0,005	0,004	0,003	0,008	0,011
Ca	0,006	0,003	0,002	0,008	0,011	0,005
Fe	0,003	0,001	<0,001	0,006	0,006	0,002
Cu	<0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Во всех исходных образцах асфальтенов и асфальта основным элементом является углерод, его содержание составляет до 98,558 %, остальное приходится в основном на серу и другие микроэлементы (Fe, Ni, V и др.). Присутствие в образцах V (до 0,029 масс. %), Ni (до 0,005 масс. %) и Fe (до 0,003 масс. %) соответствует содержанию в составе порфириновых структурных фрагментов, что можно отнести к особенностям фациальных условий асфальтоотложения [17].

В результате плазменной обработки содержание углерода увеличивается: ASA — с 98,558 до 99,282 масс. %, ASH — с 98,252 до 99,031 масс. %, AK — 97,775 до 98,469 масс. %, что свидетельствует о протекании процесса графитизации образцов. Содержание серы снижается ASA — с 1,405 до 0,668 масс. %, ASH — с 1,577 до 0,892 масс. %, AK — 1,836 до 1,426 масс. % вследствие разрыва химических связей и удаления образовавшихся соединений в газовую фазу (SO₂, H₂S, R-SH).

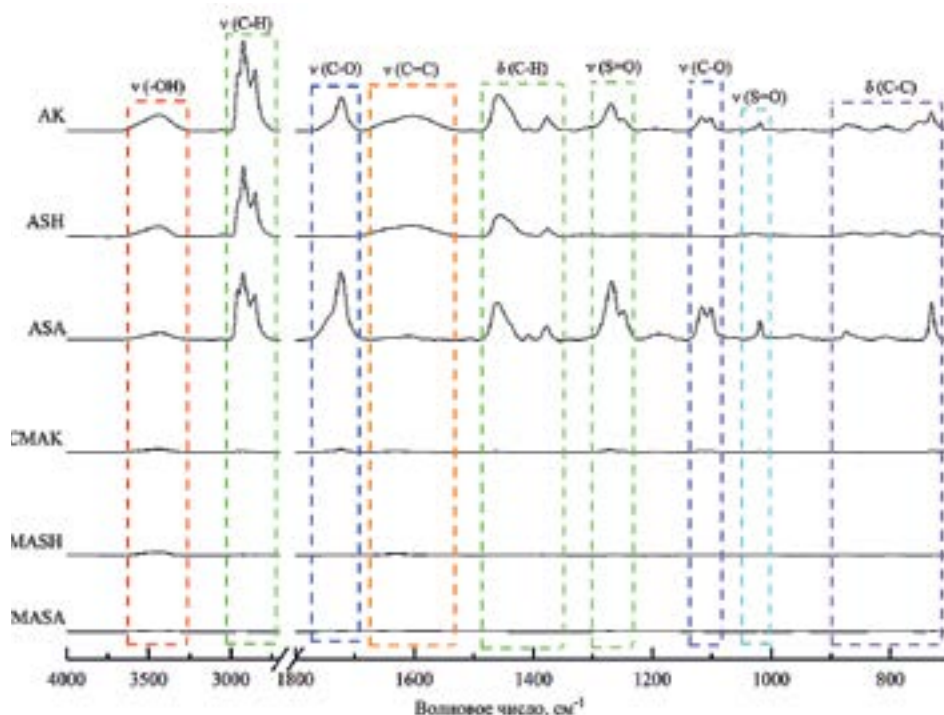
Тенденция увеличения содержания углерода и снижения содержания серы в образцах связана с деструкцией и разрывом менее прочных углерод-серных связей, в частности, в сульфидных структурных фрагментах молекул асфальтенов [11, 18]. Содержание остальных элементов в целом имеет тенденцию к снижению, при этом наблюдаются некоторые колебания (увеличение V, Ni, Ca и Fe), что может быть связано с особенностями неоднородного распределения этих элементов в структуре молекул асфальтенов и асфальта [19]. Также данные элементы находятся в окклюдированном состоянии и при плазменной обработке концентрируются в твердом остатке.

Исследование образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках KBr с массовой долей образца 0,6 % масс. На рисунке 6 представлены ИК-спектры исходных образцов и продуктов плазменной переработки.

В результате плазменной переработки происходит окислительная деструкция, что подтверждается снижением интенсивности колебаний на ИК-спектрах углеродных материалов (Рис. 6, спектры CMASA, СМАК и CMASH).

На спектрах исходных образцов (Рис. 6, спектры ASA, AK и ASH) присутствуют валентные колебания гидроксильной группы в области 3650–3250 см⁻¹. Наблюдается триплет валентных ассиметричных и симметричных колебаний -C-H, -CH₂

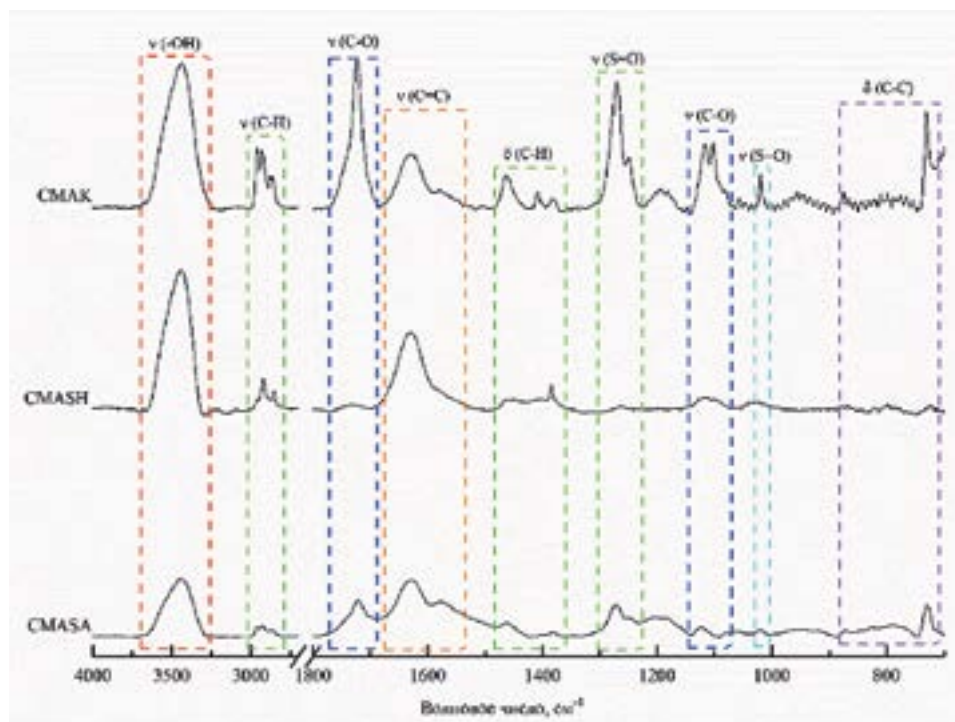
РИСУНОК 6. ИК-СПЕКТРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ. ДИАПАЗОН ИНТЕНСИВНОСТИ ОСНОВНЫХ ПИКОВ – 0,1–0,15 ОТН. ЕД.



и $-\text{CH}_3$ в области $3000\text{--}2740\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания карбоксильной группы $\text{C}=\text{O}$ на ИК-спектрах находятся в диапазоне $1770\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ и $1120\text{--}1080\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в области $1670\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связи углерод-углерод в ароматических фрагментах [20]. Деформационные колебания $\text{C}-\text{C}$ в области $900\text{--}710\text{ см}^{-1}$ относятся к циклическим колебаниям углерод-углерод. На ИК-спектрах так же наблюдается деформационный триплет $\text{C}-\text{H}$ ($1490\text{--}1340\text{ см}^{-1}$) в структуре разветвленных фрагментов $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ [21]. Колебание с максимумом в области 1020 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$ в сульфоксидных структурных фрагментах [20, 22]. В диапазоне $1290\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ колебания $\text{S}=\text{O}$ относятся к валентным колебаниям симметричных и ассиметричных арил- SO_2 -арил фрагментов асфальтенов [23].

При снижении интенсивности с 0,15 отн. ед. до 0,004 отн. ед. можно наблюдать, что на спектрах углеродных материалов CMAK, CMAK и CMASH (Рис. 7) присутствуют такие же полосы колебания, как и на спектрах исходных материалов ASA, AK и ASH (Рис. 6). ИК-спектры углеродных материалов (Рис. 7) содержат полосу колебаний в области $3250\text{--}3670\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям гидроксильной группы оксида графита [24]. Колебания полос с максимумом 1720 см^{-1} и полоса в области $1080\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ принадлежат валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ на краях плоских структур графита [20,21], их интенсивность полос после плазменной обработки снижается, что подтверждает окисление графитоподобной структуры. Колебания в области $1680\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ относятся к углерод-углеродным колебаниям в листах графита [25, 26]. Полосы колебания 1020 см^{-1} , $1320\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $\text{S}=\text{O}$ снижаются после плазменной переработки за счет разрушения серосодержащих связей. Деформационные колебания $\text{C}-\text{C}$ в области $900\text{--}710\text{ см}^{-1}$ относятся к циклическим колебаниям углерод-углерод в структуре графита, что свидетельствует о наличии циклических углеводородов в составе образца. На ИК-спектрах так же наблюдается деформационный триплет $\text{C}-\text{H}$ ($1490\text{--}1340\text{ см}^{-1}$) в структуре разветвленных фрагментов $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ [21], что свидетельствует о наличии фракции углеродных волокон с разветвлённой цепочкой.

РИСУНОК 7. ИК-СПЕКТРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ДИАПАЗОН ИНТЕНСИВНОСТИ ОСНОВНЫХ ПИКОВ ~ 0,0001–0,004 ОТН. ЕД.



Результаты, полученные методом лазерной дифракции, представлены на рисунке 8 для исходных образцов асфальта и асфальтенов и рисунке 9 для продуктов их плазменной переработки, а также в таблице 6.

Показано, что гранулометрический состав асфальта (Рис. 8, кривая ASA) имеет полимодальный характер, размер частиц лежит в пределах от 2 до 500 мкм, с большой узкой фракцией в пределах 30–500 мкм. Размеры частиц асфальтенов АК лежит в узкой мономодальной фракции в пределах 10–500 мкм, а асфальтены ASH имеют полимодальное распределение расположенное в пределах 0,2–200 мкм. Из результатов таблицы 6 видно, что средний размер частиц в исходных образцах убывает в последовательности АК > ASA > ASH, что может быть связано с особенностями строения частиц асфальтенов.

РИСУНОК 8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦАХ АСФАЛЬТА И АСФАЛЬТЕНОВ.

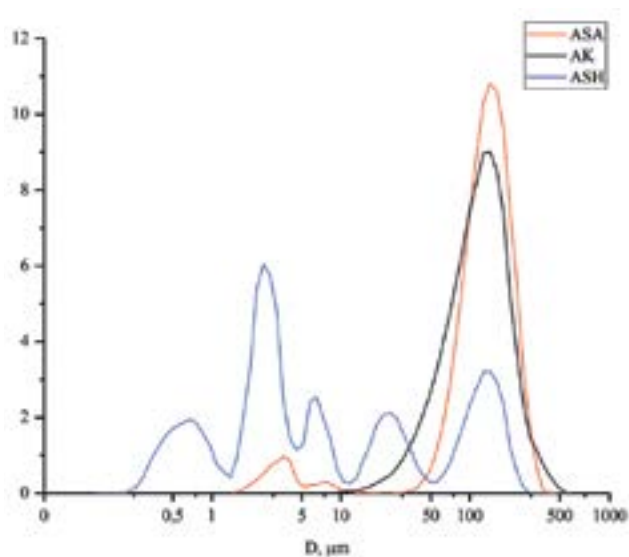
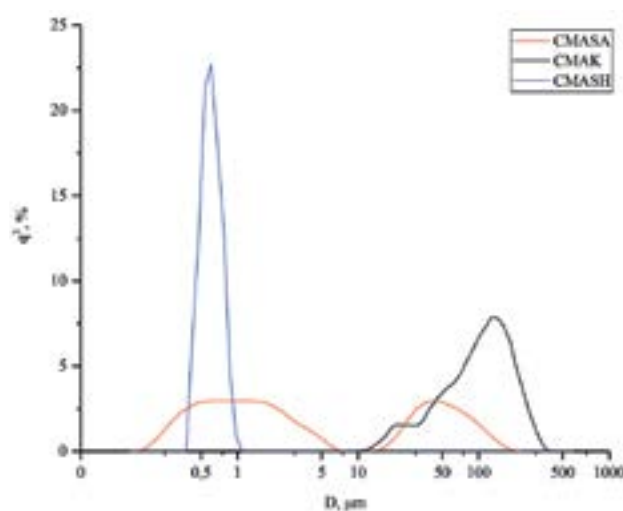


ТАБЛИЦА 6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ.

Образец	Средний диаметр частиц, мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм
ASA	102,5	127,0	127,7
CMASA	3,9	1,9	0,68
ASH	7,3	4,2	2,2
CMASH	0,6	0,6	0,5
AK	104,4	112,1	127,7
СМАК	88,2	99,7	127,7

Исследование углеродного материала CMASA проводили при более низкой концентрации образца в олеате натрия в связи с повышенной оптической плотностью раствора. Результаты исследований показали (Табл. 6), что размер исходных образцов снижается после плазменной обработки: СМАК от 104,35 до 88,18 мкм, CMASH от 7,33 до 0,57 мкм, CMASA от 102,46 до 3,86 мкм.

РИСУНОК 9. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В ПРОДУКТАХ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ.



Размер частиц в уменьшается в ряду СМАК > CMASA > CMASH, что подтверждает предположение, сделанное нами ранее в статье: это может быть обусловлено как повышенным содержанием углерода и степенью графитизации углеродных материалов, так и структурными особенностями строения молекул асфальтенов [9].

Заключение

1. В результате плазменной переработки технологического асфальта и асфальтенов высокомолекулярных фракций тяжелых нефтей образуются углеродные материалы графитоподобной структуры и газообразные продукты (водород, метан, углекислый газ и другие).
2. Установлено, что формирование углеродных материалов из асфальтенов под действием плазменного разряда происходит вследствие протекания процессов окисления и графитизации, что подтверждается методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного, спектроскопического методов исследования. Происходит снижение содержания серы и концентрирование металлов (никель, ванадий, железо) в составе полученного углеродного материала.
3. Полученные углеродные материалы обладают высокой термической стабильностью, которая прямо пропорциональна термической стабильности исходных образцов, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа. При этом размер частиц исходных образцов асфальтенов снижается, что связано с протеканием процесса графитизации углеродных материалов.

Технология плазменной переработки позволяет перерабатывать отходы нефтяной промышленности и тяжелые нефтяные остатки в полезные углеродные материалы

Технология плазменной переработки позволяет перерабатывать отходы нефтяной промышленности и тяжелые нефтяные остатки в полезные углеродные материалы без нанесения экологического вреда окружающей среде и получать продукты для дальнейшего использования, в т. ч. в Арктической зоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Томском политехническом университете.

Литература

1. Guo. K. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. / K. Guo. H. Li. Z. Yu // Fuel. 2016. 185. Pp. 886–902.
2. Хаустов А. П. Прогноз техногенных рисков загрязнения геологической среды нефтяными углеводородами / А. П. Хаустов. М. М. Редина // Экспозиция Нефть Газ. 2012. № 6. С. 20–23.
3. Онгарбаев Е. К., Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья / Е. К. Онгарбаев, Ш. А. Отеули, Д. Муратов. Е. Тилеуберди, С. Б. Нуржанова. Г. К. Малдыбаев // Горение и плазмохимия. 2018. № 16. С. 217–225.
4. Лядов А. С. Добыча и переработка тяжелых нефтей — проблемы и перспективы / А. С. Лядов. Н. Н. Петрухина // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 12. С. 1683–1692.
5. Xu C. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers / Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G. [et. al.] // Carbon. 2013. No. 62. Pp. 213–221.
6. Wu X. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template / Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J. [et. al.] // Journal of Nanomaterials. J. of Nanomaterials. 2019. P. 6.
7. Qu W. H., Guo Yu-Bo., Shen W., Li W. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors. J. Phys. Chem. 2016. Pp. 15105–15113.
8. Pak A. Y. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma / A. Y. Pak. K. B. Larionov. E. N. Kolobova. K. V. Slyusarskiy [et. al.] // Fuel Processing Technology. Elsevier. 2022. 227. Pp. 107–111.
9. Petrova Yu. Yu. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes / Yu. Yu. Petrova. E. V. Frantsina. A. A. Grin'ko. A. Ya. Pak [et. al.] // Materials Today Communication. 2022. V. 33. P. 25.
10. Grinko. A. A., Golovko. A. K. Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the USA field as an example. Pet. Chem. 2011. 51. Pp. 192–202.
11. Grinko. A. A., Golovko. A. K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. Pet. Chem. 2014. 54. Pp. 42–47.
12. Pak A. Y. Obtaining carbon graphite-like nanomaterials in the processing of asphaltene-based waste / Pak A. Y., Povalyaev P. V., Frantsina E. V., Grinko A. A. [et. al.] // Izvestiya TPU. Engineering of

References

1. Guo. K. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. / K. Guo. H. Li. Z. Yu // Fuel. 2016. 185. P. 886–902.
2. Khaustov A. P. Forecast of technogenic risks of pollution of the geological environment by oil hydrocarbons / A. P. Khaustov. M. M. Redina // Exposition Oil Gas. 2012. No. 6. P. 20–23.
3. Ongarbaev E. K., Demetallization and deasphalting of heavy oil raw materials / E. K. Ongarbaev, Sh. A. Oteuli, D. Muratov. E. Tileuberdi, S. B. Nurzhanov. G. K. Malybaev // Combustion and plasma chemistry. 2018. No. 16. P. 217–225.
4. Lyadov A. S. Extraction and processing of heavy oils problems and prospects / A. S. Lyadov. N. N. Petrukina // Journal of Applied Chemistry. 2018. T. 91. Issue. 12. P. 1683–1692.
5. Xu C. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers / Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G. [et. al.] // Carbon. 2013. No. 62. P. 213–221.
6. Wu X. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template / Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J. [et. al.] // Journal of Nanomaterials. J. of Nanomaterials. 2019. P. 6.
7. Qu W. H., Guo Yu-Bo., Shen W., Li W. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors. J Phys. Chem. 2016. P. 15105–15113.
8. Pak A. Y. A novel approach to waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma / A. Y. pak. K. B. Larionov. E. N. Kolobova. K. V. Slyusarskiy [et. al.] // Fuel Processing Technology. Elsevier. 2022. 227. P. 107–111.
9. Petrova Yu. Yu. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes / Yu. Yu. Petrova. E. V. Frantsina. A. A. Grin'ko. A. Ya. Pak [et. al.] // Materials Today Communication. 2022. V. 33. P. 25.
10. Grinko. A. A., Golovko. A. K. Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the USA field as an example. Pet. Chem. 2011. 51. P. 192–202.
11. Grinko. A. A., Golovko. A. K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. Pet. Chem. 2014. 54. P. 42–47.
12. Pak A. Y. Obtaining carbon graphite-like nanomaterials in the processing of asphaltene-based waste / Pak A. Y., Povalyaev P. V., Frantsina E. V., Grinko A. A. [et. al.] // Izvestiya TPU. Engineering of
13. Belin T., Epron F. Characterization methods of

- georesources. Tomsk. 2022 T. 333. No. 12. p. 19.
13. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. Elsevier. 2005. V. 119. No. 2. Pp. 105–118.
 14. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Burian A. Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes // *C. MDPI*. 2018. V. 4. No. 4. P. 68.
 15. Das R. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction A Review / Das R., Hamid S., Ali M., Ramakrishna S. [et. al.] // *Current Nanoscience*. Bentham Science Publishers. 2014. V. 11. No. 1. P. 23–35.
 16. Douda. J. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene / J. Douda, E. Llanos, R. Alvarez, C. L. Franco [et. al.] // *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. 71. (2) Pp. 601–612.
 17. Krayushkin, V. A., Guseva, E. E., Morozova, R. M., 2008. Geochemistry of porphyrins and the genesis of oil. *Geolog.* 4, 26–38.
 18. Golovko, A. K., Grinko, A. A., 2018. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis. *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 599–606.
 19. Ганиева Т. Ф. Высоковязкие нефти, природные битумы и битумоносные породы. Учебное пособие. / Т. Ф. Ганиева, В. К. Половняк // Казань: Казанский нац. иссл. технолог. унив. 2012. С. 104.
 20. Asemani, M. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples / Asemani, M., Rabbani, A. // *Geosciences J.* 2015. Pp. 1–12.
 21. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates // *New York. T. III.* 2004. P. 362.
 22. Villa M., Asphaltene surface erosion in air plasma. / Villa, M., Calixto-Rodriguez, M., Martinez, H., et al. // *Plasma Sci. Technol.* 2010. P. 12.
 23. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин // М: Рекламно-издательский центр «Техносфера». 2013. 696 с.
 24. Hontoria-Lucas C. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. / Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. D., et al. // *Carbon*. 1995. 33. Pp. 1585–1592.
 25. Tikhomirov S., Kimstach T. Raman spectroscopy a promising method for investigating carbon nanomaterials. *Analitika*. 2011. V. 1. Pp. 28–32.
 26. Țucureanu V., Matei A., Marius A. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. V. 46. Pp. 502–520.
 - carbon nanotubes: A review // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. Elsevier. 2005. V. 119. No. 2. P. 105–118.
 14. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Burian A. Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes // *C. MDPI*. 2018. V. 4. No. 4. P. 68.
 15. Das R. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction A Review / Das R., Hamid S., Ali M., Ramakrishna S. [et. al.] // *Current Nanoscience*. Bentham Science Publishers. 2014. V. 11. No. 1. P. 23–35.
 16. Douda. J. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene / J. Douda, E. Llanos, R. Alvarez, C. L. Franco [et. al.] // *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. 71. (2) P. 601–612.
 17. Krayushkin, V. A., Guseva, E. E., Morozova, R. M., 2008. Geochemistry of porphyrins and the genesis of oil. *Geolog.* 4: 26–38.
 18. Golovko, A. K., Grinko, A. A., 2018. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis. *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 599–606.
 19. Ganieva T. F. High-viscosity oils, natural bitumens and bituminous rocks Textbook / T. F. Ganieva, V. K. Polovnyak // Kazan: Kazan nat. research. technologist. univ. 2012. P. 104.
 20. Asemani, M. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples / Asemani, M., Rabbani, A. // *Geosciences J.* 2015. P. 1–12.
 21. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates // *New York. T. III.* 2004. P. 362.
 22. Villa M., Asphaltene surface erosion in air plasma. / Villa, M., Calixto-Rodriguez, M., Martinez, H., et al. // *Plasma Sci. Technol.* 2010. P. 12.
 23. Kuptsov, A. Kh. Fourier-KR and Fourier-IR spectra of polymers / A. Kh. Kuptsov, G. N. Zhizhin // M: Technosfera Advertising and Publishing Center. 2013. 696 p.
 24. Hontoria-Lucas C. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. / Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. D., et al. // *Carbon*. 1995. 33. P. 1585–1592.
 25. Tikhomirov S., Kimstach T. Raman spectroscopy a promising method for investigating carbon nanomaterials. *Analitika*. 2011. V. 1. P. 28–32.
 26. Țucureanu V., Matei A., Marius A. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. V. 46. P. 502–520.