

Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа –  
Югры «Сургутский государственный университет»

На правах рукописи

Егорова Валентина Викторовна

**ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук

Францина Евгения Владимировна

Сургут – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. АСФАЛЬТЕНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	12
1.1 Асфальтены: происхождение, состав и строение .....	12
1.2 Превращение асфальтенов при термическом воздействии .....	16
1.3 Асфальтенсодержащие остатки.....	21
1.4 Методы переработки нефтяных отходов.....	26
1.5 Углеродные материалы получаемые из асфальтенов и асфальтенсодержащих остатков.....	32
1.6 Плазменные технологии переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих остатков .....	38
Заключение по главе 1.....	46
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	48
2.1 Методы подготовки образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов.....	49
2.2 Методы исследования физико-химических свойств исследуемых образцов .....	49
2.3 Электродуговой реактор открытого типа.....	51
2.4 Методика деминерализации углеродного материала.....	52
ГЛАВА 3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ .....	54
Заключение по главе 3.....	69
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	71
4.1 Переработка асфальтенов выделенных из нефти .....	72
4.2 Переработка природного асфальтита.....	86
Заключение по главе 4.....	97
ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА	99
Заключение по главе 5.....	111
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЕМКОСТНОГО НАКОПИТЕЛЯ ЭНЕРГИИ .....	113
Заключение по главе 6.....	124
ВЫВОДЫ .....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СДА – сольватная деасфальтизация

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

УМ – углеродный материал

ТГА – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциально термический анализ

СГА – структурно-групповой анализ

ЭРФА – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

$U_{\text{раб}}$  – рабочее напряжение конденсатора, В

$U_{\text{проб}}$  – пробивное напряжение, В

$k$  – коэффициент запаса

$E$  – энергия, Дж

$C$  – максимальная емкость конденсатора, Ф

$P$  – мощность, Вт

$R$  – эффективное последовательное сопротивление, Ом.

$R_{\text{вн}}$  – внутреннее омическое сопротивление, Ом

$I_{\text{кз}}$  – ток короткого замыкания, мА

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Нефтеперерабатывающая промышленность сталкивается с глобальной проблемой утилизации тяжелых нефтяных остатков, выход которых неуклонно растет в связи с увеличением доли тяжелых и битуминозных нефтей в общем объеме добычи. Традиционные методы переработки (гидрокрекинг, каталитический крекинг) при работе с тяжелыми нефтяными остатками, богатыми смолисто-асфальтовыми веществами (САВ), сталкиваются с рядом трудностей, таких как дезактивация катализаторов и интенсивное коксование. Использование тяжелых нефтяных остатков в качестве котельного топлива или дорожного битума не отражает их полного сырьевого потенциала, а методы утилизации путем сжигания и захоронения являются неэкологичными. В тяжелых нефтяных остатках высокое содержание асфальтенов (до 40–50 масс. % и более), которые трудно поддаются переработке из-за быстрой коксуемости и дезактивации катализаторов, для подавления которых приходится использовать дорогостоящие сложные технологические решения. Это приводит к тому, что тяжелые нефтяные остатки рассматривают как трудноперерабатываемый и малоприспособный побочный продукт нефтепереработки, а не потенциально ценное сырье.

Асфальтены как наиболее высокомолекулярная и гетероатомная фракция представляют собой перспективное сырье для получения углеродных материалов – графен, углеродные нанотрубки и другие перспективные материалы будущего, применяемыми во всех отраслях экономики. Высокое содержание углерода в асфальтенах (75-90 масс. %) и низкое соотношение Н/С (<1.2) определяют высокий выход углеродного продукта в процессе переработки. Однако ключевой проблемой реализации данного потенциала является вариативность состава и структуры асфальтенов в зависимости от происхождения, что приводит к неконтролируемому поведению на стадии пиролиза. Нестабильность состава напрямую влияет на кинетику коксования, провоцируя спекание и образование непористой массы вместо целевого наноструктурированного продукта. Полиароматические ядра, организованные по моделям «континент» и «архипелаг», служат готовыми «строительными блоками» для графеноподобных структур. Присутствие в асфальтенах гетероатомов (N, S, O) и металлопорфиринов (V, Ni), считающихся вредными примесями, открывает возможность для одностадийного синтеза углеродных наноструктурированных материалов и металл-углеродных композитов с заданными электрохимическими и каталитическими свойствами, без необходимости сложных и дорогостоящих стадий модификации. Существующие термические методы (медленный пиролиз) переработки асфальтенов часто приводят к

неконтролируемому коксообразованию. Требуются высокоскоростные и энергонасыщенные процессы, позволяющие управляемо трансформировать сложную молекулярную структуру асфальтенов в углеродные формы, такие как графен, углеродные нанотрубки и пористые сорбенты. Разработка эффективных, высокоскоростных и управляемых подходов к переработке асфальтенов в ценные углеродные материалы является актуальной научно-технической задачей, решение которой будет способствовать как переходу к безотходной глубокой переработке нефти, так и созданию новых функциональных материалов для различных отраслей промышленности.

Одним из наиболее перспективных направлений является применение высокоэнергетических воздействий, включая плазменные и пиролитические методы, позволяющие осуществлять контролируемую фрагментацию макромолекул асфальтенов с последующей сборкой в углеродные наноструктуры.

Исследование направлено на решение актуальной научно-технической проблемы – разработку инновационного подхода к переработке асфальтенов в ценные углеродные материалы. Полученные результаты могут стать основой для создания ресурсоэффективной технологии переработки асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов в полезные углеродные материалы для решения проблемы их утилизации.

#### **Степень разработанности темы**

Проблема рациональной переработки тяжелых нефтяных остатков и выделяемых из них асфальтенов является одним из наиболее актуальных направлений современной нефтехимии. Большое количество работ посвящено исследованию термических превращений асфальтенов в процессах коксования, пиролиза, термолиза, гидрокрекинга и каталитического крекинга [1–3]. Показано, что асфальтены являются основными предшественниками кокса при переработке тяжелого нефтяного сырья [3, 4].

В последние годы особое внимание уделяется использованию асфальтенов не только как объекта деструктивной переработки, но и как перспективного углеродного прекурсора для получения функциональных материалов. Высокое содержание углерода, достигающее 80–90 масс. %, развитая полиароматическая структура и наличие природных гетероатомных допантов делают асфальтены привлекательным сырьем для синтеза графитоподобных материалов, углеродных волокон, сорбентов, электродных материалов и различных наноуглеродных структур. В работах ряда исследователей [5–7] показана возможность получения из нефтяных остатков и асфальтенов углеродных нанотрубок, графеноподобных материалов, углеродных сфер, нанолуковиц и пористых углеродных структур.

Одним из наиболее перспективных направлений переработки тяжелого углеводородного сырья являются плазменные технологии. Установлено, что переработка в поле плазменного воздействия позволяет реализовать экстремально высокие температуры и скорости нагрева, обеспечивая глубокую деструкцию углеводородного сырья, образование водорода и формирование высокодисперсных углеродных материалов. В результате могут формироваться различные углеродные наноструктуры, включая многослойные графеноподобные образования, углеродные нанотрубки, полиэдрические частицы и нанолуковицы [8–11].

Несмотря на значительный объем накопленных данных, большинство исследований посвящено изучению процессов плазменной конверсии отдельных видов углеводородного сырья либо получению конкретных типов углеродных наноматериалов. В значительно меньшей степени исследовано влияние химического состава и структурных особенностей асфальтенов различного генезиса на закономерности их превращения в условиях высокотемпературного электродугового воздействия. Недостаточно изучены механизмы перераспределения гетероатомов азота, серы и кислорода, а также металлов ванадия и никеля между газовой и твердой фазами в процессе сверхбыстрой плазменной обработки.

Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ плазменная переработка осуществляется либо в вакууме, либо в среде инертных газов, что усложняет технологическую реализацию процессов и повышает их стоимость. Исследования, посвященные переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в условиях температурного воздействия в среде электродугового разряда открытого типа, представлены ограниченным числом публикаций [8, 10–12] и носят преимущественно фрагментарный характер. Практически отсутствуют систематические данные о влиянии параметров процесса на выход продуктов, степень графитизации и морфологию образующегося углеродного материала. Кроме того, недостаточно изучены возможности практического применения углеродных материалов, полученных из асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов без дополнительных стадий химической активации, модифицирования или разделения.

Таким образом, анализ современного состояния исследований показывает, что вопросы направленной переработки асфальтенов различного происхождения в высокотемпературном поле электродугового разряда с получением функциональных углеродных материалов остаются недостаточно изученными. Особый научный интерес представляет установление взаимосвязи между составом и структурой исходных

асфальтенов, параметрами плазменного воздействия, механизмами формирования углеродных наноструктур и свойствами конечных продуктов.

### **Цель работы:**

Целью работы является получение углеродных материалов из асфальтенсодержащего нефтяного и природного сырья различного генезиса путем переработки в высокотемпературном поле электродугового разряда в открытой воздушной среде, а также комплексное исследование структуры, химического состава и функциональных характеристик синтезируемых продуктов.

В данной работе сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Изучить строение и состав исследуемых асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов. В качестве объектов исследования выбраны пять образцов асфальтенов, выделенных из нефтей разных месторождений, природный асфальтит и технологический асфальт.

2. Разработать подход к переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в поле высокотемпературного воздействия электродуговой плазмы в открытой воздушной среде с получением углеродных материалов.

3. Оценить влияние состава и строения асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов на строение и состав получаемого углеродного материала;

4. Оценить прикладное применение углеродного материала, полученного при переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в поле высокотемпературного воздействия электродуговой плазмы в открытой воздушной среде.

### **Научная новизна**

Исследованы превращения асфальтенов различного состава и строения, а также асфальтенсодержащих отходов нефтяной промышленности при переработке в высокотемпературном (более 1000 °С) поле электродугового разряда в открытой воздушной среде и предложен подход к применению полученного углеродного материала без дополнительного разделения. Уникальность подхода заключается в реализации режима сверхбыстрой деструкции (до 1 мин) с экстремальными градиентами нагрева ( $>10^3$  К/с), что подавляет нежелательные пути коксования, характерные для медленного пиролиза, и способствует формированию углеродного графитоподобного углеродного материала, содержащего углеродные нанотрубки и нанолуковицы.

Установлена зависимость эффективности переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов от силы тока и времени обработки в поле высокотемпературного воздействия электродуговой плазмы в открытой воздушной среде и найдены оптимальные параметры, позволяющие получать максимальный выход

водорода и углеродного материала при силе тока 100 А и времени 30 с. Отклонение от этого оптимума (например, снижение тока до 75 А или времени до 10 с) приводит к неполной переработке сырья и росту доли аморфной фазы, а увеличение тока свыше 125 А вызывает вторичное окисление продуктов и вызывает повышенные энергозатраты.

Установлена корреляция между исходным составом сырья и характеристиками продукта. Показано, что высокая исходная ароматичность ( $f_a$  до 51.2) и низкое содержание гетероатомов (менее 2.1 масс. %) способствуют синтезу более термически стабильного (потеря массы 1.44 – 2.20 масс. % при 1040 °С) углеродного материала. Сырьё с повышенным содержанием серы (до 6.74 масс. %) и металлов (V, Ni) приводит к образованию композитных материалов с развитой наноструктурой (нанотрубки, нанолуковицы, полиэдрический графит) и повышенным содержанием металлов в углеродной матрице.

### **Практическая значимость**

Разработан подход к переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов, заключающийся в обработке в поле высокотемпературного воздействия электродуговой плазмы в открытой воздушной среде, позволяющий при оптимальных режимах (сила тока 100 А, время 30 с) получать ценные продукты: водород и углеродный материал графитоподобной структуры, содержащий различные нанофазы. Подход основан на установленных закономерностях между режимами переработки, исходным составом сырья и характеристиками конечного продукта. Практическая ценность подхода заключается в создании способа, позволяющего трансформировать асфальтены и асфальтенсодержащие отходы в ценные углеродные материалы.

Предложенный подход позволяет получить при переработке технологического асфальта в высокотемпературном поле электродуговой плазмы углеродный материал с электрофизическими и парамагнитными характеристиками ( $g$ -фактор 2.0050, интенсивность сигнала до 700 отн. ед.), что позволяет рассматривать его в качестве компонента электродов, суперконденсаторов и батарей, датчиков и сорбентов. На основе полученного и деминерализованного углеродного материала создан действующий прототип емкостного накопителя энергии с характеристиками: удельная ёмкость 1100 мкФ, запасенная энергия 0.31 Дж, мощность 18 Вт, рабочее напряжение 24 В.

В рамках исследования разработана программа для ЭВМ, прошедшая государственную регистрацию в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатент). Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: RU 2024668244, дата регистрации: 06.08.2024, заявка № от 02.08.2024.

## **Методология и методы исследования**

В научно-квалификационной работе применяли безвакуумный электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов (Патент № 2700596 С1 РФ, МПК С01В 32/991, В22F 9/14. Устройство для получения порошка на основе карбида бора: № 2019111857: заявл. 19.04.2019: опубл. 18.09.2019 / Р. С. Мартынов, А. Я. Пак, Г. Я. Мамонтов) для переработки в поле его воздействия асфальтенов выделенных из нефтей разных месторождений и асфальтенсодержащих отходов. Для изучения состава, морфологии и структуры полученного продукта переработки – углеродного материала, применяли ряд физико-химических методов анализа:

– для идентификации кристаллических фаз, а также степени упорядоченности применяли рентгенофазовый анализ;

– для изучения структурных изменений молекулярного строения, наличия функциональных групп, а также элементный состав углеродного материала и исходных асфальтенов применяли ИК-Фурье спектроскопию, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный и элементный CHNS/O анализ;

– для изучения термического разложения и термической стойкости применяли термогравиметрический анализ;

– для изучения морфологии поверхности, локального элементного состава, а также определение размеров частиц углеродного материала применяли просвечивающую электронную микроскопию и метод лазерной дифракции;

– для изучения электрохимических характеристик углеродного материала и исходных асфальтенов применяли метод электронного парамагнитного резонанса.

## **Основные защищаемые положения**

1. Разработан подход к переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в высокотемпературном поле безвакуумного электродугового реактора открытого типа (100 А, 30 с), обеспечивающий получение водорода (>60 об.%) и углеродного материала графитоподобной структуры ( $a = 2.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.7 \text{ \AA}$ ; степень графитизации >78 масс.%). Время процесса сокращается в 40–60 раз относительно традиционного пиролиза (2–4 ч) без вакуумирования системы.

2. Показано, что при высокоскоростной переработке в поле плазмы (30 с, T более 1000 °С) гетероатомы (S, N) и металлы (V, Ni) не удаляются, а встраиваются в углеродную матрицу: содержание С возрастает на 15.9 масс. %, S и N снижаются ~ 2 раза, V и Ni возрастают ~ 2.5 раза, продукт содержит нанofазы (нанотрубки, нанолуковицы).

3. Углеродный материал, полученный при переработке технологического асфальта в высокотемпературном поле плазмы и прошедший деминерализацию, сохраняет графитоподобную структуру и парамагнитные свойства (R-тип,  $g = 2.0050$ , интенсивность 700 отн. ед.) и пригоден для применения в емкостных накопителях энергии (24 В; 1100 мкФ; 0.31 Дж; 0.96 Ом).

**Степень достоверности** исследования обеспечена использованием современных методов физико-химического анализа и повторяемостью экспериментов. В работе использовалось современное аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с использованием эталонных образцов.

**Личный вклад** автора заключается в сборе и анализе научных литературных источников, планировании и проведении экспериментов, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов исследований, апробации результатов исследования и подготовке научных статей, формировании основных выводов и положений.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты работы были апробированы в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: Международная (Всероссийской) научно-практическая конференция нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина «Нефтепромысловая химия»; Международная научно-технологическая конференция «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности»; Международная конференция «Химия нефти и газа»; Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ; Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения»; Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса»; Международная научная конференция «Технические и технологические системы»; Всероссийская (с международным участием) научно-практическая конференция «Безопасный Север – чистая Арктика»; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология»; Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов»; XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25); III Международная школьная конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения»; III Всероссийская с международным участием молодежная конференция «Бутаковские чтения»; XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024»; XXII

Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; Седьмой Международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица».

Экспериментальные данные апробированы в 10 научных изданиях, индексируемых в Web of Science, Scopus, RSCI, из которых 3 статьи уровня Q1, 2 статьи Q2 и 2 статьи Q4. Все издания входят в Белый перечень журналов и список ВАК. Алгоритм поиска оптимальных параметров переработки асфальтенов в высокотемпературном поле электродугового плазменного реактора был программно реализован и зарегистрирован. Получено Свидетельство RU 2024668244, 06.08.2024. Заявка от 02.08.2024.

# ГЛАВА 1. АСФАЛЬТЕНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Асфальтены: происхождение, состав и строение

Асфальтены представляют собой хрупкие и твердые вещества черно-коричневого цвета, имеющие высокую температуру кипения [13]. Они являются наиболее высокомолекулярными и полярными компонентами сырой нефти с наибольшей молекулярной массой. Оценить точную молекулярную массу молекул асфальтенов трудно, из-за склонности асфальтенов к самоассоциации, но в настоящий момент считается, что их молекулярный вес колеблется в диапазоне 500-2000 г/моль [14]. Их содержание может быть от следовых количеств в легкой нефти до 16-45 масс. % в высоковязких. Молекулярная структура асфальтенов отличается своей устойчивостью, вследствие чего в ней сохраняются черты реликтовых структур, отражающих исходный тип органического вещества и его геолого-геохимическую историю [15]. В сравнении с другими компонентами нефти, в меньшей степени на состав асфальтенов влияют процессы биодеградаци и миграции [16, 17].

Асфальтены не растворяются в *n*-алканах, петролейном эфире, этиловом спирте, этиловом эфире. Асфальтены растворяются в таких растворителях, как бензол, толуол, хлороформ, циклогексан и высокомолекулярные ароматические углеводороды [18].

Элементный состав асфальтенов: С (75-90 масс. %), Н (5-12 масс. %), N (0.1-5 масс. %), S (0.5-10 масс. %), О (0.5-8 масс. %) и следовое количество микроэлементов (Ni, V, Fe, Ca, Na). Гетероатомы содержатся во фрагментах макромолекул асфальтенов: N встречается в гетероароматических фрагментах пиридинного, пиррольного и порфиринового характера; S – в форме сульфидных, тиольных групп и в составе тиофеновых циклов; О – в виде гидроксильных (фенольных, спиртовых), карбоксильных, эфирных, карбонильных групп и фурановых колец.

Известный элементный состав асфальтенов может показать их потенциал в создании необходимых углеродных материалов. Высокое содержание углерода является ключевым преимуществом, предопределяя высокий выход углеродного материала при пиролизе. Соотношение Н/С <1.2 прямо указывает на высокую ароматичность, что способствует процессам конденсации и образованию конденсированного ароматического остова в конечном продукте. Гетероатомы в составе асфальтенов (N, S, O) традиционно рассматриваются как нежелательные примеси, осложняющие переработку. Однако при целенаправленном синтезе углеродных материалов они становятся инструментом для легирования углеродной матрицы, что позволяет придавать ей уникальные свойства:

1) Азот (0.1-5%) при пиролизе встраивается в углеродную решетку в виде пиридиновых, пиррольных и четвертичных N-форм. Это приводит к повышению электропроводности за счет введения избыточных электронов в  $\pi$ -систему графита, появлению основных поверхностных свойств и улучшению смачиваемости в водных электролитах, а также созданию каталитически активных центров (например, для реакций кислородной редукции в топливных элементах).

2) Сера (0.5-10%) может встраиваться в виде тиофеновых, сульфидных или сульфонных групп. Таким образом, легирование серы приводит к увеличению электронной плотности и улучшению электрохимических характеристик, создает кислотные центры на поверхности углеродного материала, что положительно влияет на катализ и сорбцию. Из-за большого ковалентного радиуса серы, при пиролизе асфальтенов с ее высоким содержанием происходит искривление графеновых слоев и появление мезопор.

3) Кислород (0.5-8%) присутствует в виде карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп. При пиролизе большая часть кислорода удаляется, но его известное содержание позволяет проанализировать заранее гидрофильность/гидрофобность поверхность продукта, а также создавать химически активные центры [4, 19].

Таким образом, гетероатомный состав асфальтенов следует рассматривать не как недостаток, а как возможность для одностадийного получения гетероатомных функциональных углеродных материалов, что значительно повышает их ценность и конкурентоспособность.

Асфальтены концентрируют в своей структуре до 90% металлов от их общего содержания в нефти, в основном в форме комплексов ванадия и никеля с порфириновыми лигандами. В каталитических процессах нефтепереработки эти металлы являются ядами: дезактивируют катализаторы и скапливаются на стенках оборудования в виде отложений, приводя к их поломке. Однако при пиролизе асфальтенов в цельном виде, металлопорфирины претерпевают трансформацию, выступая внутренним источником металлических наночастиц для создания углерод-металлических композитов. При нагреве в инертной атмосфере (450–800°C) органическая порфириновая макромолекула разрушается, а атомы металла, агломерируясь, восстанавливаются с образованием наноразмерных карбидов (VC, Ni<sub>3</sub>C) или металлических наночастиц (V<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>), которые равномерно диспергируются в формирующейся углеродной матрице. В свою очередь данные металлы проявляют положительный эффект находясь в углеродной матрице:

1. Повышается каталитическая активность углеродного материала;

2. Металлические и карбидные фазы, будучи проводниками, создают дополнительные пути для переноса заряда в углеродной матрице, снижая общее электрическое сопротивление материала, таким образом увеличивая электропроводность матрицы;

3. Никель известен своей способностью катализировать упорядочивание аморфного углерода в графитоподобные структуры при более низких температурах, повышая кристалличность конечного продукта [20].

Структура и состав молекул асфальтенов различны и зависят от месторождения нефти, так в структуру могут входить полициклические ароматические или нафтеноароматические ядра, включающие гетероатомы и боковые заместители разной длины, металлы [21]. На сегодняшний день считается, что асфальтены представляют собой сложную многокомпонентную смесь, при фракционировании которой можно выделить компоненты значительно различающиеся по физико-химическим характеристикам в том числе растворимости в низкокипящих алканах.

Основная гипотеза происхождения асфальтенов основана на сходстве элементного и группового состава, а также структуры нефтяных асфальтенов с асфальтенами битумоидов и керогеном. Нефтяные асфальтены представляют собой крупные растворимые фрагменты керогена, претерпевшие катагенетические превращения в процессе образования нефти [22, 23]. Сейчас приняты две модели строения асфальтенов – континент (Continental) и архипелаг (Archipelago) (Рис. 1.1), считается, что в сырой нефти присутствуют асфальтены обоих типов в различных соотношениях [24]. Выбор доминирующей модели в конкретном образце асфальтенов кардинальным образом влияет на их поведение при термической переработке и на структуру формирующегося углеродного материала.

Модель «Континент» представляет собой один крупный полиароматический кластер (4-10 конденсированных ароматических колец), окруженный алифатическими цепями (насыщенные углеводородные цепочки  $C_5-C_{20}$ ) и гетероатомами S, N и O, напоминая собой остров с протяженными полуостровами – отсюда и такое название. К свойствам такого рода молекул в основном относится высокая ароматичность (отношение C/N 1:1) и склонность к агрегации за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между ядрами.

Модель «Архипелаг» отличается от модели «Континент» поскольку представляет собой совокупность отдельно стоящих ароматических кластеров (2-3 кластера по 2-3 ароматических кольца каждый), соединенных между собой алифатическими или сернистыми (например –S-) мостиками, напоминая цепь островов [25].

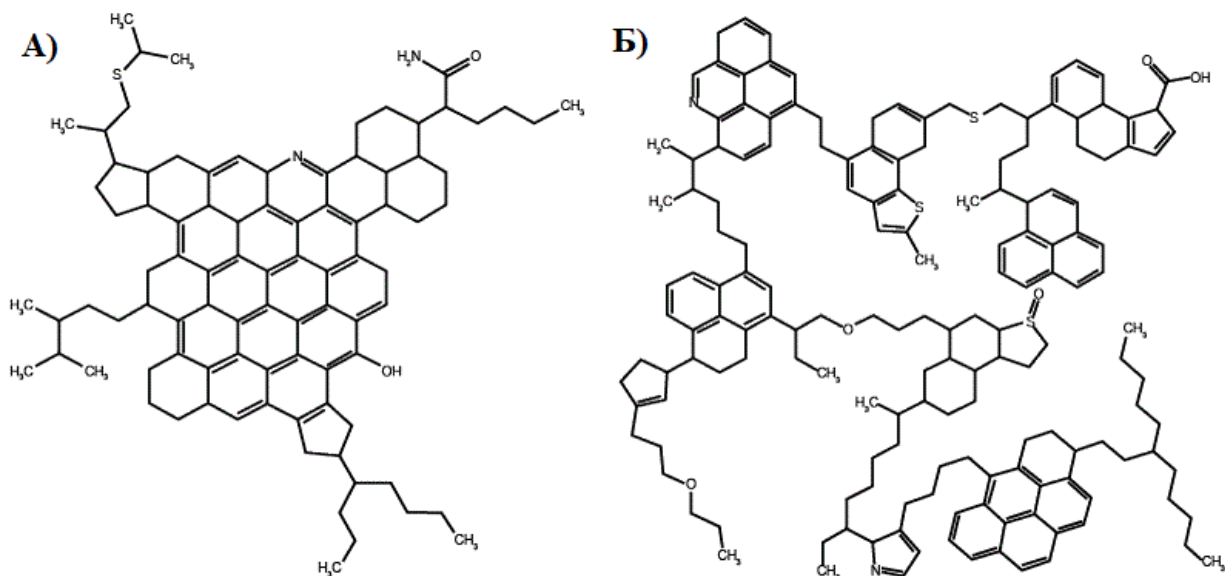


Рисунок 1.1 – Типы моделей молекул асфальтенов:

А - тип «континент»; Б - тип «архипелаг»

Молекулы типа «Континент» характеризуются жесткой структурой и высокой склонностью к агрегированию в упорядоченные стопкообразные (пачечные) наноструктуры путем стэкинг-взаимодействия ароматических ядер. Тогда как асфальтены типа «Архипелаг» обладают большей гибкостью и устойчивостью. Устойчивость «архипелага» объясняется наличием длинных алкильных заместителей, препятствующих сближению агрегатов и образованию флоккул благодаря силам отталкивания. Кроме того, молекулы данного типа свойственно изменение конфигурации, приводящее к отклонениям от планарности, что также ограничивает рост агрегатов и препятствует осаждению [21, 24, 26].

Структурная модель асфальтенов оказывает определяющее влияние на их поведение в процессах термической переработки и на свойства получаемого углеродного материала. Молекулы типа «Континент» характеризуются очень высокой склонностью к коксованию. Их плоские полиароматические системы легко образуют упорядоченные стопки уже на ранних стадиях термолиза при 300-400 °С за счет сильных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, выступая готовыми центрами кристаллизации кокса. В связи с этим их термическая стабильность в отношении коксообразования является низкой, хотя ароматический остров самой молекулы сохраняется, и они легко образуют термотропные жидкокристаллические мезофазы. В результате такие молекулы служат идеальными катализаторами для формирования упорядоченных, графитоподобных структур, способствуя получению анизотропного, плотного кокса с высокой степенью предварительной ориентации графеновых слоев. В свою очередь, молекулы типа «Архипелаг» демонстрируют умеренную склонность к коксованию. Алифатические

и сульфидные мостики, соединяющие ароматические кластеры, разрываются на первой стадии пиролиза, что приводит к фрагментации молекулы на меньшие, более летучие фрагменты, и тем самым замедляет процесс уплотнения. Это обеспечивает им относительно высокую стабильность против раннего коксообразования, хотя стабильность самих мостиковых связей (C-S, C-C) является низкой. Вследствие фрагментации и наличия остатков алифатических цепей, такие структуры склонны к образованию аморфного, изотропного кокса с развитой пористой структурой, где образующиеся дефекты препятствуют упорядоченной укладке слоев. Наиболее перспективным направлением использования асфальтенов типа «Архипелаг» является получение пористых углеродных материалов, таких как активированные угли и сорбенты.

Таким образом, благодаря анализу исходного сырья, зная исходный тип молекул асфальтенов, можно применить правильную методику переработки для получения углеродного материала с необходимыми параметрами.

Асфальтены обладают иерархической структурой молекул, которая определяет их физико-химические свойства и поведение в процессах переработки:

1) Молекулярный уровень – отдельные молекулы асфальтенов состоящие из полиароматических ядер (2–10 конденсированных кольца), алифатических цепей (C<sub>5</sub>–C<sub>25</sub>), гетероатомов (S, N, O) и металлопорфиринов (V, Ni). Модели строения «Континент» и «Архипелаг» относятся к данному уровню;

2) Наноагрегаты – образование стабильных ассоциатов из 3–6 молекулярных уровней асфальтенов размером 2–5 нм. Механизм агрегации  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими ядрами и/или водородные связи и полярные взаимодействия гетероатомов;

3) Кластеры – агрегация наноагрегатов в более крупные структуры 5–20 нм сферической или пластинчатой формы;

4) Макроструктуры (Flocules/Precipitates) – крупные ( $\geq 100$  нм) нерастворимые образования, возникающие при изменении состава растворителя и повышении температуры или давления.

Таким образом, иерархия асфальтенов представляет собой схему: Отдельные молекулы (1–2 нм) → наноагрегаты (2–5 нм) → кластеры (5–20 нм) → макроструктуры ( $\geq 100$  нм) [27, 28].

## 1.2 Превращение асфальтенов при термическом воздействии

Термическое разложение асфальтенов является сложным физико-химическим процессом, ведущего к образованию углеродного материала, в общем виде сочетающего

две реакции – разложение с выделением продуктов меньшей молекулярной массы и конденсацию, приводящую к увеличению ароматичности и впоследствии образованию высокомолекулярных продуктов уплотнения. Глубина и степень термической деструкции во многом определяется температурным режимом проведения процесса. В общем случае при увеличении силы термического воздействия происходит постепенное увеличение ароматичности и снижение количества боковых алкильных заместителей в молекулах асфальтенов [7,18-20]. Молекулярная масса молекул асфальтенов, получаемых в ходе термоллиза, увеличивается в сравнении с исходной, при проведении деструкции до 300 °С, что происходит в следствии реакции рекомбинации макрорадикалов, образующихся при разрыве связей в алифатических заместителях. При более высоких температурах деструкции молекулярная масса уменьшается [1, 29, 30].

Термическая деструкция асфальтенов включает в себе два типа процессов: первичные реакции деструкции (разрыв слабых связей) и вторичные процессы. До 250°С происходит удаление связанной воды и летучих фракций. В таблице 1.1 приведены все стадии термической деструкции асфальтенов. В процессе коксообразования происходит формирование и упорядоченность углеродного скелета, одним словом, идет образование углеродного материала.

Таблица 1.1 – Процессы термической деструкции асфальтенов

Стадия процесса		T, °С	Основные реакции	Продукты
Первичные реакции	1. Первичная деструкция	250-400	- Разрыв алифатических цепей и -S-мостиков - Деалкилирование ароматических ядер	- Легкие алканы (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> ) - H <sub>2</sub> S - Радикалы
	2. Активный крекинг	400-550	- Разрыв конденсированных ароматических структур - Деазотирование гетероциклов	- Арены (бензол, толуол) - NH <sub>3</sub> , HCN - Олефины
Вторичные процессы	3. Поликонденсация	550-700	- Рекомбинация радикалов - Дегидрополиконденсация	- Мезофаза - Полиароматические структуры
	4. Коксообразование	>700	- Формирование графитоподобных структур - Упорядочивание слоев	- Анизотропный кокс - Микропористый углерод

Поведение асфальтенов при пиролизе существенно зависит от их исходной молекулярной структуры. Крупные плоские полиароматические системы модели «континент» уже предварительно упорядочены в слои. При нагреве они легко образуют термотропные жидкокристаллические мезофазы, которые при дальнейшем

нагреве трансформируются в анизотропный, графитоподобный кокс с высокой степенью упорядоченности графеновых слоев. Процесс для них характеризуется быстрой поликонденсацией с минимальным фрагментированием ядра. Нагрев асфальтенов, строение которых по модели «архипелаг», приводит к первичному разрыву алифатических и сульфидных мостиков, фрагментируя молекулу на меньшие, более летучие ароматические кластеры. Это подавляет образование мезофазы и способствует формированию изотропного, аморфного кокса с развитой пористой структурой, образованной случайно упакованными фрагментами.

Процесс термической трансформации асфальтенов в углеродный материал можно разделить на несколько ключевых стадий, представленных в усовершенствованной схеме (Рис. 1.2). Каждая стадия вносит решающий вклад в формирование свойств конечного продукта.

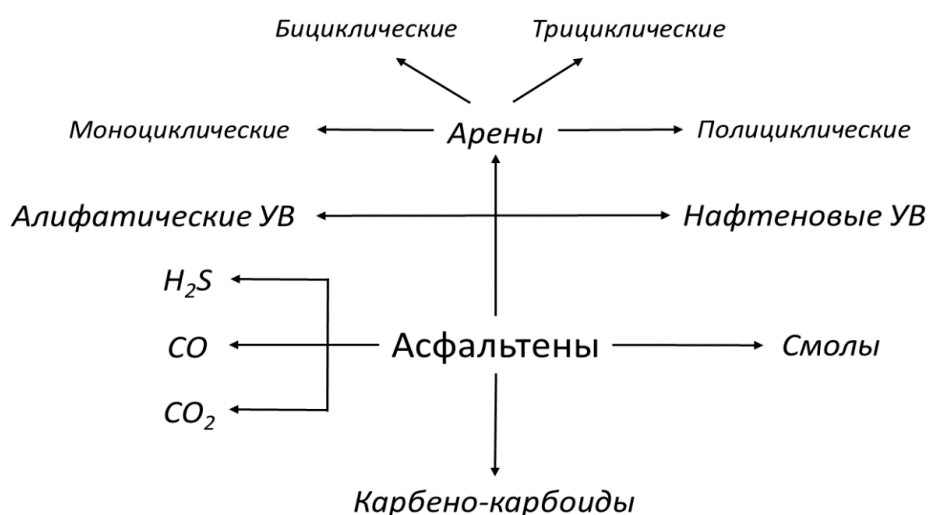


Рисунок 1.2 – Формализованная схема термических превращений асфальтенов в процессе термолиза с минимизацией вторичных реакций

Интервал температур от 100 до 350°C охватывает период начала деструкции асфальтенов, не затрагивающей основной углеродный скелет [30, 31]. Тогда как в диапазоне 350 – 550°C происходит наиболее полное разложение асфальтенов, приводящее к значительному уменьшению молекулярной массы молекул и образованию большого количества кокса [1, 29, 32].

В интервале температур 100 – 200 конверсия исходной молекулы асфальтенов происходит незначительно. На начальном этапе в ходе термического воздействия асфальтены теряют «алифатическую» часть, так, начиная уже с 100 °C может происходить разрыв наиболее слабых C–C связей боковых цепей и углеводородных мостиков, а также разрыв S–S и C–O–O–C связей, сопровождающееся выделением газообразных *n*-алканов, H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, а также образованием смол и масел. Деструкция связей C–O в простых эфирах

и аналогичных C–S начинается в интервале 160 – 200 °С. При увеличении температуры до 230 наблюдается наибольший выход масел, кроме того, начинается образование незначительного количества кокса [32, 33].

В ходе термического воздействия при 290 °С наблюдается доминирующее образование кокса, обусловленное интенсивными процессами конденсации образующихся макрорадикалов и формированием высокоуглеродистых нафтеноароматических структур, выступающих прекурсорами кокса. Данные структуры образуются посредством сшивания относительно короткими алкильными мостиками, что подтверждается значительным содержанием водорода и гетероатомов в их составе.

При температуре выше 350 °С начинается интенсивная деструкция асфальтенов с разрушением основного углеродного скелета по связи C–C в циклоалканах, а также деструкция более прочных связей углерод-гетероатом, образуя тем самым нестабильную жидкость [3]. При температурах, превышающих 500°С, реакции поликонденсации приобретают доминирующий характер по отношению к процессам деструкции, что обуславливает существенное увеличение выхода кокса. Интенсивное газовыделение на данном этапе служит индикатором активного протекания процессов молекулярной конденсации и уплотнения. Образующиеся в результате термолиза коксоподобные продукты характеризуются высококонденсированной структурой, представленной нафтеноароматическими системами, соединенными метиленовыми мостиковыми связями. Примечательно, что полученный коксоподобный материал сохраняет способность к генерации широкого спектра низкомолекулярных соединений, преимущественно ароматической природы, в ходе последующих стадий термического разложения. При повышении температуры более 750°С преобладает реакция деструкции конденсированных нафтеноароматических фрагментов, а также происходит деструкция по связям C–H, полученный кокс представляют собой укрупненные конденсированные ароматические системы с бедным алкильным обрамлением и короткими мостиками. Таким образом, в ходе термолиза образуется карбоиды (кокс) с минимальным содержанием H<sub>2</sub>.

При термической деструкции асфальтенов при температурах свыше 750°С происходят глубокие структурные преобразования, приводящие к практически полной трансформации исходного материала. Основные процессы:

- 1) Завершающая стадия дегидрогенизации, при которой остаточный водород полностью удаляется из структуры в виде газа (H/C <0.1) и происходит формирование полностью ароматизированных углеродных систем;

- 2) Структурная перестройка углеродной матрицы: происходит ориентация графеноподобных слоев (турбостратный углерод), уменьшение межслоевого расстояния

молекулы до 3.4-3.6 Å (близко к графиту) и происходит рост размеров кристаллитов ( $L_a \approx 3-5$  нм,  $L_c \approx 2-3$  нм);

3) Термическая стабилизация гетероатомов, при которой происходит полное удаление кислорода, сера формируется в молекуле в виде тиофеновых структур, а азот в пиридиновых/пиррольных формах;

4) Превращения металлосодержащих фрагментов молекулы в ходе чего происходит образование наноразмерных карбидов (VC, Ni<sub>3</sub>C), а часть продукта термической деструкции восстанавливается до металлических форм (V<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>);

5) Происходит формирование пористой структуры молекулы. Размер микропор может достигать 0.5–2 нм, а мезопоры колеблется в диапазоне 2–50 нм [34, 35].

Свойства конечного углеродного материала критически зависят не только от состава и строения исходных асфальтенов, но и от режимов термообработки, что позволяет гибко управлять процессом его синтеза. Рассмотрим основные критерии, влияющие на пиролиз асфальтенов:

#### 1. Скорость нагрева:

– Медленный нагрев или медленный пиролиз (°C/мин): позволяет протекать равновесным процессам уплотнения и перераспределения водорода. Способствует образованию упорядоченных структур и высокого выхода кокса. Идеален для получения графитизируемых коксов.

– Быстрый нагрев или быстрый пиролиз (°C/с, flash-пиролиз): создает высокий перегрев, благоприятствуя реакциям деструкции с образованием большого количества летучих. Приводит к формированию высокопористых, аморфных углей с развитой удельной поверхностью за счет "вспенивания" расплава.

#### 2. Среда, в которой происходит пиролиз:

– Инертная (N<sub>2</sub>, Ar): Стандартные условия карбонизации. Позволяют получить классический нефтяной кокс.

– Окислительная (воздух, O<sub>2</sub>): используется на низких температурах для предварительной стабилизации волокон или модификации поверхности, но приводит к частичному выгоранию углерода.

– Водяной пар (H<sub>2</sub>O): выступает мягким окислителем и активирующим агентом. При подаче на стадии 400 – 800 °C способствует развитию мезопористости и очистке поверхности углерода от смолистых отложений.

– Восстановительная (H<sub>2</sub>): подавляет коксообразование, способствует гидрогенолизу и увеличению выхода жидких продуктов. Неприменима для целенаправленного синтеза УМ.

### 3. Давление:

- Атмосферное давление: наиболее распространенный режим.
- Повышенное давление: подавляет испарение легких фракций и крекинг, способствуя реакциям уплотнения и ароматизации. Приводит к получению более плотного и менее пористого кокса с увеличенным выходом.

4. Применение катализаторов. Катализаторы являются мощным инструментом управления текстурой и структурой УМ:

– Катализаторы графитизации (Fe, Ni, Co, B): Внесение на стадии карбонизации (500-1000 °С) позволяет снизить температуру графитизации и получить более упорядоченный материал с повышенной электропроводностью.

– Катализаторы формирования пор (KOH, NaOH, ZnCl<sub>2</sub>): Используются в процессе химической активации. Интенсифицируют газовыделение за счет реакций с углеродом, создавая высокоразвитую удельную поверхность (до 3000 м<sup>2</sup>/г) и микропористую структуру.

– Катализаторы нанесения углеродных наноструктур: Нанесение солей Fe, Co на сырье с последующим пиролизом может привести к росту углеродных нанотрубок или нановолокон на поверхности коксовых частиц, создавая гибридный материал.

Таким образом, варьируя условия пиролиза (скорость нагрева, атмосферу, давление, катализаторы), можно усовершенствовать синтез необходимых углеродных материалов из асфальтенов — от высокоупорядоченного графитизируемого кокса для электродов до высокопористого активированного угля для сорбции и электрохимии.

## 1.3 Асфальтенсодержащие остатки

Асфальтенсодержащие остатки, также их зачастую называют отходами нефтяной промышленности, представляют собой сложные многокомпонентные системы, образующиеся на разных этапах добычи нефти – добыча, транспортировка, очистка и переработка. Основную часть их состава формируют асфальтены – высокомолекулярные компоненты нефти, в меньшем количестве присутствуют смолы и масла, а также механические примеси, вода и металлокомплексы. Молекулярная масса асфальтенов в асфальтенсодержащих остатках может варьироваться от 1000 до 100000 г/моль [36, 37].

Существует градация асфальтенсодержащих остатков по источнику их образования: нефтяные шламы амбарные (содержание асфальтенов 5-30 масс. %) и придонные (10-35 масс. %), источником образования выступают резервуарные парки и трубопроводный транспорт соответственно; кислые гудроны (15-40 масс. %) – сернокислотная очистка масел; отходы деасфальтизации (30-70 масс. %) – установки

пропановой деасфальтизации; асфальтобетонный скрап (3-12 масс. %) – вторичное сырье дорожного строительства. Также существует классификация по агрегатному состоянию: жидкие (нефтьшламы с влажностью >50%), пастообразные (влажность 30-50%) и твердые (высушенные остатки) [38].

### Природный асфальтит

Природные битумы — это твердые или густые полужидкие углеводородные соединения, растворяющиеся в органических растворителях, источником которого является нефть. Превращение нефтей в битумы происходит при их окислении на месте выхода нефтяных пластов на дневную поверхность, а процесс сопровождается потерей легких фракций и растворенного газа. Природный битум зачастую является полезным ископаемым органического происхождения с углеводородной основой. Природный битум образуется при естественной полимеризации и окислении углеводородов нефти под воздействием различных геологических и климатических факторов на протяжении длительного времени.

Выделяют несколько классов природных битумов: асфальты, асфальтены, мальты, кериты, озокериты, нафтоиды, нафтиды и прочие. Среди них по степени геохимической зрелости и содержанию асфальтеновых компонентов выделяют: мальты (густовязкие нефти, обогащенные кислородом и серой с плотностью около 1 г/см<sup>3</sup>), асфальты (плотность 1.07–1.09 г/см<sup>3</sup>), асфальтиты (твердые хрупкие битумы с плотностью более 1.2 г/см<sup>3</sup>), кериты (нефтяные угли, продукты высокого метаморфизма нефти).

Химический состав битумов: содержатся предельные углеводороды от C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> до C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, основная часть битума состоит из твердой части, смолы и масла. Твердая часть битума представляет собой высокомолекулярные углеводороды и их производные с молекулярной массой 1 000–5 000 г/моль, плотностью более 1 г/см<sup>3</sup>, объединенные общим названием «асфальтены», в которых содержатся карбены, растворимые только в CCl<sub>4</sub>, и карбоиды, не растворимые в маслах и летучих растворителях. Смолы представляют собой аморфные вещества темно-коричневого цвета с молекулярной массой 500–1 000 г/моль и плотностью около 1 г/см<sup>3</sup>, масляные фракции битумов состоят из различных углеводородов с молекулярной массой 100–500 г/моль и плотностью менее 1 г/см<sup>3</sup>.

В составе природного битума содержится значительная доля углерода, варьирующаяся в пределах 70–87 масс. %, а водород составляет 8–12 масс. %, сера в пределах от 0.5 до 7 масс. %, кислород от 0.2 до 12 масс. %, и около 2 масс. % содержание азота и других металлов, содержащихся в следовых количествах.

По своему строению битум представляет коллоидную систему, в которой диспергированы асфальтены, а дисперсионной средой являются смолы и масла.

Асфальтены битума, диспергированные в виде частиц размером 18–20 мкм, являются ядрами, каждое из которых окружено оболочкой убывающей плотности — от тяжелых смол к маслам.

Свойства битума как дисперсной системы определяются соотношением входящих в него составных частей — масел, смол и асфальтенов. Повышение содержания асфальтенов и смол влечет за собой возрастание твердости и устойчивости, температуры размягчения и хрупкости битума. Содержание асфальтенов в природном битуме является ключевым параметром, определяющим его реологические, механические и химические свойства. Асфальтены (объем составляет 10–40 масс. %) отвечают за твердость и тугоплавкость вещества.

Столь высокие концентрации металлов в природных битумах, с одной стороны, осложняют их переработку традиционными каталитическими методами, с другой — открывают возможности для получения металлоуглеродных нанокompозитов в ходе высокотемпературной обработки [39].

Помимо традиционного применения природного битума в дорожном строительстве и гидроизоляции, в последние годы возрастает интерес к его использованию в качестве сырья для синтеза функциональных углеродных материалов. Асфальтены входящие в состав битума являются богатым ресурсом для их трансформации в углерод. При этом отсутствует глубокое понимание влияния различных фракций битума и асфальтенов, а также присутствия переходных металлов на свойства получаемых материалов. Природный битум и асфальтены являются весьма перспективными сырьевыми материалами для углеродных материалов, детального исследования, связывающего физические и электрохимические свойства наноуглерода, полученного из различных фракций битума, не проводилось. Благодаря наличию переходных металлов в битуме его можно непосредственно использовать для синтеза оксид-металл-углеродных композитов [5].

Параллельно активно развивается направление синтеза активированных углей из асфальтенов природного битума. Исследование направлено на использование частиц асфальтенов, извлеченных из природного битума, для синтеза активированного угля. Частицы асфальтенов смешиваются с гидроксидом калия в качестве активирующего агента, предварительно нагреваются до 600 °С, а затем обрабатываются 15%-ной HF. В таком случае выход активированного угля составил около 92 масс. % от исходного сырья – асфальтенов выделенных из природного битума. Активированный уголь показал высокую адсорбционную способность и может быть переработан после реактивации с использованием микроволнового излучения [40].

Таким образом, природный битум следует рассматривать как уникальное полифункциональное природное полезное ископаемое, обладающее высоким потенциалом для направленного синтеза углеродных наноматериалов — нанопористых углей, графитоподобных структур, нанотрубок и металлоуглеродных композитов. Богатый гетероатомный состав (N, S, O), высокое содержание ванадиево-никелевых металлопорфиринов и предельно высокое содержание ароматических структур делают природный битум идеальным прекурсором для одностадийного синтеза функционального углеродного материала.

#### Технологический асфальт процесса сольвентной деасфальтизации

Технологический асфальт — является промышленным побочным продуктом широко используемого в нефтепереработке процесса сольвентной деасфальтизации (СДА). В отличие от природного асфальтита геологического происхождения, технологический асфальт формируется в рамках искусственного технологического процесса разделения тяжелых нефтяных остатков. Деасфальтизация пропаном — процесс удаления высокомолекулярных САВ из остаточных продуктов нефтепереработки, основанный на том, что пропан, как осадитель, коагулирует и увлекает за собой часть САВ, которые впоследствии выводятся из установки с битумом деасфальтизации. Таким образом, технологический асфальт представляет собой побочный продукт, концентрирующий в себе практически все нежелательные для дальнейшей каталитической переработки компоненты исходного гудрона.

Целевым продуктом процесса является деасфальтизат, а побочным — битум деасфальтизации (асфальтит). В процессе деасфальтизации одновременно протекают два процесса: коагуляция и осаждение САВ, выводимых с битумом деасфальтизации, и экстракция желательных углеводородов, выводимых в виде деасфальтизата. Процесс деасфальтизации растворителем представляет собой процесс разделения, который, в отличие от вакуумной дистилляции, происходит по молекулярному типу. Происходит выборочное растворение ценных компонентов в растворителе. Таким образом, они отделяются от остатка асфальтенов, который содержит в своем составе различные загрязнители. В технологическом отношении деасфальтизация является жидкофазным процессом, который осуществляется в колоннах деасфальтизации при избыточном давлении 3.7–4.4 МПа и в узком интервале температур: температура сырья при входе в колонну деасфальтизации — 130–170 °С, температура сверху колонны — 75–85 °С, температура внизу колонны — 50–65 °С [41].

Химический состав технологического асфальта определяется составом исходного гудрона и параметрами процесса СДА. В типичном технологическом асфальте

содержание асфальтенов варьирует в диапазоне 30–60 масс. %, смолы составляют 20–40 масс. %, оставшаяся часть приходится на тяжелые масляные фракции, не извлеченные растворителем. Принципиальная особенность технологического асфальта, отличающая его от нефтяных асфальтенов и природного асфальтита, состоит в том, что он представляет собой нефракционированную систему, содержащую асфальтены вместе с сорбированными смолами, тяжелыми ароматическими маслами и металлоорганическими соединениями в нативном, неразделенном виде. Именно данное обстоятельство позволяет рассматривать технологический асфальт как наиболее репрезентативный модельный объект для промышленных тяжелых нефтяных остатков. Возможные направления переработки продуктов процесса сольвентной деасфальтизации при разделении гудрона на две фракции (деасфальтизат, асфальт) рассматриваются в контексте трендов развития и роли процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки. При этом удаление асфальтенов из состава остатка на стадии сольвентной деасфальтизации дает возможность работы реактора второй ступени при очень высоких температурах и конверсиях до 85 масс. % также без заметного образования отложений.

Традиционно технологический асфальт находит ограниченное применение: на установке деасфальтизации в промышленных масштабах реализована технология получения неокисленных дорожных битумов, а также в качестве связующего в производстве угольных брикетов и получение пеков и кокса, однако это недостаточно освоенными направлениями. Таким образом, значительная часть технологического асфальта сжигается в качестве котельного топлива или используется в дорожном строительстве, что не отвечает принципам глубокой переработки и ресурсоэффективности.

Накопленные нефтешламы оказывают деструктивное воздействие на компоненты окружающей среды: загрязнение почв углеводородами приводит к угнетению микробиоценозов, нарушению структуры педосферы и фитотоксическому эффекту. Полициклические ароматические углеводороды в составе асфальтенов обладают канцерогенными и мутагенными свойствами [42]. По оценкам, только в России ежегодно образуется свыше 3 млн тонн нефтесодержащих отходов, значительная часть которых размещается в шламовых амбарах без надлежащей обработки [43]. Асфальтенсодержащие отходы являются потенциально ценным вторичным сырьем. Нефтяные шламы содержат 10–60% углеводородов, пригодных для извлечения и вторичного использования [38]. Кислые гудроны и остатки деасфальтизации характеризуются высокой теплотворной способностью (30–38 МДж/кг), что делает их перспективными компонентами топливных композиций [44]. Таким образом переработка данного вида сырья – асфальтенсодержащих

отходов является актуальной научно-технологической задачей, решающей проблемы экологического аспекта и ресурсопотребления.

В условиях снижения доказанных запасов традиционной нефти возрастает роль тяжелых нефтей и природных битумов как альтернативного источника углеводородного сырья. За последние десять лет мировые нефтяные резервы возросли на 320 млрд баррелей, что в значительной степени обусловлено вовлечением в хозяйственный оборот тяжелых нефтей и природных битумов, мировые запасы которых превышают 800 млрд т. К числу стран, обладающих наиболее значительными ресурсами тяжелого углеводородного сырья, относятся Канада и Венесуэла, где сосредоточено соответственно 280–415 и 100–320 млрд т. Россия по объему таких запасов занимает третье место; ее ресурсы оцениваются в 30–75 млрд т [45, 46]. Это позволяет рассматривать тяжелые нефти и природные битумы в качестве важного и перспективного сырья для процессов нефтепереработки, направленных на получение ценных углеводородных фракций.

#### **1.4 Методы переработки нефтяных отходов**

Тяжелые нефтяные остатки образуются в процессах перегонки нефти в виде отложений мазута ( $T_{\text{кип}} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и/или гудрона ( $T_{\text{кип}} < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Так же зачастую к отходам нефтяной промышленности относят смолообразные продукты, получающиеся в процессах очистки бензинов, керосинов, дизельных и масляных фракций нефти. Выход зависит от вида перерабатываемой нефти и технологии ее переработки.

Основная часть отходов нефтепереработки (свыше 80%) составляет тяжелые нефтяные остатки. Кроме того, часть добываемых природных материалов в процессе дальнейшей переработки превращается в производственные отходы. Переработка этих отходов и побочных продуктов позволяет напрямую сократить затраты на добычу первичного сырья, а также увеличить экспортные возможности (снизив зависимость от импорта) природных ресурсов. Современная нефтеперерабатывающая промышленность стремится к более глубокой переработке нефти, что связано с ограниченностью ее запасов и ужесточением экологических норм для нефтепродуктов. Для повышения выхода светлых фракций в схему нефтеперерабатывающих заводов включают вторичные процессы переработки тяжелых фракций — такие как термокрекинг, каталитический крекинг и гидрокрекинг. Тем не менее, остается нерешенной проблема утилизации наиболее тяжелых остатков (гудрона, тяжелых каталитических газойлей и др.), образующихся после первичной и вторичной переработки [47–49].

Традиционное использование тяжелых нефтяных остатков в качестве котельного топлива становится все менее востребованным из-за перехода энергетических установок

на газ. Еще один относительно крупный потребитель — битумное производство — работает сезонно, что также не позволяет полностью решить проблему. Таким образом, повышение эффективности переработки в светлые нефтепродукты и сырье для органического и нефтехимического синтеза остается важной задачей для стран-производителей и потребителей нефтепродуктов [50].

В зависимости от оснащенности нефтеперерабатывающих заводов вторичными процессами в качестве нефтяных отходов могут выступать:

1) Мазут – тяжелый остаток переработки нефти, который образуется после отгонки легких фракций (бензина, керосина, дизельного топлива) в процессе атмосферной перегонки.

2) Гудрон – образуется после отбора всех светлых и части масляных фракций нефти в процессе вакуумной дистилляции мазута.

3) Газойль – промежуточная фракция переработки нефти, получаемая в процессе дистилляции между легкими дистиллятами (бензин, керосин) и тяжелыми остатками (мазут, гудрон) [51].

4) Асфальт – тяжелый остаточный продукт переработки нефти, состоящий преимущественно из высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов.

5) Смолы и асфальтены представляют собой наиболее тяжелую и проблематичную фракцию нефтяных остатков. Это высокомолекулярные гетероциклические соединения с высоким содержанием углерода и гетероатомных мостиков (N, S, O) [52].

Тяжелые нефтяные остатки концентрируют в своем составе до 90% гетероатомных соединений нефти, а также сложноорганизованные гибридные углеводородные структуры. Согласно современной классификации, тяжелые нефтяные остатки подразделяются на три основных фракционных компонента: масляные фракции, смолистые вещества и асфальтеновые компоненты.

Асфальтены представляют собой наиболее сложный по составу класс высокомолекулярных нефтяных компонентов с преобладанием неуглеводородных структур. Согласно современным представлениям, их образование происходит в результате процессов конденсации циклических соединений с формированием плоских пространственных структур [53–55].

По мнению Сергиенко и др., основными реакциями, ведущими к образованию асфальтенов (в условиях перегонки нефти) [56, 57], являются реакции фрагментации многоблочных молекул. Сущность этих реакций состоит в гемолитическом разрыве мостиковых связей C-S, C-O, C-C между структурными единицами, сопровождающиеся

развитием обычных для цепных свободно-радикальных процессов реакций перераспределения водорода, диспропорционирования и рекомбинации радикалов. При этом, продукты, содержащиеся в молекулах преимущественно моно-, би-, и трициклоароматические ядра и развитые насыщенные фрагменты, образуют мальтеновую фракцию остатка (высококипящие компоненты нефтяных остатков, растворимые в низкокипящих предельных углеводородах), а продукты, содержащиеся в молекулах достаточно слабо экранированные полиареновые ядра, в основном трициклические и более крупные, организуются в слоистые частицы.

Физико-химические характеристики нефтяных отходов определяют их поведение при переработке и влияют на выбор технологических процессов. В зависимости от вида отходов могут варьироваться показатели физико-химических свойств. В основном к ним относятся: плотность ( $\text{г/см}^3$ ) – выше 0.9; вязкость (при 50–100 °С, сПз или  $\text{мм}^2/\text{с}$ ) –  $10^3$ - $10^6$  мПа•с; температура застывания (°С) – показывает, при какой температуре остаток теряет текучесть (важно для транспортировки) – 25-45 °С; температура вспышки (°С) – выше 200 °С; теплота сгорания – 38-42 МДж/кг; коксуемость – содержание кокса после пиролиза (10–30% у гудронов) [58, 59].

Термическая стабильность тяжелых нефтяных отходов – их способность сопротивляться химическим изменениям (крекингу, коксованию, осадкообразованию) при высоких температурах. На термическую стабильность влияют ряд факторов:

1) Химический состав:

- чем выше содержание асфальтенов и смол, тем ниже стабильность, так как они склонны к полимеризации и коксованию;
- высокоароматизированные фракции более стабильны, чем парафиновые или нафтенновые, но при сильном нагреве также разлагаются;
- повышенное содержание S, N, Ni и V ускоряет деструктивные процессы и образование кокса.

2) Условия переработки:

- при нагреве выше 350–400 °С начинается термический крекинг;
- высокое давление (в гидропроцессах) улучшает стабильность за счет подавления крекинга;
- длительный нагрев снижает стабильность.

3) Кислородсодержащие соединения ускоряют окисление и осадкообразование, а также катализаторы (например, в гидрокрекинге) повышают стабильность за счет гидрогенизации [58, 60].

Термическую стабильность можно повышать за счет: гидрообработки, добавление стабилизаторов (доноров водорода, ингибиторов коксования), оптимизация режимов переработки (снижение температуры и времени контакта), разбавление легкими фракциями – снижает вязкость и замедляет осадкообразование.

Нефтяные отходы имеет высокую вязкость, плотность и повышенную коксуюемость, за счет высокого содержания смолисто-асфальтовых веществ (САВ), что сильно сказывается на себестоимости их добычи, транспортировки и переработки [61, 62]. Присутствие в составе нефтяных отходов значительных количеств САВ и связанных с ними металлов приводит к ухудшению транспортных свойств, снижению атомного соотношения Н/С, снижению стабильности, увеличению коксуюемости, склонности к образованию твердых отложений и дезактивации катализаторов, коррозии оборудования и увеличению количества вредных выбросов [63]. Одним из перспективных и на сегодняшний день основных способов отделения САВ от сырой нефти является сольватная деасфальтизация.

*Технология сольватной деасфальтизации (СДА)* основана на выделении асфальтенов путем их осаждения легкими парафинами (*n*-гексан, *n*-пентан и др.), в результате чего образуются два продукта: деасфальтизат – очищенная нефть, идущая на дальнейшую переработку и остаток – асфальт [64]. Среди множества существующих методов (осаждение *n*-алканами, ультрафильтрация, хроматография) сольватная деасфальтизация зарекомендовала себя в качестве ведущей и наиболее воспроизводимой технологии, позволяющей не только эффективно выделять асфальтены, но и проводить их фракционирование по молекулярной массе и полярности. В основе метода лежит явление селективной сольватации – способности растворителя избирательно растворять одни компоненты системы, оставляя другие в нерастворенном состоянии. Классическим растворителем для СДА является сжиженный пропан ( $C_3H_8$ ), однако на практике применяют и другие легкие *n*-алканы ( $C_4-C_7$ ), а также их смеси, либо бинарные системы «*n*-алкан-арен» (например, *n*-пентан/толуол). Основным ключевым параметром растворителя является его плотность и растворяющая способность, а также критическая температура и давление. Использование сжиженных газов (пропана, бутана) позволяет проводить процесс СДА при относительно низких температурах (40–100 °С), что минимизирует термическую деструкцию компонентов сырья.

Механизм разделения заключается в том, что при введении селективного растворителя в сырую нефть происходит нарушение коллоидной дисперсной системы. Ненасыщенные ароматические масла (мальтены) и часть смол переходят в раствор, в то время как асфальтены, за счет наибольшей молекулярной массы, полициклической и

содержанием гетероатомов, агрегируют и выпадают в виде плотной фазы (деасфальтизата или асфальта). Процесс описывается трехкомпонентной псевдофазовой диаграммой, где вершинами являются: деасфальтизированное масло, асфальтены, растворитель.

При добавлении растворителя к сырью состав системы перемещается от вершины «Асфальтены» вглубь диаграммы. При достижении бинарной кривой система расслаивается на две жидкие фазы: легкая фаза (раствор деасфальтизированного масла в избытке растворителя) и тяжелая фаза (концентрированный раствор асфальтенов и смол с небольшим количеством растворителя).

Преимущества СДА перед другими методами выделения асфальтенов из сырой нефти и ТНО:

1. По сравнению с осаждением н-пентаном в лабораторных условиях, промышленная СДА позволяет получать асфальтены с меньшим содержанием сорбированных смол и масел благодаря многостадийному противоточному экстракционному контакту.

2. Вариация параметров процесса (температура, тип растворителя, кратность растворителя) позволяет получать несколько субфракций асфальтенов, различающихся по молекулярной массе, Н/С и гетероатомности. Это является ключевым преимуществом для научных исследований структуры и реакционной способности асфальтенов.

3. Процесс легко масштабируется от лабораторных экстракторов до промышленных установок производительностью в миллионы тонн в год, что обеспечивает доступ к большим количествам материала для исследований.

4. Процесс протекает в мягких температурных условиях, что предотвращает термический крекинг и химическую трансформацию молекул асфальтенов.

Таким образом, технология СДА представляет собой не просто промышленный процесс переработки тяжелых остатков, но и ведущий высокоэффективный метод выделения и фракционирования асфальтенов [58, 65].

Задача утилизации нефтяных отходов имеет несколько решений:

1) Снижение экологической нагрузки: минимизация токсичных выбросов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ , тяжелые металлы); предотвращение накопления отходов (шламов, кокса).

2) Экономическая эффективность: превращение низкокачественных остатков в товарные продукты (топливо, сырье для нефтехимии); снижение затрат на хранение и транспортировку.

3) Энергоэффективность: использование тепловой энергии от переработки тяжелых нефтяных отходов, а также интеграция в существующие технологические цепочки НПЗ.

Переработка нефтяных отходов является ключевым направлением для углубления переработки нефти и повышения рентабельности нефтеперерабатывающих заводов. Существует широкий спектр технологических подходов к конверсии тяжелых нефтяных отходов, каждый из которых сталкивается с фундаментальной проблемой, обусловленной наличием в их составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов – асфальтенов.

Термические и гидрогенизационные процессы, такие как гидрокрекинг и совместная гидрогенизация [66] асфальтенов как нефтяных отходов с каменноугольной смолой, направлены на глубокое разрушение сложных молекул в светлые дистилляты [67, 68]. Несмотря на свою эффективность, эти процессы в значительной степени подвержены дезактивации катализаторов вследствие коксования и осаждения металлосодержащих асфальтенов на их поверхности. Это приводит к снижению конверсии, росту давления в системе и необходимости частой регенерации или замены дорогостоящих катализаторов.

Каталитические методы, включая использование модифицированных алюмосиликатов, цеолитов и слоистых силикатов, разрабатываются для повышения селективности и обеспечения доступа крупных молекул асфальтенов к активным центрам. Однако даже эти усовершенствованные системы не свободны от риска блокировки пор и дезактивации из-за необратимого осаждения и последующего коксования асфальтеновых структур [69].

Перспективные физико-химические методы, такие как конверсия в средах сверхкритической воды или гидротермально-каталитические системы, используют уникальные свойства растворителя для интенсификации процессов деструкции. Вода в сверхкритическом состоянии выступает как реакционная среда, способствующая подавлению коксообразования. Тем не менее, как показывают исследования, при гидротермальной переработке существует узкий оптимум параметров (температура, давление, соотношение вода/нефть). Его нарушение, особенно в сторону повышения температуры, неизбежно приводит к термической конденсации и полимеризации асфальтенов с интенсивным образованием карбено-карбоидов и кокса [70, 71].

Нетрадиционные методы, включая волновые (акустические, электромагнитные) и радиационные воздействия (бета-излучение), исследуются для модификации структуры ТНО. Ионизирующее излучение, в частности, индуцирует радиолит и генерацию свободных радикалов, что может приводить как к деструкции, так и к неконтролируемой полимеризации асфальтенов [72, 73].

Несмотря на разнообразие технологических решений утилизации и переработки ТНО, проблема термодинамической неустойчивости асфальтенов и их склонности к

осаждению, агрегации и коксованию остается сквозным и лимитирующим фактором для большинства процессов. Это не только снижает эффективность и экономичность технологий, но и приводит к образованию низкокачественных твердых остатков или отложений. Данное обстоятельство со всей очевидностью подчеркивает острую необходимость поиска путей не просто подавления негативных свойств асфальтенов, а их целенаправленной утилизации и трансформации в ценные продукты. Разработка методов селективного выделения, модификации и использования асфальтенов в качестве сырья для получения углеродных материалов, сорбентов или модификаторов битумов представляет собой стратегическое направление для замыкания технологического цикла и перехода к безотходной переработке тяжелого нефтяного сырья.

### **1.5 Углеродные материалы получаемые из асфальтенов и асфальтеносодержащих остатков**

Традиционно САВ используют в качестве горюче-смазочных материалов, в производстве дорожного битума, что, в целом, не отражает всего потенциала их ресурсов. Переработка САВ является актуальной задачей по причине их уникальной структуры, которая представлена поликонденсированными нафтеноароматическими системами с включением гетероатомов, способными под действием высокоэнергетического воздействия преобразовываться в полезные углеродные материалы (УМ): технический углерод, графен, фуллерен, а также наноразмерные материалы (нанотрубки, нанолуковицы, полиэдрический графит) [6, 7, 74].

Благодаря уникальным свойствам углерода, углеродные соединения являются важными строительными блоками всех органических материи, включая растения, животных и человека. Следует отметить, что механическая прочность между атомами в С–С считается самой прочной связью из всех известных в природе. Это позволяет создавать натуральные и синтетические материалы на основе углерода с удивительными механическими и электрическими свойствами [75].

Углеродный материал представляет собой молекулярную структуру, состоящую преимущественно из атомов углерода, организованных в различные структуры с разными типами химических связей и морфологией. Аллотропия углерода — это способность атомов углерода образовывать различные структурные формы за счет разного типа гибридизации орбиталей ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ). Эти модификации кардинально отличаются по свойствам, несмотря на одинаковый химический состав. Существует несколько аллотропных модификаций углерода:

Классификация УМ по степени упорядоченности структуры:

1) Кристаллические УМ – четкая упорядоченность молекулы (алмаз, графит, графен, нанотрубки);

2) Аморфные УМ – нет четко выстроенной упорядоченности молекул (гибридизация  $sp^3$  и  $sp^2$ ) (сажа, стеклоуглерод, активированный уголь, технический углерод):

– Активированный уголь – высокопористая, неупорядоченная форма УМ, имеющая высокую адсорбционную способность и удельную поверхность до 3000 м<sup>2</sup>/г;

– Стеклоуглерод – плотный, непористый, графитоподобный кластер, обладающий высокой термической стойкостью, инертностью.

В таблице 1.2 представлена классификация УМ по анализу аллотропных модификаций углерода, получаемых при переработке асфальтенов [76–78].

Таблица 1.2 – Физико-химическая классификация УМ преимущественно получаемых при переработке асфальтенов

Форма	Гибри дизац ия	Тип структу ры	Твердос ть по шкале Мооса	Электропро водность	Теплопрово дность (Вт/(м·К))	Хим. устойчиво сть	Плотнос ть (г/см <sup>3</sup> )	Оптичesk ие св-ва	Типичные применения
Графит	$sp^2$	2D- слоистая	1–2 (0.5 ГПа)	Проводник (в слоях)	300 (вдоль слоев), 6 (в межслоев.)	Окисл. при 400–600°C	2.09– 2.23	Непрозрач ный, серый	Электроды, смазки
Графен	$sp^2$	2D- моносло й	~10 (130 ГПа)	Сверхпровод ящий	3000–5000	Окисляется при 300– 400°C	~2.2	Прозрачны й (97.7%)	Гибкая электроника, композиты
Углерод ные нанотру бки	$sp^2$	1D- цилинд ры	9 (10– 150 ГПа)	Металлическ ие/полупров одниковые	3000–6000	Устойчивы до 600°C в воздухе	1.3–1.4	Полупрозрач ные	Нанозлектрон ика, армирование
Активи рованн ый уголь	$sp^2/sp^3$	Аморфн ая пористая	<1	Проводник	0.1–0.5	Окисляется при 200– 300°C	0.2–0.6	Непрозрач ный, черный	Адсорбенты, фильтры

УМ в зависимости от типа гибридизации атомов углерода и их структурной организации могут быть проводниками и диэлектриками.

Механизмы электропроводности УМ в проводящей  $sp^2$ -форме представляет собой делокализованные  $\pi$ -электроны в плоскостях  $sp^2$ -гибридизированных атомов, образующих зону проводимости. Например, в графите электроны свободно движутся вдоль слоев, а между слоями проводимость на 3 порядка ниже. Тогда как в графене и металлических нанотрубках наблюдается баллистическая проводимость (минимальное рассеяние электронов). Механизм диэлектриков в  $sp^3$ -форме заключается в том, что все 4 валентных электрона участвуют в прочных  $\sigma$ -связях, а зона проводимости пуста. Широкая запрещенная зона (5.5 эВ для алмаза) исключает проводимость при комнатной

температуре. Проводимость возможна только при высоких температурах ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) или при легировании бором/азотом. Проводимость в аморфной форме заключается в соотношениях  $sp^2/sp^3$ -фаз: если преобладают  $sp^2$ -кластеры  $\rightarrow$  слабая проводимость, если присутствуют непрерывные  $sp^2$ -путей  $\rightarrow$  проводимость улучшается [79, 80].

Проводимость увеличивается в ряду  $sp^2 > sp > sp^3$ . Добавление в состав примесей приводит к увеличению проводимости, тогда как дефекты в изменении строения ее снижают. Основным влияющим фактором на проводимость является температура: у металлических УМ проводимость с ростом температуры падает, а у полупроводников УМ, наоборот, растет [81].

Удельное сопротивление ( $\text{Ом}^*\text{см}$ ) растет в ряду: графен (полуметалл  $10^{-6}$ )  $>$  металлические нанотрубки (металл  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ )  $>$  графит (анизотропный проводник  $10^{-4}$  в слоях)  $>$  активированный уголь (полупроводник  $10^{-2}$ – $10^2$ )  $>$  графит (анизотропный проводник 1 в межслоевом пространстве)  $>$  алмаз (диэлектрик  $10^{16}$ ) [82–84].

Углеродный материал получают для широкого спектра применений благодаря их уникальным свойствам: высокой механической прочности, электропроводности, химической стойкости и способности к модификации. УМ синтезируются различными способами, которые определяют их структуру, свойства и области применения.

### *Пиролиз*

Суть метода заключается в термическом разложении органических соединений без доступа кислорода (при температурах  $300$ – $1500^{\circ}\text{C}$ ), приводящему к образованию УМ. Процесс позволяет утилизировать асфальтены и получать ценные углеродные продукты.

Процесс пиролиза начинается в температурном интервале  $250$ – $500^{\circ}\text{C}$ , при котором происходит испарение легких фракций (удаление воды и летучих углеводородов). Далее идет процесс крекинга при  $500$ – $800^{\circ}\text{C}$ , в процессе которого происходит разрыв  $\text{C-C}$  и  $\text{C-N}$  взаимодействий, а также образование и выделением газовой ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) и жидкой фракций, которые в процессе крекинга можно отводить. При температуре  $800$ – $1200^{\circ}\text{C}$  происходит формирование твердого углеродного остатка (кокса) за счет ароматизации и поликонденсации. При повышении температуры более  $2500^{\circ}\text{C}$  начинается процесс графитизации. Преимущества пиролиза заключаются в том, что данный метод позволяет утилизировать опасные отходы с низкой себестоимостью сырья, а так же есть возможность получение продукта с заданными свойствами [85].

### *Графитизация*

Процесс термической переработки асфальтенов при высоких температурах (обычно  $2500$ – $3000^{\circ}\text{C}$ ) с целью преобразования неупорядоченной углеродной структуры в упорядоченную графитоподобную – графитизация. Данным методом можно получать:

синтетический графит из нефтяного кокса, углеродные волокна из полиакрилонитрила, высокопористый УМ из древесного угля.

Процесс графитизации начинается с этапа удаления летучих компонентов и формирования аморфного углерода при 1000 °С (карбонизация), далее начинается первая стадия графитизации (1500–2000°С), при которой происходит упорядочивание слоев. Высокотемпературная или вторая стадия графитизации (2500–3000°С) обусловлена ростом кристаллов графита и уменьшению межслоевого пространства до 0.40 нм [86]. Преимуществом графитизации является получение материала с уникальной анизотропией свойств, а также возможность контроля степени графитизации.

#### *Химическая и физическая активация*

Активация УМ заключается в создании пористой структуры с высокой удельной поверхностью (до 3000 м<sup>2</sup>/г). Применяется для получения активированных углей, катализаторов и сорбентов. Различают химическую и физическую активацию.

1) Химическая активация заключается в обработке угольного сырья химическими агентами с дальнейшим нагревом, тем самым активатор реагирует с углеродом, образуя поры и удаляя примеси. В роле активаторов могут выступать КОН, Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>: а)  $6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$  условия - 700–900°С, N<sub>2</sub> образуется углерод с микропорами; б) дегидратация и окисление Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> при 400–600°С образуется мезопористый угли; в) удаление воды и разрыхление структуры ZnCl<sub>2</sub> при 500–800°С, образуются адсорбенты для газов.

Основным преимуществом данного метода получения УМ заключается в высокой пористости продукта, а также контроль размера пор [78, 87].

2) Физическая активация заключается в обработке УМ окислительными газами (СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О) при высокой температуре, при котором происходит селективное выжигание атомов углерода:

а)  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  (800–1000°С) образуя микропоры;

б)  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  (700–900°С) образуя микро- и мезопоры;

Преимуществом является экологичность и простота процесса [88].

#### *Гидротермальный метод*

Метод получения УМ в водной среде при повышенных температурах (150–350°С) и давлениях (до 20 МПа) [89]. Основные стадии процесса:

1) Подготовка раствора – углеводородное сырье растворяют в воде;

2) Нагрев в закрытом герметичном автоклаве при 180–250°С;

3) Карбонизация – дегидратация и конденсация органических молекул с образованием углеродных структур.

При повышении температуры в реакционной смеси, повышается степень карбонизации. Длительность процесса (от 6 до 24 ч) приводит к увеличению кристаллизации. Кислотная среда приводит к образованию мезопор, а добавление катализаторов (KOH, ZnCl<sub>2</sub>) к увеличению пористости [87, 90].

#### *Каталитический метод*

Каталитические методы синтеза углеродных материалов позволяют контролируемо получать графен, углеродные нанотрубки, нановолокна и другие структуры с заданными свойствами. Эти методы основаны на использовании металлических катализаторов, ускоряющих разложение углеродсодержащих газов или жидкостей. Существует ряд основных каталитических методов:

1) Каталитическое химическое осаждение из газовой фазы – разложение углеродсодержащих газов на поверхности металлических катализаторов (Fe, Co, Ni) при 500–1000°C;

2) Каталитическая графитизация – ускорение преобразования аморфного углерода при 800–1200°C с помощью катализаторов (Fe, B, Ni) [91];

3) Каталитический пиролиз полимером – разложение полимеров при 700–900°C в присутствии катализаторов. Метод применяется в основном для производства углеродных волокон [92].

Изучив все методы получения УМ, можно подвести итог и привести сравнительный анализ, результаты представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнительная характеристика методов получения УМ

Метод	Температура	Давление	Основные продукты	Преимущества	Недостатки
<b>Пиролиз</b>	500–1200°C	Атм. / Вакуум	Углеродные волокна, сажи	Низкая стоимость, масштабируемость	Низкая чистота, требуется постобработка
<b>Графитизация</b>	2500–3000°C	Атм. / Инертная	Графен, углеродные волокна, сажа	Высокая кристалличность, хорошая электропроводность	Высокие энергозатраты, ограниченные субстраты
<b>Химическая активация</b>	400–900°C	Атм.	Активированный уголь	Высокая пористость, большая удельная поверхность	Использование агрессивных химикатов (KOH, H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )
<b>Физическая активация</b>	800–1000°C	Атм. / Окислитель	Активированный уголь	Экологичность (используется CO <sub>2</sub> или пар)	Менее контролируемая пористость
<b>Гидротермальные методы</b>	150–300°C	Высокое (автоклав)	Углеродные точки, графен	Низкая температура, экологичность	Длительное время синтеза, низкая кристалличность
<b>Каталитические методы</b>	500–900°C	Низкое / Атм.	Графен	Контроль структуры, высокая скорость роста	Требуются катализаторы (Fe, Ni, Co)

Углеродные материалы находят широкое применение в различных отраслях благодаря уникальным свойствам, таким как высокая прочность, электропроводность, термостойкость, химическая инертность и биосовместимость.

Асфальтены могут быть использованы при формировании полезных углеродных материалов для электронной промышленности на основе графена, синтезированного из асфальтенов с различными добавками, улучшающими емкость [6, 7, 74]. Оксид графена взаимодействует с асфальтенами ( $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие, адсорбция), дестабилизируя водонефтяные эмульсии [93–95]. Соответственно, в будущем могут быть разработаны деэмульгаторы и композиции для повышения коэффициента извлечения пласта при добыче нефти. В работе [96] авторы указывают на возможность получения сшитых нанопористых УМ на основе асфальтенов, которые можно использовать в адсорбционных и каталитических процессах, а в работе [97] предложено использовать асфальтены в качестве сырья для получения активированного пористого угля и дозированных азотом графеноподобных нанолитов со взаимосвязанной иерархической пористой структурой. Эти материалы могут быть использованы в процессах адсорбции и катализа. Кроме того, высокопористые УМ, полученные на основе нефтяных асфальтенов, могут успешно применяться в области очистки воды от фармацевтических препаратов [98]. С другой стороны, исследования по получению полезных материалов из высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти (асфальтены и смолы) немногочисленны [99] или почти отсутствуют в случае нефтяных смол.

Применение технического углерода, наноразмерных УМ, графена очень разнообразно: в строительстве, медицине, в радиоэлектронике, в судостроении и аппаратостроении, для производства пластмассы и многое другое.

На сегодняшний день электронная промышленность стремительно развивается в области внедрения новых функциональных материалов на основе углерода. Работа [100] показывает применение графена в литий-ионных и пост-литиевых батареях. Авторы показали, что графен-кобальтовые композиты увеличивают емкость на 30% за счет высокой проводимости. В работе [101] представлено производство электропроводящей сетки из нанотрубок, технического углерода и графена. Композиты, состоящие из проводящего наполнителя и полимерной матрицы, применяются для решения многих практических задач. Их используют при изготовлении гибких датчиков, нагревательных элементов, покрытий для экранирования электромагнитного излучения. В качестве проводящих наполнителей в современной науке более перспективными являются материалы углеродного происхождения – углеродная сажа, углеродные нанотрубки и графен [102, 103]. В аппаратостроении углеродсодержащие структуры так же нашли

широкое применение в качестве легкого электропроводимого материала. Метеорологические факторы зачастую негативно влияют на безопасность полета беспилотного летательного аппарата. Накопление зарядов статического электричества на поверхности корпуса способно вызывать перебои в работе радиоэлектронного оборудования, а также повышать вероятность попадания молнии. Одним из возможных вариантов предотвращения электризации поверхности летательного аппарата является использование в конструкции легких полимерных композиционных материалов с антистатическими (электропроводящими) свойствами [104]. Для получения таких материалов зачастую используют технический углерод, углеродсодержащие наноматериалы и др. [105].

В нанoeлектронике при уменьшении размеров элементов интегральных схем становятся все более актуальными поиски альтернатив традиционным пленочным конденсаторам. Существует несколько типов конденсаторов сверхвысокой плотности емкости накопителей энергии. Они появились относительно недавно и принцип их действия существенно отличается от принципа действия конденсаторов традиционных конструкций. Благодаря уникальной способности хранения энергии суперконденсаторы можно использовать в различных устройствах, таких как электроприводы, электромобили, твердотельные накопители, светодиодные фонари и т.д. [106]. Особенности заполнения электронных оболочек, особых физических свойств атома углерода и легкость УМ, привели к тому, что углеродные нанoформы заняли одно из лидирующих мест среди перспективных наноматериалов в области электроники [107, 108].

### **1.6 Плазменные технологии переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих остатков**

Плазменная технология переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих остатков в контексте данной работы представляет собой совокупность методов высокотемпературного термического воздействия на обрабатываемое вещество, реализуемого посредством передачи тепловой энергии от плазмы дугового разряда постоянного тока к молекулам окружающей воздушной среды, с последующим разогревом образца преимущественно за счет конвективного и радиационного теплообмена. При этом определяющим механизмом деструкции углеводородного сырья является не прямое химическое взаимодействие электронов с молекулами образца, а высокотемпературный термолит, инициируемый интенсивным тепловым потоком от разрядной зоны.

Для плазмохимических процессов в условиях дугового разряда при атмосферном давлении можно выделить несколько последовательных этапов:

- энергия внешнего источника передается электронному газу, ускоряя электроны в межэлектродном пространстве;

- в ходе неупругих столкновений ускоренных электронов с молекулами воздушной среды ( $N_2$ ,  $O_2$ ) происходит передача энергии молекулам: возбуждение внутренних степеней свободы (колебательных и вращательных), диссоциация и ионизация. При этом через электронно-ударную диссоциацию, возбуждение и ионизацию молекул газа энергетические электроны передают свою энергию молекулам газа при неупругих столкновениях, образуя возбужденные частицы, свободные радикалы, ионы и дополнительные электроны;

- ключевая роль в нагреве среды и образца принадлежит возбужденным молекулам с запасенной внутренней энергией: при последующих столкновениях они передают эту энергию нейтральным молекулам рабочего газа (воздуха), обеспечивая интенсивный разогрев газовой фазы — вплоть до температур, превышающих  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  вблизи зоны разряда. Именно этот канал теплопередачи является доминирующим для нагрева образца;

- в плазме дугового разряда при давлениях, близких к атмосферному, роль реакций, протекающих с участием возбужденных частиц, незначительна, а наличие ионов и электронов обеспечивает лишь достаточно высокий уровень электропроводности и теплопроводности среды, определяя способность реагирующей системы получать Джоулево тепло или отводить тепло из реакционной зоны;

- образовавшиеся в результате диссоциации активные частицы (атомарный кислород, азотные радикалы) быстро рекомбинируют, образуя стабильные молекулы ( $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ ). Данные реакции протекают крайне быстро и не способны обеспечить разогрев рабочей среды и образца до температур выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , характерных для плазменной переработки нефтяного сырья.

Взаимодействие различных частиц в плазме электрического разряда можно разделить на два вида: прямое (контактное) и косвенное (бесконтактное). Прямое взаимодействие - непосредственное столкновение электронов с разной энергией с веществом. При таком воздействии происходят следующие процессы: бомбардировка электронами молекул и образование активных частиц (радикалов или ионов, в зависимости от энергии электронов и характеристик электрического поля в реакторе) , термическое воздействие (передача тепловой энергии от электронов к молекулам и их возбуждение, появление возбужденных молекул или нагретых молекул), УФ-облучение

(фотонное воздействие из плазмы) [109]. Косвенное (бесконтактное) воздействие – воздействие на вещество продуктами плазмы (радикалами, ионами, возбужденными молекулами или УФ-излучением) и генерируется в отдельной зоне, после бомбардировки электронами. Происходят процессы: химические реакции за счет активных частиц (превращение органических молекул и образование новых веществ); диффузия активных частиц и возбужденных молекул (происходит окисление на расстоянии от зоны разряда или передача энергии от возбужденных молекул другим частица, молекулам, нагрев рабочего газа); уф-облучение (происходит фотохимическое разложение) [110].

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемой конфигурации реактора — дуговой разряд постоянного тока в открытой воздушной среде — прямое взаимодействие электронов с молекулами образца (асфальтенов) не реализуется. По мере роста давления передача энергии от электронов к молекулам газа и ионам через столкновения становится более эффективной, что приводит к установлению термодинамического равновесия между электронами и молекулами газа. Таким образом, в термической плазме температура тяжелых частиц близка к температуре электронов; за счет большого числа столкновений электронов с тяжелыми частицами энергия электронов из электрического поля переходит в нагрев тяжелых частиц, обеспечивая термодинамическое равновесие.

Воздействие на образец осуществляется опосредованно — через высокотемпературный нагрев окружающей газовой среды, которая в свою очередь разогревает образец посредством конвективного и радиационного теплообмена. Дуговые разряды применяются главным образом для доставки тепла к субстрату в таких приложениях, как повышение скорости поверхностных реакций, плавление, спекание, испарение, сварка и резка тугоплавких материалов. Плазменный метод электродугового разряда в открытой воздушной среде позволяет осуществлять высокотемпературную переработку вещества за счет высокой энергии электронов, со средним значением температуры более 1000°C, при которой нефтяное сырье разлагается на газовую и твердую фазу. Преимущества метода: полная утилизация — до 95–99% отходов превращаются в полезные продукты; экологичность — нет токсичных выбросов (диоксинов, фуранов); энергонезависимость — синтез-газ покрывает до 70% энергозатрат процесса и универсальность — перерабатывает почти любые отходы.

Плазменные технологии переработки отходов делятся на несколько типов в зависимости от процесса, конструкции реактора и конечных продуктов. Основные методы:

#### *Плазменная газификация*

Высокотемпературное разложение отходов в бескислородной или частично окислительной среде с получением синтез-газа. Реакция протекает внутри реакционной камеры при температуре 1500–6500°C, используя при этом тепловую энергию плазмы. Разложение отходов происходит с высокой скоростью в условиях ограниченного доступа кислорода [111]. Принцип работы реактора при плазменной газификации заключается в том, что плазмотрон пропускает сильнейший электрический ток под высоким напряжением между двумя электродами и создает своего рода электрическую дугу. Находящийся под давлением газ ионизируется, проходя через плазменную дугу. Температура может достигать порядка 6500°C. Плазменный горелочный элемент может питаться технологическими газами различного химического состава, что позволяет провести адаптацию процесса под любые задачи. Чистый синтез-газ состоит в основном из CO и H<sub>2</sub>. Неорганические отходы в процессе горения плавятся, высокие температуры и отсутствие кислорода препятствуют образованию многих токсичных соединений [112, 113].

#### *Плазменный крекинг (пиролиз)*

Термическое разложение органических материалов, происходящее в не доступа кислорода. Происходит нагревание материала сверх пределов термической устойчивости присутствующих в его составе органических соединений, что приводит к их распаду на низкомолекулярные продукты и твердый остаток.

Пиролиз – процесс термического разложения отходов, при недостатке или полном отсутствии кислорода. В результате в качестве продукта образуется углеродсодержащий остаток и пиролизный газ [114]. В зависимости от температуры процесса, различают три вида пиролиза: низкотемпературный пиролиз (450–550°C), среднетемпературный пиролиз (550–800°C) и высокотемпературный пиролиз (900–1050°C). При низких температурах 400–600°C образуется больше жидкого продукта (пиролизное масло), а при температуре от 700°C и более образуется пиролизный газ. При повышении температуры до 4000°C за счет энергии электродуговой дуги в плазмотроне молекулы кислорода и отход расщепляются на атомы, радикалы, ионы и положительные ионы. В плазмаагрегате плазмообразующий газ нагревается в плазмотроне до среднemasсовой температуры ~3200–4700 °C, затем в виде низкотемпературной плазмы поступает в плазмохимический реактор, куда форсунками впрыскиваются хлорорганические отходы. При смешении отходов с плазмой происходит их испарение, пиролиз с получением олефиновых углеводородов, HCl и сажи (технического углерода). Главный элемент такой технологии — термохимическое разложение органических компонентов материала отходов до атомарного уровня и их ионизация с последующим

получением газа (смеси, содержащей CO и H<sub>2</sub>), который может применяться в качестве чистого топлива. При этом неорганический компонент (металлы, силикаты) переводится в расплав и остекловывается. Получаемые твердые отходы представляют собой экологически безопасный инертный материал, который может применяться в строительстве или в качестве абразивного материала [115].

#### *Плазменная витрификация (остекловывание)*

Плавление при температуре 1200–1600°C: неорганическая часть и минералы переходят в витрифицированный шлак, органическая часть в синтез-газ (основные компоненты CO и H<sub>2</sub>) [113, 116]. Плазменная витрификация применяется для особых технологий по утилизации отходов. Помимо способности поддержания высокой температуры, также относят гибкость работы в окислительной и восстановительной средах, уменьшение объема отходов и низкий расход газов. После витрификации полученный продукт охлаждают, после чего получают стеклоподобную горную породу. Такой продукт можно применять в качестве побочных продуктов – заполнителей, кирпичей или гравия [117, 118].

#### *Плазменно–дуговой разряд*

Использование электродуговой дуги, созданной источником тока между двумя электродами для прямого нагрева отхода. Температура доступна достигать до 10000°C [99]. В установках плазменной переработки дуговым разрядом первичным оборудованием является горелочный элемент – плазмотрон. Устройство, генерирующее высокотемпературную плазменную дугу, которая используется для разложения отходов на синтез-газ и твердый остаток.

Нетрансферные (неперенесенные) плазменные горелки преимущественно используются для пиролиза хлорфторуглеводородов. Трансферные (передающие) дуговые реакторы применяются с низким содержанием загрязнений или больничных отходов с высоким загрязнением из-за высоких тепловых потоков, которые обеспечивают плавление твердых веществ [119, 120].

#### *Комбинированная плазменная технология*

Методика, сочетающая плазменную переработку и другие методы – катализ, механоактивацию [121]. Одним из перспективных способов переработки нефтяного сырья является плазменная переработка под действием дугового разряда постоянного тока — метод обладает высокой реакционной способностью и широкими возможностями адаптации к особенностям сырья. Генерация плазмы в атмосферных условиях без создания вакуума и использования инертных газов позволяет решить проблему высокого энергопотребления, характерного для термической плазмы.

Актуальность применения плазменных методов для переработки нефтяного сырья обусловлена устойчивой тенденцией к ухудшению качества добываемых углеводородов:

- повышенное содержание серы, азота, кислорода и металлов в тяжелой нефти;
- низкое соотношением Н/С;
- высоким содержанием асфальтенов [113].

При этом асфальтены представляют собой твердые высокомолекулярные гетероатомные компоненты с плотностью, как правило, превышающей 1 г/см<sup>3</sup>, осложняющие добычу, транспортировку и переработку нефти. Содержание асфальтенов совместно со смолами в тяжелых нефтях и нефтесодержащих производственных отходах может достигать более 40 масс.%. Следует также учитывать, что утилизация нефтесодержащих отходов на полигонах крайне нежелательна, поскольку требует большего отвода земельных площадей и чрезвычайно опасна для окружающей среды. При этом асфальтены являются практически не поддающимся биодegradации материалом и представляют собой наиболее тяжелые компоненты нефтей и нефтяных отходов.

В связи с указанными обстоятельствами возникает необходимость разработки и совершенствования методов утилизации и рециклинга нефтесодержащих отходов и остатков, а также производства из них ценных продуктов, пригодных для использования во многих отраслях промышленности. Традиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья имеют принципиальные ограничения. Термический крекинг предполагает разрыв химических связей под воздействием высоких температур, при этом в первую очередь разрываются связи С–С, что приводит к образованию легких продуктов, однако контроль селективности продуктов при термическом крекинге крайне затруднен, поскольку вероятность разрыва связей С–С в различных положениях молекул углеводородов при высоких температурах практически одинакова [113]. Одним из перспективных способов переработки нефтяного сырья на сегодняшний день является плазменная переработка под действием дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде [12, 122, 123]. Экспериментально показана возможность переработки асфальтенов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде, с получением полезных продуктов: водорода и графитоподобного полидисперсного углеродного материала [8].

Принципиально важным технологическим аспектом данного подхода является конструктивное исполнение реактора: отличительной особенностью реактора является режим горения дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде без какого-либо вакуумного или газового оборудования, это достигается благодаря эффекту

самоэкранирования реакционного объема посредством генерации смеси газов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  в реакционном объеме в зазоре между графитовыми электродами в присутствии асфальтенов. Конфигурация электродного узла определяет как механизм формирования разряда, так и характер воздействия на обрабатываемое сырье. Данная конфигурация расположения электродов обеспечивает формирование дугового разряда непосредственно над исходной смесью, что позволяет осуществлять плазменную переработку как жидких, так и диэлектрических материалов [124]. В процессе плазменной переработки асфальтенов образуется смесь газов, состоящая преимущественно из  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  с примесями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , а также полидисперсный углеродный материал со структурой графита, содержащий элементы, присутствующие в исходном асфальтите: ванадий, никель, железо, кальций, алюминий.

Плазменная переработка является перспективным методом переработки асфальтенов из-за высокой реакционной способности и широкой возможности адаптации к особенностям сырья у данного метода [9]. Данный вывод подтверждается результатами систематических исследований углеродных материалов, получаемых из асфальтенов различного генезиса. Представлены результаты экспериментальных исследований углеродных материалов, формирующихся в плазме дугового разряда постоянного тока, иницированного на открытом воздухе, из асфальтенов различного происхождения, извлеченных из природного асфальтита и нефти Среднеугутского месторождения, а также проведен анализ влияния исходного состава асфальтенов на состав и свойства получаемых углеродных материалов.

Установлено, что в результате плазменной обработки происходят глубокие структурно-химические преобразования молекулярной архитектуры асфальтенов. В результате плазменной обработки асфальтенов показано, что происходят графитизация, окисление и снижение содержания гетероатомов. Методом электронной микроскопии обнаружены нанотрубки и нанолуковицы. Анализ влияния состава исходных асфальтенов на свойства продуктов плазменной переработки представлен в работе Grin'ko et al. [10]: проведен анализ результатов экспериментального исследования углеродных материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока из асфальтенов, выделенных из легкой Среднеугутской нефти и тяжелой нефти Венесуэлы, а также из природного асфальтита, изучено влияние состава исходных асфальтенов на состав и свойства углеродных материалов, полученных в результате плазменной обработки. При этом авторами показано, что данный метод может рассматриваться как перспективный не только для переработки нефтяного сырья, но и для утилизации отходов нефтяной промышленности, обогащенных смоло-асфальтеновыми компонентами.

Сравнительный анализ структурных особенностей исходных асфальтенов, используемых в качестве прекурсоров для синтеза углеродных материалов методом дуговой плазменной обработки, проведен в работе [11]: исследованы асфальтены, выделенные из двух типов нефтей — нафтеново-ароматической биодegradированной нефти и парафинонафтеновой нефти, которые использовались в качестве прекурсоров для синтеза углеродных материалов. Особое значение для оценки применимости метода в промышленном контексте имеет вопрос об аналогии используемого модельного сырья с реальными нефтяными остатками. Асфальтит по своей структуре и свойствам может служить аналогом тяжелых нефтяных остатков нефтепереработки, асфальтены обрабатываются плазмой дугового разряда в лабораторном реакторе в атмосферных условиях воздушной среды.

Основным недостатком термической плазмы выступает высокое энергопотребление и связанная с этим экономическая неэффективность. Генерация плазмы в атмосферных условиях без создания вакуума и использования инертных газов решает данную проблему [125, 126]. В частности, указывается, что основными направлениями развития плазменных методов являются поиск путей упрощения и удешевления процесса, снижение энергопотребления, а также совмещение процессов переработки отходов с синтезом полезных материалов.

Широта прикладных возможностей плазменной переработки в атмосферных условиях подтверждается разнообразием перерабатываемых видов сырья и получаемых продуктов. Благодаря плазменной переработке можно перерабатывать карбиды тяжелых металлов [127], углеродные нановолокна [128], отходы стекла [124], тяжелые бытовые отходы [129], а также производить катализаторы для расщепления водорода в водной матрице на карбидмолибденовой основе [130]. Применительно к синтезу карбидов тяжелых металлов в рамках данного подхода разработан метод бесвакуумного синтеза карбида вольфрама в самоэкранирующейся атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока [127]. В части переработки углеродных нановолокон [128] разработан оригинальный метод синтеза порошка на основе карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  бесвакуумным электродуговым методом с использованием углеродных нановолокон в качестве источника углерода. Рассматривается синтез порошкового материала на основе карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  бесвакуумным электродуговым методом с использованием углеродных нановолокон в качестве исходного сырья; данный подход позволяет упростить синтез целевого карбида при одновременном повышении энергоэффективности технологии за счет оптимизации конструкции дугового реактора [128]. Синтез карбида кремния из отходов стекла осуществляется по аналогичному принципу с использованием реактора

постоянного тока без вакуума. Наиболее значимым прикладным результатом в области производства катализаторов для реакции выделения водорода является разработка долговечных электрокатализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  [130]. Долговечные электрокатализаторы для реакции выделения водорода синтезированы методом плазмы дугового разряда постоянного тока в атмосферных условиях воздушной среды, при этом установлена взаимосвязь между свойствами материалов и каталитическими характеристиками; образцы различались соотношением молибдена, графита и меламина [131].

Таким образом, совокупность представленных данных свидетельствует о том, что метод является перспективной технологией переработки нефтяного сырья, обогащенного тяжелыми асфальтовыми компонентами, для производства углеродных наноматериалов: нанотрубок, нано-луковиц и полиэдрального графита. Наряду с получением углеродных наноматериалов, метод открывает широкие возможности для получения ценных каталитических систем, функциональных покрытий и газообразных топлив, что определяет его место в системе технологий высокоэффективной переработки тяжелого углеводородного сырья.

### **Заключение по главе 1**

Систематизация данных о структуре и переработке асфальтосодержащих остатков показала, что в условиях возрастающей роли тяжелых нефтей и природных битумов в мировом нефтяном балансе (запасы свыше 800 млрд т, в том числе 30–75 млрд т на территории Российской Федерации) задача глубокой переработки данного сырья приобретает стратегическое значение. Вместе с тем критический анализ существующих технологий конверсии — термического и каталитического крекинга, гидрогенизационных, сверхкритических и радиационных методов — выявил сквозную проблему термодинамической неустойчивости асфальтенов, приводящей к дезактивации катализаторов и неконтролируемому коксообразованию. Это обуславливает необходимость смены технологического направления переработки — от подавления негативных свойств асфальтенов к их целенаправленной трансформации в ценные функциональные продукты, среди которых наибольший интерес представляют наноструктурированные углеродные материалы.

В качестве наиболее перспективного подхода к решению поставленной задачи рассматривается переработка в среде плазменного дугового разряда постоянного тока в условиях воздушной среды, сочетающая высокую реакционную способность, отсутствие потребности в вакуумном и газовом оборудовании за счет эффекта самоэкранирования

реакционного объема, а также возможность одностадийного получения наноструктурированных углеродных продуктов (графитоподобный углерод, нанотрубки, нанолуковицы, полиэдрический графит) с попутным образованием водородсодержащего синтез-газа.

Таким образом, на основе проведенного литературного обзора были сформулированы и обоснованы теоретические предпосылки переработки асфальтенсодержащих отходов в среде плазменного дугового разряда постоянного тока в условиях воздушной среды, в ценные функциональные продукты, среди которых наибольший интерес представляют наноструктурированные углеродные материалы (графитоподобный углерод, нанотрубки, нанолуковицы, полиэдрический графит) с попутным образованием водородсодержащего синтез-газа.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в данной работе послужили образцы асфальтенов, выделенные из пяти нефтей разной природы: АК, АSH, АS, АR, АV (1–5 образцы нефти соответственно), в таблице 2.1 представлены основные характеристики образцов нефти. Также в контексте работы наряду с асфальтенами в качестве объектов исследования выступают природный асфальтит (АА) и технологический асфальт (АSА) процесса сольвентной деасфальтизации. Оба материала являются высококонцентрированными источниками асфальтовых компонентов, принципиально отличающимися по своему генезису, химическому составу и структурным характеристикам, что в значительной мере определяет их реакционную способность при переработке в высокотемпературном поле плазменного дугового разряда в открытой воздушной среде. Далее исходные образцы АК, АSH, АS, АR, АV, АА и АSА подвергли переработке в условиях высокотемпературной обработки в поле плазменного дугового разряда в открытой воздушной среде – сила тока 100 А, время переработки 30 с. Получили соответствующие образцы графитоподобной структуры: СМАК, СМАSH, СМАС, СМАR, СМАV, СМАА и СМАСА.

Таблица 2.1 – Исследуемые образцы нефти

Условное обозначение	Содержание, масс. %			Соотношение Н/С	Тип нефти по А.А. Петрову [132]
	Масел	Смол	Асфальтенов		
АК	61.82	29.92	6.11	1.16	Парафино–нафтенный тип
АSH	54.94	29.62	6.26	1.17	
АS	83.14	14.43	1.62	1.21	
АR	80.09	19.31	0.50	0.98	Нафтенно–ароматический тип
АV	52.37	35.13	11.10	1.17	

Выбор образцов обусловлен необходимостью охватить максимально широкий спектр нефтяного сырья, различающегося по генезису, химическому составу и структурным характеристикам асфальтовых компонентов. Образцы нефти АК, АSH, АS, АR и АV относятся к различным генетическим типам по классификации А.А. Петрова — от парафино-нафтенного до нафтенно-ароматического, что обеспечивает представительность выборки и позволяет установить взаимосвязь между природой исходного сырья и свойствами продуктов переработки. Существенный разброс в содержании асфальтенов — от 0.50 масс. % (АR) до 11.10 масс. % (АV) — и в соотношении Н/С (0.98–1.21) дополнительно расширяет диапазон исследуемых характеристик. Включение в объекты исследования природного асфальтита (АА) и технологического асфальта (АSА) процесса сольвентной деасфальтизации позволяет сопоставить поведение асфальтовых структур различного генезиса при идентичных

условиях высокотемпературной плазменной обработки, что критически важно для выявления общих закономерностей и оценки реакционной способности данного класса соединений.

## **2.1 Методы подготовки образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов**

### *Осаждение асфальтенов*

Навеску исследуемой нефти растворяют в гексане в соотношении 40 мл/г. Перемешивают данную смесь в течение 30 мин на верхнеприводной мешалке и оставляют на 24 ч в темном месте. Затем фильтруют раствор через фильтр «Синяя лента», асфальтены собираются на фильтре, раствор представляет смесь мальтенов (масла и смолы) нефти.

### *Отмывка асфальтенов*

Фильтр со свежесажденными асфальтенами сушат в сушильном шкафу, затем помещают в аппарат Сокслета. Отмывают в течение 24 ч гексаном до обесцвечивания раствора, для удаления связанных мальтенов. После отмывки асфальтенов гексаном, асфальтены смывают хлороформом. Раствор асфальтенов в хлороформе сушат при 50°C в сушильном шкафу до достижения постоянной массы, взвешивают, определяют выход фракции асфальтенов.

### *Фракционирование технологического асфальта процесса СДА*

Асфальтены из асфальта осаждали смесью бензол:гексан в соотношении 5:40 мл/г. Осажденный раствор отстаивали в течение суток в темном месте, затем асфальтены отделяли фильтрованием через фильтр «Синяя лента» и помещали полученный осадок в аппарат Сокслета для отмывки асфальтенов от мальтенов гексаном на водяной бане при 80°C в течение 24 ч. После отмывки, асфальтены промывали хлороформом, упаривали и высушивали до постоянной массы.

## **2.2 Методы исследования физико-химических свойств исследуемых образцов**

### *Структурно-групповой анализ*

Структурно-групповой анализ (СГА) проводили так же, как и в работах [133, 134]. Элементный анализ образцов был выполнен с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube. Абсолютная погрешность анализатора не превышала  $\pm 0.1\%$  для каждого анализируемого элемента. Содержание кислорода оценивали по разнице между 100% и суммой элементов C, H, N и S. Молекулярные массы измеряли методом криоскопии в нафталине.

### *Рентгеновская дифракция*

Кристаллические фазы идентифицировали методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s (Shimadzu XRD 7000s,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , шаг 0.02 град, экспозиция 1 с на точку, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток 30 мА). Качественный анализ проводили с использованием международной структурной базы данных PDF4+.

### *Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием дифференциального термического анализатора Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System (скорость нагрева 10 °С/мин в интервале температур 30–1050 °С) в инертной среде (N<sub>2</sub>).

### *Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ*

Элементный состав изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (Shimadzu): при напряжении от 15 до 50 кВ (вакуум) для легких (Na, Mg, K) и других элементов (V, Cr, Fe, Rb, Cs); метод фундаментальных параметров.

### *CHNS/O*

Элементный состав представленных образцов изучен с помощью элементного анализатора Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия).

Принцип действия анализатора основан на каталитическом сжигании в чистом кислороде при высокой температуре (до 1200°С) анализируемой пробы, известной массы. Разделение газов - продуктов сгорания проводится по классической технологии "purge & trap", лишенной недостатков хроматографического разделения, на трех абсорбционных колонках. Продукты сгорания образца CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> поглощаются каждый на отдельной колонке, тогда как N<sub>2</sub> поступает сразу на детектор по теплопроводности (TCD). Анализ выполняется автоматически.

### *ИК-Фурье спектроскопия*

Анализ выполнен с использованием ИК-Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (режим пропускания 700-4000 см<sup>-1</sup>, 25 сканов с разрешением 4 см<sup>-1</sup>). Образцы для ИК-Фурье спектроскопии готовили в виде таблеток бромида калия (KBr), содержащих 0.6 масс. % порошкообразных образцов. KBr растирали в агатовой ступке и выдерживали в печи при 650 °С в течение 6–8 ч для удаления воды. Смесь образец/KBr готовили в чистой, просушенной агатовой ступке. Таблетку готовили в прессе «ПЛГ-20» в течение 10 мин при давлении 6–7 мПа.

### *Лазерная дифракция*

Размеры частиц оценивали методом лазерной дифракции с использованием лазерного анализатора SALD-2300. Перед проведением измерений исследуемые образцы диспергировали в 0.12 % растворе олеата натрия в ультразвуковой ванне Град 28-35 10 мин при мощности 110 Вт.

### *Электронная микроскопия*

Полученные образцы также анализировали методами растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3) и просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100F). Образцы фиксировали на углеродной ленте и проводили напыление углеродом для создания электропроводящего слоя. Изображения получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5-15 кВ и вакууме 0.1 Па.

### *Электронный парамагнитный резонанс*

Спектры ЭПР регистрировались в CW режиме на спектрометре «ELEXYS E-580» фирмы «Bruker» (ФРГ) КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН в ампулах из особо чистого кварцевого стекла.

## **2.3 Электродуговой реактор открытого типа**

В экспериментах для получения углеродного материала использовали безвакуумный электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов *Патент № 2700596 С1 РФ, МПК С01В 32/991, В22F 9/14*. (Рис. 2.1) [12, 124]. Такая конфигурация расположения электродов обеспечивает формирование дугового разряда непосредственно над исходной смесью, что позволяет проводить плазменную переработку в поле данного реактора как жидких, так и твердых диэлектрических материалов. Процесс инициирования дугового разряда происходит между двумя цилиндрическими графитовыми электродами (диаметр 10 мм, длина 100 мм). Электроды установлены в токодержатели, которые подключены к выходам источника постоянного тока (выпрямительно-инверторный сварочный трансформатор Colt Condor 200), с возможностью регулировки величины тока в диапазоне от 20 до 200 А. Обрабатываемый материал помещают на дно графитового тигля (высота 30 мм, диаметр 30 мм) со сквозными отверстиями для электродов. Расстояние от обрабатываемого материала до дугового разряда составляет 1–3 мм, в зависимости от природы и объема обрабатываемого материала. В такой конфигурации возможна загрузка исходной смеси в количестве от 0.1 до 1 г и продолжительностью переработки 120 с. Кроме того, графитовый тигель закрывался сверху графитовой крышкой, где было сделано сквозное отверстие для установки газового тракта газоанализатора.

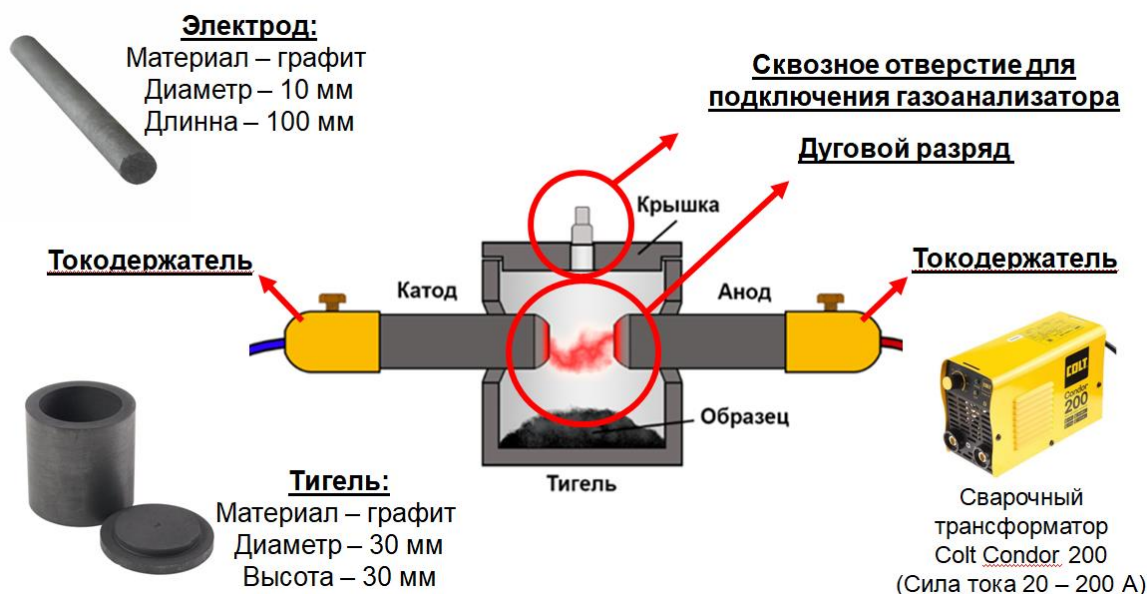


Рисунок 2.1 – Электродуговой реактор открытого типа с горизонтальным расположением электродов

Токоведущий держатель, в котором установлен анод, предназначен для перемещения вручную, чтобы после подачи напряжения на электроды, анод вводился в графитовый тигель, куда помещается исходная смесь и предварительно позиционируется катод. При соприкосновении анода и катода происходит короткое замыкание системы, а после отрыва анода от катода образуется разрядный промежуток, в результате чего загорается дуговой разряд. Момент инициирования и последующего горения электродугового разряда сопровождается высокими температурами (до 10 000 К) в месте инициирования дугового разряда [135–137]. После завершения процесса переработки материала дуга разрывалась отведением анода в исходное положение. Полученный УМ собирали со дна тигля. УМ, образовавшийся на поверхности графитовой крышки исследованию, не подвергался.

#### 2.4 Методика деминерализации углеродного материала

Пластиковый стакан помещали на масляную баню, заливали 12 мл дистиллированной воды и 2 мл изопропилового спирта. После достижения температуры 80°C в стакан засыпали 6 г исследуемого углеродного материала и приливали 6 мл HF. Стакан закрывали пищевой пленкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч. После истечения времени отфильтровывали полученную суспензию, осадок на фильтре промывали теплой водой в количестве 100 мл. Влажный осадок с предыдущей стадии помещали в пластиковый стакан и заливали 10 %-м раствором HCl в соотношении  $m^{\text{исх}}_{\text{углеродный материал}}/V_{\text{р-ра HCl}} = 1/3$ . Реакцию проводили при перемешивании и нагревании на масляной бане в течение 4 ч, затем повторяли манипуляцию отфильтровывания и

промывки теплой водой 100 мл. Затем углеродный материал обрабатывали 1 М раствором NaOH в соотношении  $m^{\text{исх}}_{\text{углеродный материал}}/V_{\text{р-ра NaOH}} = 1/3$  и перемешивали в течение 1 ч на масляной бане. В завершении реакции фильтровали и осадок смывали теплой водой 100 мл и 10 мл изопропилового спирта. Затем полученный осадок сушили в сушильном шкафу до постоянной массы [138, 139].

### ГЛАВА 3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Выделение асфальтенов проводили в соответствии со стандартной процедурой, описанной в статье [42] и представленной в *главе 2 в разделе методик*. Для получения всесторонней характеристики исходных образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих материалов был использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Характеризация асфальтенов является необходимым условием для принятия обоснованных решений при изучении данного класса соединений, а их химический состав и структура исследуются с применением таких методов, как элементный анализ, ИК-спектроскопия и рентгеновская дифракция [140].

Метод ТГА применялся с целью изучения термической устойчивости образцов, оценки поведения материала при нагреве и определения характеристик деструкции. ИК-спектроскопия использовалась для идентификации функциональных групп в молекулярной структуре образцов: метод ИК-спектроскопии применяется для оценки функциональных групп, присутствующих в молекулярной структуре асфальтенов [141]. Рентгенофлуоресцентный анализ обеспечивал определение элементного состава образцов по содержанию неорганических компонентов и примесных металлов. Лазерная дифракция применялась для оценки гранулометрического состава и распределения частиц по размерам в исследуемых образцах до и после переработки, что позволило проследить изменения в дисперсности материала. Элементный анализ (CHNS) был направлен на определение атомного соотношения Н/С, являющегося ключевым структурным параметром асфальтенов: состав и структурные особенности асфальтенов. Методика ПЭМ обеспечивала визуализацию морфологии частиц и наноструктурных особенностей материалов на субнанометровом уровне.

#### **Термическое разложение в инертной среде (N<sub>2</sub>)**

Для получения базовых характеристик термического поведения исследуемых образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов был проведен ТГА. Метод ТГА применялся с целью изучения термической устойчивости образцов в различных атмосферах [142]. Полученные данные необходимы, для понимания закономерностей трансформации молекулярной структуры асфальтенов в условиях высокотемпературного воздействия плазменного дугового разряда, поскольку влияние состава исходных асфальтенов на состав и свойства углеродных материалов, получаемых в результате переработки в высокотемпературном поле плазменного дугового разряда в открытой воздушной среде, исследовалось с применением комплекса методов, включая термогравиметрический анализ. Данные ТГА позволяют установить стадийность

термической деструкции. Поскольку переработка в высокотемпературном поле плазмы в данной работе проводится в открытой воздушной среде, принципиально важным является то, что различия в термическом поведении образцов обусловлены главным образом составом органических функциональных групп в молекулах асфальтенов: деструкция при низких температурах свидетельствует о наличии легких фракций, тогда как при высоких — о разложении ароматических слоев.

Результаты ТГА исходных образцов (Табл. 3.1) представлены в виде ТГА, ДТА и ДСК (Рис. 3.1), характеризующих температурные профили их разложения в инертной среде.

Таблица 3.1 – Результаты термогравиметрического анализа исследуемых образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в инертной среде (N<sub>2</sub>)

Образец	І ступень разложения	ІІ ступень разложения	ІІІ ступень разложения	ІV ступень разложения	Общая потеря массы, масс. %
	30 – 154 °С	154 – 400 °С	400 – 515 °С	515 – 1040 °С	
	Потеря массы, масс. % / min на кривой ДТА, °С				
AS	0.40	12.81 / 195, 298, 371	32.67 / 422, 464	16.20	62.08
AR	10.23 / 226, 360		29.33 / 422, 464	35.81	75.38
ASH	5.69 / 81	5.16	37.80 / 422, 464	26.63	75.28
AK	2.13 / 133	4.40	36.11 / 453	39.48	82.11
ASA	7.76		50.47 / 464, 484	11.30	69.52
AV	3.79		41.02 / 453, 474	19.28	64.09
AA	4.34		34.20 / 453 (плечо 412)	14.57	53.11

Стадия I (до 154 °С): удаление воды.

Происходит удаление адсорбированной влаги и остаточных легких углеводородных фракций, сопровождаемое слабовыраженными эндотермическими эффектами в диапазоне до 154 °С с минимумами при 81 и 133 °С (Рис. 3.1, ДТА образцов ASH и АК, соответственно). Потери массы на данной ступени разложения достигают 5.69 масс. % у образца ASH (Табл. 3.1), минимальные потери массы наблюдаются у образца AS (0.40 масс. %) указывающие на минимальное содержание легкой фракции [142].

Стадия II (154–400 °С): деструкция слабых углерод–гетероатомных связей.

На этой стадии наблюдается потеря массы образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов, связанная с разрушением слабых водородных связей, разложением насыщенных углеводородов и испарением низкомолекулярных фракций. Также на данном этапе происходит разрыв боковых алкильных цепей и слабых связей, что согласуется с данными литературы о преимущественном разрыве связей C–S, C–N и C–O на данном температурном этапе [143]. Стадия сопровождается эндотермическими эффектами в диапазоне 154–400 °C (Рис. 3.1). Появление эндотермического минимума на определенном температурном интервале напрямую зависит от структурных особенностей строения асфальтенов. Зачастую стадии I и II объединяются в стадию первичных реакций и отмечают общую потерю массы на всем низкотемпературном интервале 30–400 °C, как это наблюдается у образцов AR, ASA, AV и AA. Это указывает на минимальное содержание –ОН связей в структуре асфальтенов.

Стадия III (400–515 °C): деструкция C–C, парафиновых и мостиковых связей.

Происходит радикальный крекинг конденсированных ароматических колец, разрыв C–C в периферийных циклах. Данные процессы сопровождаются эндотермическими эффектами в диапазоне 450 °C, который в свою очередь может сдвигаться как в меньшую сторону температур, так и выше, за счет наличия примесей. Смещение эндотермического эффекта может быть обусловлено наложением реакций крекинга конденсированных ароматических структур и вторичных реакций гетероатомных соединений: S – разрыв тиофеновых остатков и выделение дополнительного H<sub>2</sub>S; N – пиролиз пиридиновых циклов; O – разрывы карбоксильных циклов. Максимальные потери массы наблюдаются у образца ASA (50.47 масс. %, таблица 3.1), что, вероятно, связано с его структурной особенностью и большим содержанием гетероатомных фрагментов. Различия в потерях массы относительно температуры более выражены для одних образцов по сравнению с другими, что свидетельствует о том, что асфальтены различного происхождения имеют разную структуру и состав [144].

Стадия IV (более 515 °C): глубокая деструкция, конденсация и коксообразование.

Данная стадия считается конечной. Она сопровождается рекомбинацией радикалов с образованием полиароматических структур и уплотнением ядер с выделением H<sub>2</sub>. Продуктами данной стадии считаются жидкокристаллические структуры (кокс) и гетероатомные аналоги графита.

Исследование термической деструкции асфальтенов различной природы позволяет установить взаимосвязь между их структурой и поведением при нагреве:

интенсивность и характер разложения обусловлены химическим составом (долей парафиновых, смолистых и асфальтеновых соединений), силой ассоциативных связей между фракциями и наличием твердых примесей. На основе результатов общей потери массы (Табл. 3.1) термическая стабильность увеличивается в ряду: *AK* (82.11 масс. %) → *AR* (75.38 масс. %) → *ASH* (75.28 масс. %) → *ASA* (69.52 масс. %) → *AV* (64.09 масс. %) → *AS* (62.08 масс. %) → *AA* (53.11 масс. %).

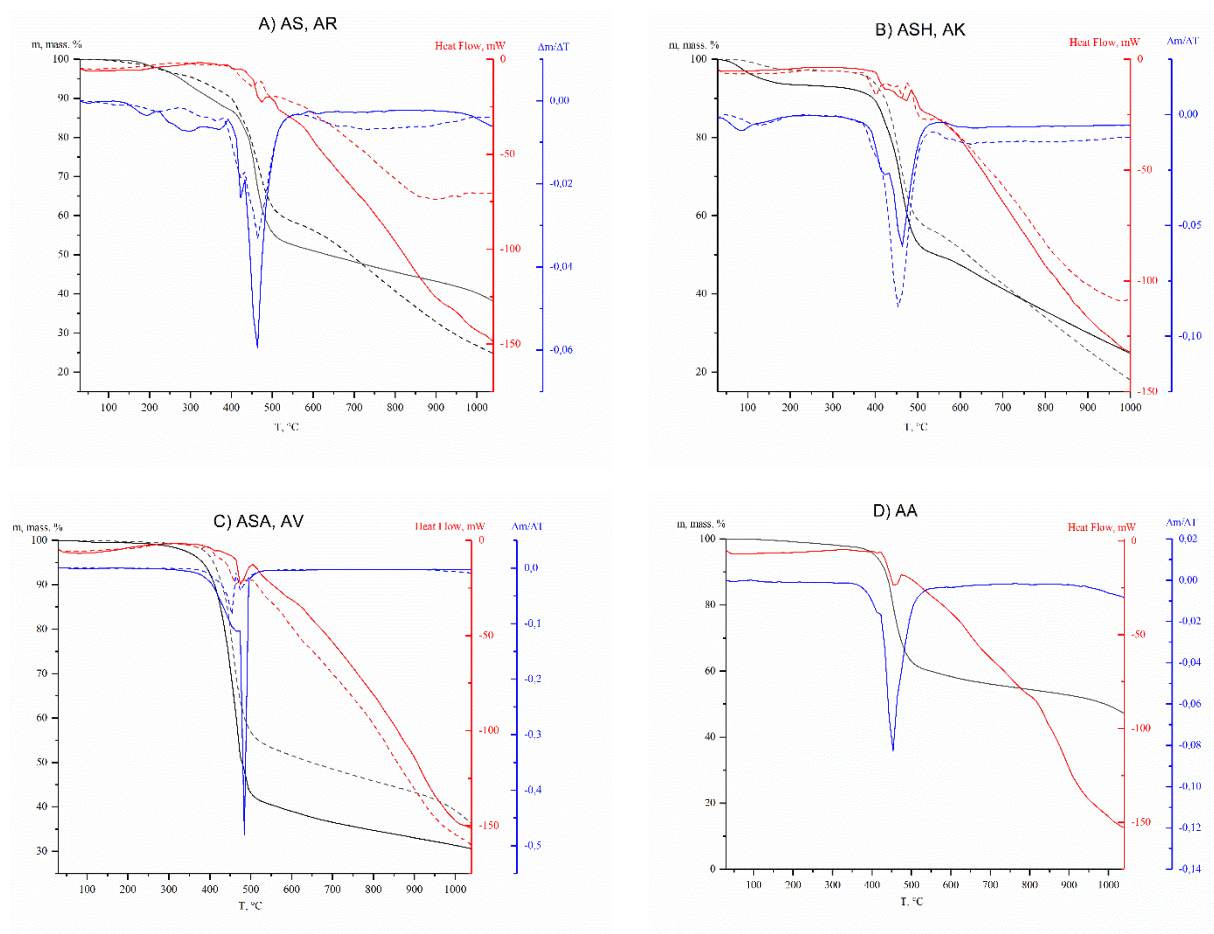


Рисунок 3.1 – Результаты термического анализа ТНО в инертной среде ( $N_2$ ): А) AS (сплошная кривая) и AR (пунктирная кривая); В) ASH (сплошная кривая) и АК (пунктирная кривая); С) ASA (сплошная кривая) и AV (пунктирная кривая); D) AA (сплошная кривая)

### Исследование элементного состава методами ЭРФА и CHNS/O

Для всестороннего определения элементного состава исследуемых образцов применялся комплекс двух взаимодополняющих методов — энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭРФА) и метод сжигания (CHNS/O) — принципиально различающихся по физической природе и аналитическим возможностям. Таким образом оба метода являются взаимодополняющими: ЭРФА обеспечивает характеристику

неорганической составляющей, а CHNS/O — точное определение органического элементного состава образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов [145].

Элементный состав исходных образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов (Табл. 3.2) определяли методами ЭРФА и CHNS/O. Полученные данные показали, что основными элементами асфальтенов являются углерод (более 77 масс. %), водород (более 7.8 масс. %) и гетероатомы (S – более 3 масс. %, O – более 1.6 масс. %, N – более 1.3 масс. %), а также присутствуют включения тяжелых (Ni, V, Fe, Cu, Zn, Pb) и щелочных (Na, K, Ca, Mg) металлов. Суммарное содержание металлов в образцах не превышает 0.1–0.5 масс. %, за исключением образца AS, в котором аномально высокое содержание Na (6.924 масс. %), что, вероятно, обусловлено условиями залегания нефти в пласте, связанное с остаточными пластовыми водами, это подтверждается содержанием K, Ca, и Cl.

Во всех образцах присутствует сера, которая считается основной примесью асфальтенов, ее содержание достигает до 1.9 масс. % у образца АК. В асфальтенах наиболее распространенной формой серы является тиофеновая (ароматическая), за ней следуют сульфидные (насыщенные) структуры, окисленная сера представлена преимущественно в виде сульфоксидов [146]. Содержание нежелательных гетероатомов в асфальтенах варьируется в широких пределах, причём сера является наиболее распространённым из них, по результатам элементного анализа ее содержание колеблется от 3.0 до 7.0 масс. %. Минимальное содержание серы по данным CHNS/O характерно для образцов AR (1.20 масс. %) и максимальное AA (6.74 масс. %), что подтверждает результаты ТГА по высокой/минимальной термической стабильностью образцов. Ряд стабильности ТГА: АК (82.11 масс. %) → **AR (75.38 масс. %)** → ASH (75.28 масс. %) → ASA (69.52 масс. %) → AV (64.09 масс. %) → AS (62.08 масс. %) → **AA (53.11 масс. %)**.

Ванадий и никель в асфальтенах присутствуют преимущественно в форме металлопорфириновых комплексов — ванадилпорфиринов ( $VO^{2+}$ ) и никельпорфиринов, причем наиболее распространенными типами являются этиопорфирины (ЕТЮ) и дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (DPEP) [147]. Содержание ванадия во всех образцах колеблется от 0.0001 до 0.038, никеля от 0.0001 до 0.004 масс. %. Низкое содержание асфальтенов в исходных нефтях AS (1.62 масс. %) и AR (0.50 масс. %) обуславливает минимальное накопление металлопорфириновых комплексов в выделенных асфальтенах [148]. Максимальное содержание V (0.038 масс. %) и Ni (0.004 масс. %) характерно для образца природного асфальтита (AA), что обусловлено его генезисом: асфальтиты характеризуются повышенным содержанием гетероатомов и металлов, в том числе Mo, Ni

и V, накапливающихся в ходе длительного катагенетического преобразования органического вещества.

Таблица 3.2 – Результаты ЭРФА и CHNS/O исследуемых образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов

Элемент	Элементный состав методом ЭРФА, масс. %						
	AA	AS	AV	ASA	AK	ASH	AR
C	98.0	91.2	98.6	98.2	97.8	98.3	99.4
S	1.8	0.5	1.2	1.4	1.9	1.6	0.3
Na	-	6.924	0.039	-	0.024	-	0.02
Mg	0.003	0.053	-	-	-	-	-
Al	0.022	<0.0001	0.004	0.004	0.005	0.004	0.003
Si	0.022	0.037	<0.0001	0.005	-	0.0001	0.012
P	0.004	<0.0001	0.003	-	-	-	0.002
Cl	0.023	1.065	0.116	-	0.293	-	0.240
K	0.001	0.004	0.002	-	-	-	0.002
Ca	0.007	0.084	0.006	0.006	0.003	0.002	0.010
V	0.038	<0.0001	0.029	0.015	0.029	0.021	0.001
Fe	0.002	0.002	<0.0001	0.003	0.001	0.001	0.004
Ni	0.004	<0.0001	0.004	0.003	0.005	0.004	0.002
Cu	<0.0001	0.001	0.001	<0.0001	0.001	-	0.001
Элемент	Элементный состав методом CHNS/O, масс. %						
	AA	AS	AV	ASA	AK	ASH	AR
C	77.91 ± 0.365	85.44 ± 0.110	82.29	82.23 ± 0.180	80.29 ± 0.040	80.23 ± 0.050	84.12
H	8.15 ± 0.089	8.65 ± 0.030	8.05	8.56 ± 0.017	7.80 ± 0.004	7.87 ± 0.011	6.90
N	1.90 ± 0.035	1.33 ± 0.075	1.67	1.72 ± 0.110	1.97 ± 0.008	1.97 ± 0.050	0.90
S	6.74 ± 0.200	2.99 ± 0.002	5.14	5.89 ± 0.022	6.08 ± 0.145	6.40 ± 0.123	1.20
O*	5.30	1.59	2.85	1.60	3.86	3.53	6.88
* расчетные данные разница от 100 масс. %							

## ИК-Фурье спектроскопия

Исследование образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках КВг. На рисунке 3.2 представлены ИК-спектры исследуемых образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов. На спектрах исходных образцов асфальтенов (Рис. 3.2) присутствуют валентные колебания гидроксильной группы в узлах структуры асфальтенов и смол в области  $3650-3200\text{ см}^{-1}$ . В области  $3000-2720\text{ см}^{-1}$  наблюдается триплет валентных асимметричных и симметричных колебаний  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ . Валентные колебания карбоксильной группы  $\text{C}=\text{O}$  на ИК-спектрах асфальтенов (Рис. 3.2) находятся в диапазоне  $1780-1680\text{ см}^{-1}$ ,  $1320-1230\text{ см}^{-1}$ ,  $1220-1070\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  в области  $1670-1580\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи углерод-углерод в ароматических фрагментах [149], структуры асфальтенов и смол. Деформационные колебания  $\text{C}-\text{C}$  в области  $900-715\text{ см}^{-1}$  относятся к циклическим колебаниям углерод-углерод. Группа метилена в молекуле асфальтена, помимо ножничных колебаний, реализует три других типа деформационных колебаний: маятниковые, крутильные и веерные. Маятниковое колебание группы  $-\text{CH}_2-$  проявляется в ИК-спектре в виде полосы при  $720\text{ см}^{-1}$  при условии, что длина алкановой цепи составляет более семи атомов углерода [150]. Следует отметить, что полоса маятникового колебания  $\text{CH}_2$  при  $720\text{ см}^{-1}$  проявляется только при наличии алкильных цепей с четырьмя и более последовательными группами  $\text{CH}_2$ , что наблюдается у образцов AS и ASA. Наличие или отсутствие данной полосы служит косвенным индикатором общей длины алкильных цепей в образце. Интенсивность полосы  $\sim 720\text{ см}^{-1}$  существенно варьируется между исследуемыми образцами и отражает различия в длине и развитости алифатических боковых цепей в молекулах асфальтенов.

На ИК-спектрах также наблюдается триплетная полоса поглощения деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  ( $1490-1360\text{ см}^{-1}$ ) в структуре разветвленных фрагментов  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  [151]. Колебание с максимумом в области  $1020\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связей  $\text{S}=\text{O}$  в сульфоксидных структурных фрагментах смол и асфальтенов [149, 152], в диапазоне  $1320-1230\text{ см}^{-1}$  идет наложение  $\text{S}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , колебания  $\text{S}=\text{O}$  относятся к валентным колебаниям симметричных и асимметричных арил- $\text{SO}_2$ -арил фрагментов асфальтенов [153].



Рисунок 3.2 – ИК-спектры исследуемых образцов асфальтенов  
и асфальтенсодержащих отходов

В работе исследовались следующие коэффициенты [152, 154, 155]: индекс ароматичности  $A_g = I_{1605}/I_{1460}$ ; степень разветвленности парафиновых фрагментов  $B_n = I_{1375}/I_{1460}$ ; степень окисления  $O_x = I_{1723}/I_{1460}$ ; относительное содержание сульфоксидных фрагментов  $SO = I_{1018}/I_{1460}$  (Табл. 3.3).

Таблица 3.3 – ИК-коэффициенты для исследуемых асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов

Образец ТНО	ИК-коэффициенты			
	Ar	Bn	Ox	SO
AK	0.42	0.37	0.95	0.20
ASH	0.54	0.39	–*	0.10
AA	0.58	0.47	–*	0.03
AR	<b>0.69</b>	0.26	0.34	0.10
AS	0.52	0.26	<b>1.13</b>	0.23
ASA	<b>0.09</b>	0.33	<b>1.85</b>	0.47
AV	0.60	0.40	0.39	0.11

\*ниже предела определения <0.0001

Степень ароматичности из расчетных данных исследуемых асфальтенов таблицы 3.3 видно, что почти у всех образцов показатель выше среднего значения от **0.42 (образец АК)**, что указывает на сбалансированное соотношение ароматических и алифатических фрагментов (где 0 – чисто алифатические цепи, 1 – ароматические цепи). В структуре присутствуют конденсированные ароматические ядра (нафталинового/фенантренового типа), но значительную часть составляют нафтенопарафиновые мостики. Для образца ASA степень ароматичности равна **0.09**, что указывает на преобладание алифатических и нафтеновых структур с минимальным содержанием ароматических колец. Возможны изолированные бензольные кольца без конденсации.

Степень разветвленности алифатических фрагментов всех образцов лежит в диапазоне **0.26 – 0.47**, при нормальном интервале 0.2–0.5, свидетельствует о наличии разветвленных алкильных групп (изопреноидных структур), но без чрезмерного усложнения. Это приводит к повышению реакционной способности в термическом и каталитическом крекинге (разветвленные цепи легче разрываются) [156–159].

Степень окисления для всех образцов разнообразный, указывающий на разную структуру строения молекулы асфальтенов. Для образцов **ASH и AA**, степень окисления рассчитать не удалось, из-за низкого предела определения <0.0001 (в области 1605 см<sup>-1</sup> нет колебаний), что может свидетельствовать об отсутствии окислителя в структуре строения асфальтенов. Для образцов **ASA, AS и АК** данный показатель близок и выше 1, что указывает на значительное содержание кислородсодержащих групп: карбониллов (C=O), гидроксидов (–OH), карбоксидов (–COOH). Тогда как для образцов **AV и AR**,

данный показатель не превышает **0.4** и отвечает средней степени окисления: преобладают карбонильные (C=O) и эфирные (C–O–C) группы, ограниченное содержание карбоксильных групп (COOH) и возможно наличие хиноидных структур. Значение относительного содержания сульфоксидных фрагментов **0.47** у образца *ASA* указывает на значительное окисление сернистых соединений. Преобладают сульфоксиды (R-SO-R') над сульфонами (R-SO<sub>2</sub>-R'). Пренебрежимо малое содержание SO-групп **0.20** указывает на почти минимальное или отсутствие значимого окисления сернистых соединений, что характерно для всех остальных образцов [160–162].

Таким образом все образцы асфальтенов разнообразны по структурным особенностям внутримолекулярного строения. Многие образцы асфальтенов не имеют окислителей вовсе (низкое содержание Oх, SO), что указывает на деструкцию без окисления. Все асфальтены имеют умеренную разветвленную алифатическую структуру, что указывает на их высокую устойчивость и термическую стабильность. Термическая стабильность по данным ИК-коэффициентам возрастает в ряду *AS < AR < ASA < AK < ASH < AV < AA*, что согласуется с результатами ТГА.

#### **Исследование размерного состава в растворе методом лазерной дифракции**

Анализ распределения размеров частиц исходных образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов проводили методом лазерной дифракции в водной матрице олеата натрия (Табл. 3.4). Все исследуемые образцы характеризуются полимодальным распределением частиц по размерам, что является характерной особенностью асфальтеновых систем, средний диаметр частиц лежит в широком субмикронном диапазоне *от 0.5 до 104.3 мкм*. Для отдельных молекул асфальтена моделирование показывает широкий спектр агрегационного поведения, определяемого структурными особенностями: размером ароматического ядра, длиной алифатических цепей и наличием гетероатомов; комбинирование молекул с различными структурными характеристиками обуславливает сложные и многообразные эффекты молекулярной полидисперсности на процесс агрегации асфальтенов [163]. Этим объясняется полимодальный характер распределения частиц по размерам, наблюдаемый для всех без исключения исследуемых образцов. По данным распределения частиц по размерам, выделяют три типа асфальтенов: стабильные, коллоидные и флокулированные — в зависимости от размера агрегатов.

Средний размер частиц возрастает в ряду *ASH (0.5) → AA (3.7) → AS (14.5) → AR (19.4) → AV (22.0) → ASA (102.5) → AK (104.3) мкм*, что отражает принципиальные различия в агрегационном поведении образцов, обусловленные их молекулярной структурой. Асфальтены с более высокой ароматичностью, большей полярностью гетероатомов и более короткими алкильными цепями последовательно формируют более

крупные и полидисперсные агрегаты, демонстрируя более высокую скорость седиментации и большую внутреннюю нестабильность [164]. Это отображается у образца AR (нафтено-ароматический тип, степень ароматичности  $f_a = 0.57$ ,  $H/C = 0.98$ ) формирует частицы среднего диаметра 19.4 мкм при значительном расхождении среднего и медианы (19.4 и 41.9 мкм соответственно), тогда как менее ароматичные и более богатые водородом структуры формируют агрегаты меньшего размера с меньшей скоростью дестабилизации, что указывает на более высокую коллоидную стабильность. Данная закономерность также подтверждается для образца AS (парафино-нафтеновый тип,  $f_a = 0.48$ ): несмотря на более низкую ароматичность по сравнению с AR, его средний диаметр частиц (14.5 мкм) меньше, что согласуется с развитыми алифатическими боковыми цепями, препятствующими плотной упаковке ароматических ядер в агрегатах. Образец AA (природный асфальтит), демонстрирующий наибольшую термическую стабильность по данным ТГА (наименьшая суммарная потеря массы *53.11 масс. %*), характеризуется мелкодисперсными частицами (средний диаметр 3.7 мкм) с узким симметричным распределением. Это свидетельствует о высокой степени конденсированности и упорядоченности его структуры: более медленная кинетика агрегации может приводить к образованию мелких, более стабильных частиц, тогда как быстрая агрегация ведет к формированию нестабильных агрегатов [165]. Образцы АК и ASA, напротив, характеризуются максимальными размерами частиц (104.3 и 102.5 мкм соответственно) и наибольшими потерями массы при ТГА (*82.11 и 69.52 масс. %* соответственно), что указывает на их высокую агрегационную активность, обусловленную значительным содержанием алифатических и смолистых компонентов, способствующих межмолекулярным взаимодействиям и флокуляции [165].

Таблица 3.4 – Результаты распределения частиц по размерам асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов

Образец	Результаты распределения частиц		
	Средний диаметр частиц, мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм
AA	3.7	3.9	5.8
AS	14.5	34.8	62.5
AV	22.0	38.8	49.3
ASA	102.5	127.0	127.7
AK	104.3	112.1	127.7
ASH	0.5	0.5	0.5
AR	19.4	41.9	62.5

Для проведения углубленного структурного анализа методами рентгенофазового анализа и структурно-группового анализа были отобраны два образца асфальтенов — *AS* и *AR* — принципиально различающихся по природе материнской нефти. Указанные образцы выделены из нефтей, относящихся к двум генетически различным типам по классификации А.А. Петрова: в парафино-нафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтеновых веществ мало (*AS*), тогда как нафтено-ароматические нефти характеризуются преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяжелых фракциях (*AR*).

Подобный подход к сравнительному исследованию апробирован в литературе: проведен сравнительный анализ состава и структуры асфальтеновых компонентов нефтей метано-нафтенового и нафтено-ароматического типов, в ходе которого выявлены сходства и различия в их структурно-групповом составе, составе фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики, и составе соединений, окклюдированных макромолекулами [166].

#### **Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ провели для двух разных образцов асфальтенов (*AS* и *AR*), для сравнения макроструктуры. Результаты представлены в таблице 3.5 и рисунке 3.3. Молекулы *AR* более ароматичные ( $f_{a.p.}$  0.57) и имеют меньший диаметр кластера ( $L_c$  11.54) по сравнению с *AS* ( $f_{a.p.}$  0.48 и  $L_c$  18.20). Диаметр ароматического слоя ( $L_a$ ) и среднее число ароматических циклов в слое ( $NO_a$ ) у *AR* в 1.7 раза больше, что в целом связано с их повышенной ароматичностью. Однако следует отметить, что количество ароматических слоев в пачке больше у *AS* (параметр  $M$ ). Расстояние между ближайшими насыщенными структурами в случае асфальтенов *AR* несколько больше ( $d_r$ , 4.55).

Таблица 3.5 – Параметры макроструктуры асфальтенов (AS и AR) методом рентгенофазового анализа

Параметр	Образцы асфальтенов		Обозначение
	AS	AR	
$d_m, \text{Å}$	3.59	3.60	Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке (рассчитывается по формуле Брэгга: $d \cdot m^* = \lambda / 2 \sin \Theta_{002}$ )
$d_\gamma, \text{Å}$	4.45	4.55	Расстояние между насыщенными структурными фрагментами (смежными алифатическими цепями или нафтеновыми циклами) в пачках
$L_a, \text{Å}$	23.43	38.77	Средний диаметр ароматического слоя
$L_c, \text{Å}$	18.20	11.54	Средняя высота пачки ароматических слоев
M	6.07	4.21	Количество ароматических слоев в пачке
$NO_a$	8.79	14.54	Среднее число ароматических колец в слое
$f_{a.p.}$	0.48	0.57	Степень ароматичности молекул асфальтена
$f_o$	0.14	0.14	Степень перекрытия 002- и $\gamma$ -полос
$\varphi_a$	0.34	0.43	$f_{a.p.} - f_o$

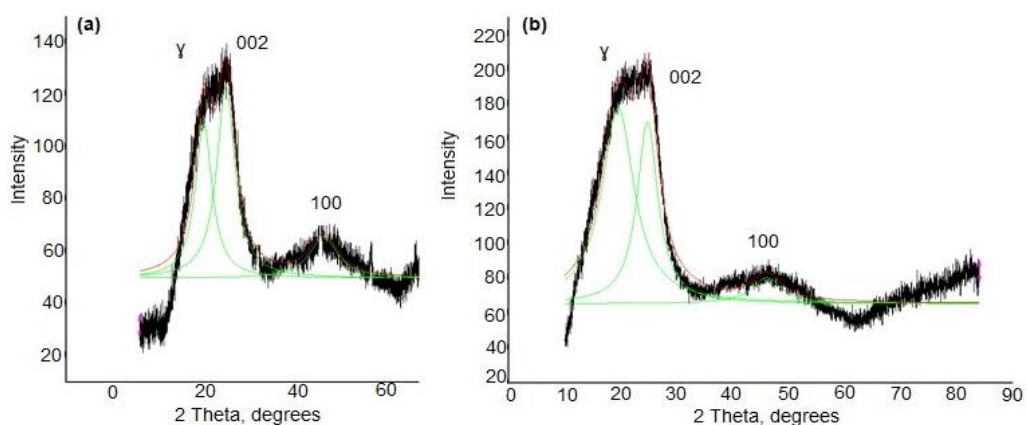


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы исследуемых образцов асфальтенов: а) AS; б) AR

Несмотря на более высокую степень ароматичности молекул AR ( $f_{a.p.} = 0.57$ ),  $\gamma$ -полоса на рентгенограмме данного образца отличается большей интенсивностью. Это обуславливается структурными особенностями молекул AR:  $\gamma$ -полоса отражает межмолекулярное расстояние между смежными насыщенными структурными фрагментами, к которым относятся не только алифатические боковые цепи, но и нафтеновые циклы, конденсированные с ароматическим ядром. Согласно данным

структурно-группового анализа, число нафтеновых циклов в молекуле AR составляет 13.80, что в 1.74 раза превышает соответствующий показатель для AS ( $R_n = 7.94$ ). Это указывает на более высокий вклад насыщенных структурных фрагментов в интенсивность  $\gamma$ -рефлекса. Также большой диаметр ароматического слоя у AR ( $L_a = 38.77 \text{ \AA}$ ) формирует более развитую периферийную насыщенную зону вокруг крупного конденсированного ароматического кластера, что также усиливает  $\gamma$ -рассеяние. Таким образом, одновременное присутствие высокой ароматичности и интенсивной  $\gamma$ -полосы в образце AR свидетельствует о структуре типа «континент» с крупным полиареновым ядром, окруженным развитой периферийной нафтеновой системой [167].

### Структурно-групповой анализ

Данные о химической структуре асфальтенов, выделенных из нефти двух разных месторождений (AS и AR) были получены методами РФЭС и ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  с использованием подхода структурно-группового анализа (СГА) [168]. Результаты СГА представлены в таблице 3.6, в которой приведены основные параметры, характеризующие структурные особенности исследованных образцов асфальтенов. Важно отметить, что эти параметры характеризуют усредненную молекулу асфальтена [133, 134, 169].

Таблица 3.6 – Результаты структурно-группового анализа AS и AR

Параметр	Образцы асфальтенов	
	AS	AR
$C_a$	18.45	61.20
$C_n$	26.58	54.40
$C_p$	2.38	3.99
$f_a$	38.92	51.20
$f_n$	56.06	45.50
$f_p$	5.03	3.30
$R_t$	12.51	29.20
$R_a$	4.57	15.40
$R_n$	7.94	13.80
$C^*$	25.84	47.84
$C_p^*$	1.30	1.59
$C_a^*$	3.80	6.64
$C_\gamma^*$	1.30	1.60

Асфальтены AR имеют более высокую степень ароматичности по сравнению с асфальтенами AS (параметр  $f_a$  51.20 и 38.92 для AR и AS, соответственно), что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа (Табл. 3.5). Число атомов углерода в AR выше ( $C_n$  54.40), как и число ароматических и нафтеновых циклов ( $R_a$  15.40,  $R_n$  13.80), а также общее количество циклов в молекуле (29.20). Количество парафиновых

структурных фрагментов в AR очень невелико по сравнению с нафтеновыми и ароматическими.

Содержание парафиновых структурных фрагментов в молекулах асфальтенов AS низкое (параметры  $C_p$  и  $f_p$  в таблице 6), в то время как исходная нефть относится к парафино-нафтеновому типу. Это может быть связано с преобразованием органического вещества, в ходе которого парафиновые структуры были удалены в процессе катагенеза, что способствовало более высокому содержанию парафинов в нефти [169]. Тем не менее, доля атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах в молекулах AS в 1.5 раза выше, чем в AR ( $f_p$  в таблице 3.6). Однако длина парафиновых цепей в AS меньше, чем в AR. Следует также отметить несколько большее количество нафтеновых структур в образце AS ( $f_n$ ). Соответственно, число атомов углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положениях по отношению к нафтено-ароматическому ядру в AR больше из-за большего размера молекул ( $C_{\alpha^*}$ ,  $C_{\gamma^*}$ ).

#### **Просвечивающая электронная микроскопия асфальтенов**

Метод ПЭМ позволил охарактеризовать особенности морфологии и степень структурной упорядоченности исследуемых образцов асфальтенов на наноуровне. В данном случае приведены результаты анализа двух асфальтенов разного генезиса AS и AR (Рис. 3.4). Анализ ПЭМ-изображений показал, что асфальтены из остаточных такая структура обусловлена главным образом алкильными боковыми цепями, которые препятствуют упорядоченному стекингу ароматических слоев.

Это в полной мере характерно для обоих исследуемых образцов: оба типа асфальтенов демонстрируют спутанную морфологию с различной степенью выраженности упорядоченных доменов. Наблюдаемая спутанная структура обусловлена прежде всего алкильными цепями, препятствующими стекингу ароматических слоев, разупорядоченные и аморфные структуры, вызванные неполноценным стекингом ароматических листов, отчетливо выражены как на краях, так и во внутренней части образца.

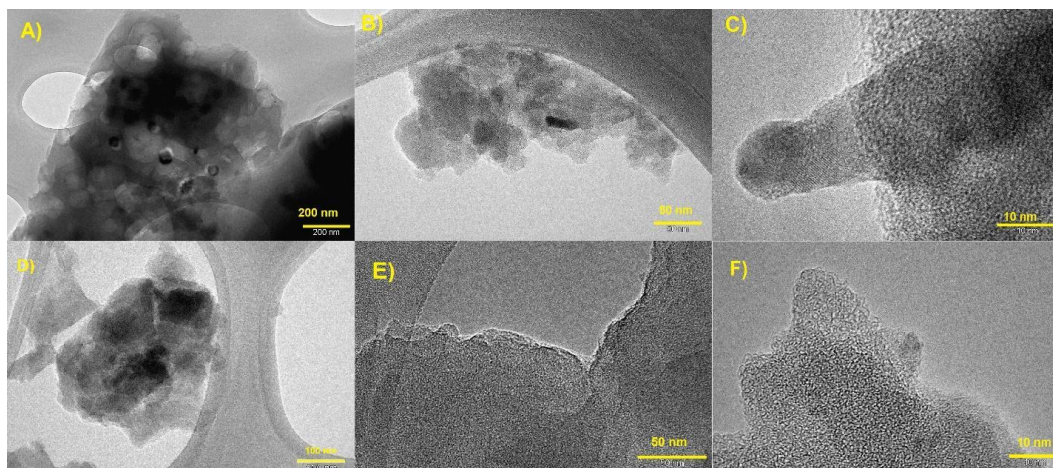


Рисунок 3.4 – Результаты ПЭМ-анализа образцов асфальтенов AS и AR:

A) AS при 200 нм; B) AS при 50 нм; C) AS при 10 нм;

D) AR при 100 нм; E) AR при 50 нм; F) AR при 10 нм.

### Заключение по главе 3

В результате комплексного физико-химического исследования состава и свойств асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов с применением взаимодополняющих аналитических методов получена глубокая характеристика исследуемых объектов, отражающая принципиальные различия и сходства в их молекулярном строении, элементном составе, термическом поведении и дисперсных свойствах.

Установлено, что природа материнской нефти и генезис асфальтенсодержащих отходов оказывают определяющее влияние на структурные характеристики молекул асфальтенов. Образцы, выделенные из нефтей различных генетических типов по классификации *А.А. Петрова*, существенно различаются по степени ароматичности (от 0.48 AS до 0.57 AR), а также по разветвленности конденсированного полиароматического ядра, длине и разветвленности алифатических боковых цепей, а также по характеру и количеству гетероатомных фрагментов. Структурно-групповой анализ подтвердил эти закономерности в различии: число ароматических и нафтеновых циклов в молекуле AR  $\approx$  в 3 раза превышает соответствующие значения для AS, что свидетельствует о значительно более развитой циклической системе в молекулах нафтено-ароматического асфальтена. Также полоса в области  $720 \text{ см}^{-1}$  по результатам ИК-спектроскопии подтвердила наибольшее развитие длинноцепочечных алифатических фрагментов в образцах AS и ASA, тогда как в образцах AR и AA данная полоса минимальна.

Термогравиметрический анализ в инертной среде позволил идентифицировать четыре стадии термической деструкции и выстроить ряд термической стабильности

образцов на основе суммарной потери массы: от наименее стабильного АК (82.11 масс. %) до наиболее стабильного АА (53.11 масс. %), что наглядно демонстрирует значительную вариабельность реакционной способности исследуемых материалов. Интенсивность и характер термического разложения определяется степенью ароматичности, содержанием и природой гетероатомов, а также развитостью алифатических фрагментов. Таким образом, образец АСА выделяется высокими потерями массы на третьей стадии деструкции молекулы асфальтенов (50.47 масс. % при 400–515 °С), что согласуется с его минимальным индексом ароматичности по данным ИК-спектроскопии ( $A_{\text{ar}} = 0.09$ ) и максимальной степенью окисления ( $O_{\text{ox}} = 1.85$ ), что указывает на быструю окислительную деструкцию. Элементный анализ подтвердил высокоуглеродистую природу всех исследуемых объектов (содержание углерода 77–85 масс. % по данным CHNS/O), что в принципе предопределяет их перспективность в качестве прекурсоров углеродных материалов. Среди гетероатомов превалирует по содержанию серы от 1.20 масс. % (АР) до 6.74 масс. % (АА), присутствующая преимущественно в тиофеновой и сульфидной формах и оказывающая непосредственное влияние на термическую стабильность образцов. Ванадий и никель во всех образцах предположительно представлены в форме металлопорфириновых комплексов в количествах, не превышающих сотых долей процента, однако их присутствие может оказывать каталитическое воздействие на процессы структурной трансформации при переработке. Исследование дисперсного состава выявило полимодальное распределение частиц во всех образцах в широком диапазоне от 0.5 мкм (АШ) до 104.3 мкм (АК), что свидетельствует о существенных различиях в агрегационном поведении и коллоидных свойствах образцов. Установлена корреляция между размером частиц и термической стабильностью: образцы с мелкодисперсной упорядоченной структурой (АШ, АА) демонстрируют наибольшую термическую стабильность, тогда как образцы с крупными полидисперсными агрегатами (АК, АСА) характеризуются наименьшей устойчивостью к термическому воздействию и наибольшей склонностью к флокуляции.

Результаты комплексного исследования демонстрируют устойчивые корреляции между структурными, химическими и физическими характеристиками асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов. Полученные данные формируют необходимую фундаментальную основу для интерпретации закономерностей структурной трансформации исследуемых материалов в условиях высокотемпературной переработки и прогнозирования свойств, образующихся УМ, что составляет предмет рассмотрения последующих глав диссертации.

#### ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Для оценки оптимизации режимов при переработке в поле высокотемпературной плазме дугового разряда в открытой воздушной среде в качестве модельных объектов были выбраны два принципиально различных по природе и генезису материала: природный асфальтит (АА) и асфальтены, выделенные из нефти 2-го месторождения (ASH). Оба образца представляют собой концентрированные источники асфальтовых компонентов, обеспечивающие воспроизводимость эксперимента и достаточный выход углеродного материала при переработке навески массой до 1 г. Также выбранные образцы существенно различаются по структурным характеристикам и элементному составу: природный асфальтит характеризуется наибольшей термической стабильностью среди всех исследуемых образцов (суммарная потеря массы по данным ТГА составляет 53.11 масс. %), высокой степенью конденсированности молекулярной структуры и максимальным содержанием металлопорфириновых комплексов V и Ni, тогда как образец ASH отличается значительным содержанием серы (6.40 масс. % по CHNS/O), более развитой алифатической составляющей и существенно меньшей термической стабильностью (суммарная потеря массы 75.28 масс. %). Образец ASH выделен из нефти парафино-нафтенового типа также как AS и АК, но из них в данной группы имеет максимальный выход асфальтенов (6.26 масс. %). Таким образом, совместное исследование этих двух образцов позволяет охватить два предельных случая реакционной способности асфальтенового сырья в высокотемпературном поле электродугового реактора переработки и сформулировать режимные рекомендации, применимые к широкому спектру исходных материалов.

У образца ASH, проводили две независимые серии экспериментов: в первой варьировали силу тока (75–125 А) при постоянном времени 30 с, во второй — время инициирования разряда (10–40 с) при фиксированном токе 100 А. Раздельное варьирование тока и времени позволило установить независимый вклад каждого параметра в степень графитизации продукта и газовый состав реакционной среды, что в конечном счете обеспечило обоснованный выбор оптимального режима — 100 А, 30 с — как обеспечивающего максимальный выход водорода при полной переработке исходного образца с минимальными энергетическими затратами (средняя мощность  $\approx 2.9$  кВт, энергия рабочего цикла  $\approx 123$  кДж).

При переработке природного асфальтита варьировали силу тока (50–125 А) при фиксированном времени инициирования разряда 30 с, поскольку, как показали

предварительные эксперименты с образцом АШН, данного времени (30 с) воздействия оказывается достаточно для полной переработки образца при токах 100 А и выше, а задача состояла прежде всего в определении минимально необходимой мощности разряда, обеспечивающей формирование графитоподобной структуры с максимальным выходом водорода.

Переработку исследуемых образцов АШН и АА проводили на электродуговом реакторе открытого типа с горизонтальным расположением электродов. Устройство реактора подробно описано в главе 2 в разделе методик.

#### 4.1 Переработка асфальтенов выделенных из нефти

На примере переработки асфальтенов, выделенных из нефти (АШН), был определен режим работы дугового реактора постоянного тока — сила тока 100 А и время дуговой стадии 30 с, — обеспечивающий переработку 1 г с максимальным выходом водорода и образованием УМ с графитоподобной структурой. Было проведено две серии экспериментов: в первой серии осуществлялось изменение силы тока в диапазоне от 75 до 125 А с шагом 25 А при фиксированном времени 30 с; вторая серия реализована при изменении времени дуговой стадии от 10 до 40 с с шагом 10 с при фиксированной силе тока 100 А. Условия экспериментов и состав формирующейся газовой среды приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры переработки АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора и состав формирующейся газовой среды

№	I, А	t, с	m <sub>исх</sub> , Г	m <sub>итог</sub> , %	H <sub>2</sub> , л	CH <sub>4</sub> , л	CO <sub>2</sub> , л	CO, л	SO <sub>2</sub> , л	H <sub>2</sub> S, л
1	75	30	1	55	0.170	0.210	0.038	0.039	0.000	0.002
2	100	30	1	59	0.231	0.050	0.083	0.048	0.000	0.001
3	125	30	1	66	0.185	0.078	0.112	0.078	0.000	0.000
4	100	40	1	58	0.185	0.044	0.111	0.096	0.000	0.001
5	100	20	1	52	0.166	0.390	0.040	0.046	0.000	0.001
6	100	10	1	90	0.052	0.031	0.025	0.022	0.000	0.000

Увеличение силы тока с 75 до 125 А приводит к монотонному росту концентрации газов CO<sub>2</sub> и CO (Рис. 4.1а), что обусловлено двумя конкурирующими процессами: 1) повышение мощности разряда сопровождается ростом температуры в реакционной зоне, что вызывает усиленную эрозию графитовых электродов с выделением углеродных частиц. Высокие температуры при плазменном воздействии могут приводить к испарению и эрозии электродов, эти частицы графита окисляются кислородом воздуха с

образованием CO и CO<sub>2</sub>. 2) при повышении температуры интенсифицируется окислительная деструкция органической матрицы ASH, что также приводит к выделению углеродсодержащих газов. Тепловое воздействие в поле плазмы функционируют в условиях термодинамического равновесия и могут легко достигать температур газа, превышающих 3000 К. Локальный характер, неоднородность и высокая скорость реакций в тепловом поле обеспечивает эффективное и селективное получение химических продуктов [170].

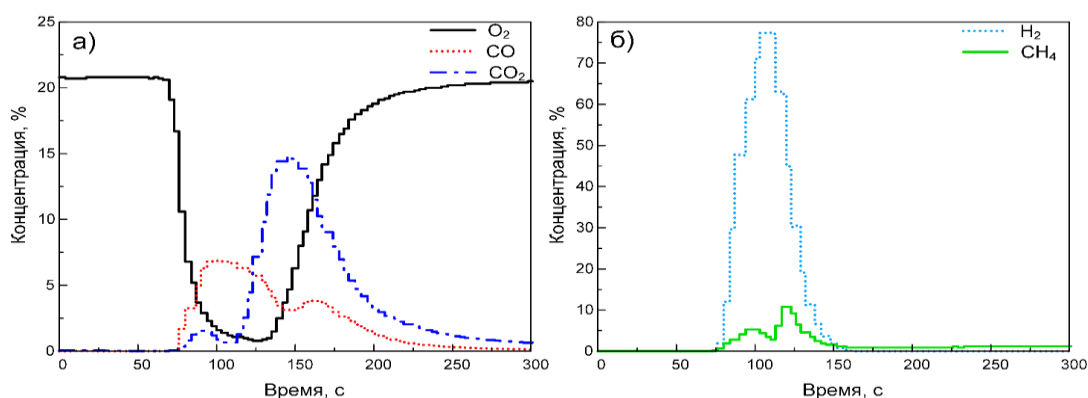


Рисунок 4.1 – Зависимость концентраций компонентов газовой смеси: а) CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>; б) H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> от времени, при воздействии дугового разряда на ASH при силе тока 100 А

Содержание водорода достигает максимума при силе тока 100 А (Рис. 4.1), как при переработке природного асфальтита, описанного ранее в главе. Дальнейшее увеличение силы тока до 125 А приводит к снижению концентрации водорода, что, по-видимому, также связано с высокой температурой в зоне реакции, что приводит к сжиганию выделяющегося водорода и, соответственно, снижению концентрации H<sub>2</sub>. При значении силы тока в 75 А наблюдается повышенное содержание метана (Табл. 4.1) в связи с формированием температур, недостаточных для разложения CH<sub>4</sub> на компоненты. Известно, что при нагревании метана выше 1200 °С происходит процесс его разложения на углерод и водород [171], что согласуется с результатами повышения выхода водорода и углеродсодержащих газов.

Содержание водорода достигает максимума при силе тока 100 А (Рис. 4.1б). Дальнейшее увеличение силы тока до 125 А приводит к снижению концентрации H<sub>2</sub>, что связано с избыточной температурой в зоне реакции (при повышении силы тока возрастает температура в зоне реакции): при высоких значениях подводимой мощности молекулярный водород диссоциирует на атомарный, который рекомбинирует с кислородом воздуха и углеродными радикалами, снижая суммарный выход H<sub>2</sub> в газовую фазу. При силе тока 75 А наблюдается повышенное содержание метана в газовой фазе (Табл. 4.1), что обусловлено недостаточной температурой в зоне реакции для его полного

разложения. При токе 75 А данный температурный порог не достигается в достаточном объеме реакционной зоны, вследствие чего  $\text{CH}_4$  накапливается в газовой фазе. В высокотемпературном поле процесс разложения метана термически обусловлен. При достижении необходимых температур основными продуктами разложения являются водород и углеродсодержащий материал, что согласуется с наблюдаемым ростом выхода  $\text{H}_2$  и снижением содержания  $\text{CH}_4$  при увеличении тока от 75 до 100 А [172].

Проведен рентгенофазовый анализ продуктов переработки АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора при разных условиях, результаты представлены на рисунке 4.2.

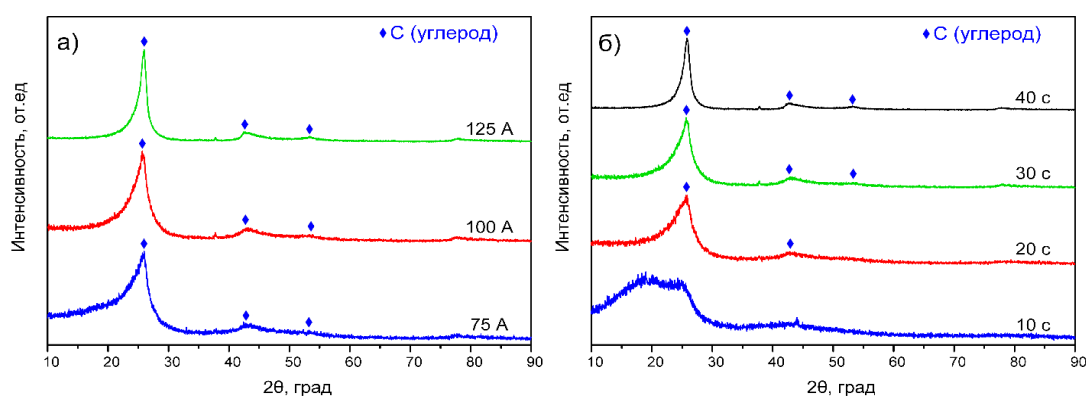


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы УМ полученного при переработке АШН: а) образцы, полученные при изменении силы тока дугового реактора ( $t = 30$  с); б) образцы, полученные при изменении времени дуговой стадии ( $I = 100$  А)

Анализ рентгенограмм (Рис. 4.2а) образцов УМ, полученных при выполнении серии экспериментов по изменению силы тока источника постоянного тока, показал, что каждый образец имеет графитоподобную структуру. В свою очередь, увеличение значения силы тока приводит к сужению аморфного гало, которое свидетельствует о преобладании рентгеноаморфной фракции. Увеличение времени дуговой стадии (Рис. 4.2б) также приводит к повышению кристалличности формирующейся графитоподобной структуры УМ, однако, при снижении времени переработки до 10 с формирование графитоподобной структуры не происходит, что свидетельствует об аморфном строении данного образца, подтверждаемое наличием тягучей фазы асфальтенов АШН на дне тигля после переработки.

Таким образом, данные серии экспериментов подтверждают правильность выбранных режимов для переработки АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора (время дуговой стадии 30 с и сила тока 100 А) и обеспечивают максимальный выход водорода при полной переработке исходного образца при минимальных энергетических затратах.

Термическое исследование АШН и продуктов его переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора представлено на рисунках 4.3 и 4.4 и в таблице 4.2.

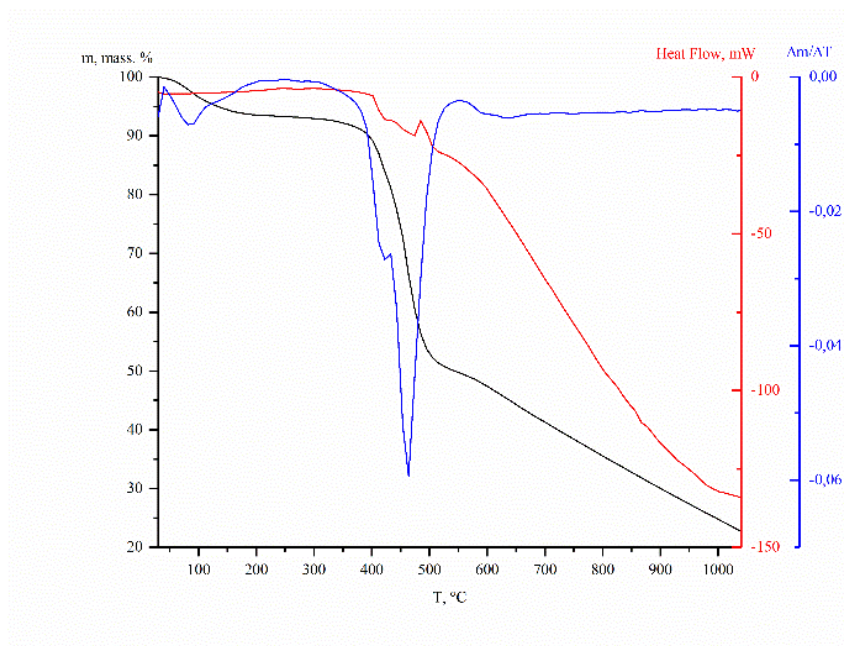


Рисунок 4.3 – Результаты термического анализа АШН в инертной среде ( $N_2$ )

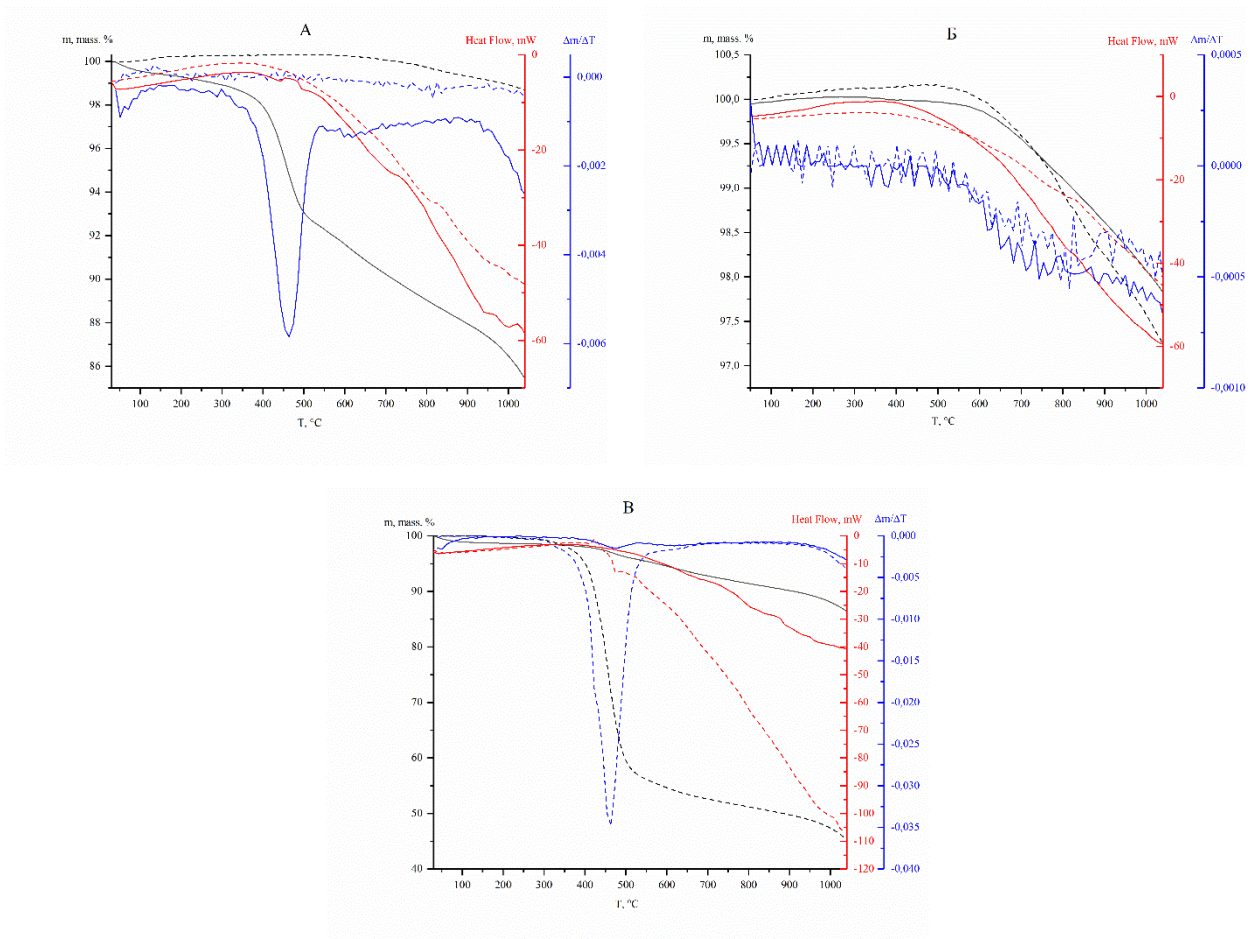


Рисунок 4.4 – Результаты термического анализа УМ, полученного при переработке АШН в разных условиях: а) время иницирования 30 с при силе тока 75 А (прямая кривая) и 125 А (пунктирная кривая); б) сила тока 100 А с временем иницирования разряда 30 с (прямая кривая) и 40 с (пунктирная кривая); в) сила тока 100 А с временем иницирования разряда 20 с (прямая кривая) и 10 с (пунктирная кривая)

Таблица 4.2 – Результаты термического анализа АШН при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора при разных режимах и продуктов переработки

Температурный интервал, °С	АШН	Температурный интервал, °С	Потери массы, %					
			Время инициирования 30 с при силе тока, А			Сила тока 100 А с временем инициирования разряда, с		
			75	100	125	10	20	40
30 – 400	10.84	30 – 557	7.81	0.07	1.34	44.09	4.68	2.79
400 – 515	37.80	557 – 1040	6.84	2.13		10.87	9.07	
515 – 1040	26.63	Сумма	14.65	2.19		54.96	13.75	
Сумма	75.28							

По кривым ТГА АШН (Рис. 4.3) можно отметить ярко выраженную ступень потери массы в температурном интервале 400–515 °С с максимумом 455°С (Рис. 4.3, кривая ДТА). Данный интервал относится к термическому разложению молекул асфальтенов. Термическое разложение сопровождается деструкцией молекул по связям их углеродного скелета, происходит разрушение углерод-углеродных и углерод-гетероатом взаимодействий в нафтеноароматических ядрах молекул асфальтенов. При увеличении температуры выше 515 °С деструкция продолжается, но скорость термического разложения снижается, за счет разрушения более прочных внутримолекулярных взаимодействий, что подтверждается потерями массы. В высокотемпературном интервале термическое разложение сопровождается деструкцией в углерод-углеродном каркасе молекул асфальтенов по более прочным связям. Потери при этом составляют АШН – 26.63 масс. %. На ДТА кривых эндотермический эффект в температурном интервале 60-190 °С относится к потере массы связанной с удалением кристаллизационной и связанной воды, а также легкой аморфной фракцией, которую также наблюдаем на ИК. Эндотермический эффект в температурном интервале 400–515 °С связан с деструкцией асфальтенов. Асфальтены АШН в этом интервале теряют 37.80 масс. %. Свыше 515°С на кривых ДТА не наблюдается четко выраженных эффектов.

Термогравиметрические кривые УМ, полученного при 100А 10 с, 100 А 20 с и 75 А 30 с имеют явно выраженный излом потери массы при 360-540°С (Рис. 4.4). Данный температурный интервал указывает на разрушение аморфной фазы и разрыву краевых С-Н, углерод–углеродных и углерод–гетероатом связей в структурных фрагментах асфальтенов АШН, что также сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом

при 453°C, отображающимся на кривых ДТА и ДСК (Рис. 4.4). Тогда как УМ полученный при 100 А 30 с, 100 А 40 с и 125 А 30 с имеет плавную линию потери массы на всем температурном интервале (Рис. 4.4), потери массы которых составили 2.19, 2,79 и 1.34 масс. % соответственно (Табл. 4.2).

Результаты термогравиметрического анализа УМ (Табл. 4.2) показывают, что наиболее термически стабильным получился УМ при силе тока 125 А и времени инициирования 30 с с потерей массы 1.34 масс. %. УМ, полученный при 100А 10 с, 100 А 20 с и 75 А 30 с на всем температурном интервале 30-1030 °С теряет массы 54.96, 13.75 и 14.65 масс. % соответственно, что указывает на наличие не переработанных асфальтенов в структуре УМ, следовательно, данные условия не подходят для переработки асфальтенов за счет недостающей мощности реактора.

На основании описанных данных термостабильность УМ увеличивается в ряду с режимами переработки: 100 А за 10 с (54.96 масс. %) < 75 А за 30 с (14.65 масс. %) < 100 А за 20 с (13.75 масс. %) < 100 А за 40 с (2.79 масс. %) < 100 А за 30 с (2.19 масс. %) < 125 А за 30 с (1.34 масс. %). Таким образом можно отметить, что УМ полученный при 100 А за 10 с, 75 А за 30 с и 100 А за 20 с имеет в составе аморфную фракцию и подтверждает неполную переработку образца АШН. Образец 100 А за 30 с и более считается полностью графитированным, за счет минимальной потери массы. Повышение степени структурной организации и уменьшение содержания легкоразлагаемых компонентов ведет к резкому снижению потери массы в процессе нагрева. Устойчивость к температуре выше 800 °С служит маркером степени графитизации, и только образцы, полученные при оптимальных условиях 100–125 А за 30 с и 100 А за 40 с, соответствуют термостойкому УМ с высокой долей графитоподобной фазы.

По данным элементного анализа методом ЭРФА (Табл. 4.3) содержание углерода в продуктах переработки АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора закономерно возрастает с увеличением как силы тока, так и времени инициирования разряда. При варьировании тока (серия 1, время переработки фиксированное 30 с) содержание С увеличивается с 98.3 масс. % (75 А) до 98.9 масс. % (125 А); при варьировании времени (серия 2, сила тока фиксированная 100 А) максимальное содержание С достигается при 30 и 40 с (99.0 масс. %), тогда как при 10 и 20 с оно несколько ниже — 98.6 и 98.3 масс. % соответственно, что свидетельствует о недостаточной глубине переработки при малых временах воздействия. Содержание серы монотонно снижается при увеличении тока от 1.7 (75 А) до 0.9 масс. % (30 с при 100 А), что обусловлено разрушением лабильных серосодержащих связей и выделением H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> в газовую фазу [152]. Содержание хлора в продуктах переработки резко снижается по

сравнению с исходным АШН (0.136 масс. %) до следовых значений (<0.001 масс. %) при 30 и 40 с, что свидетельствует об эффективном удалении хлорсодержащих фрагментов при переработке.

Таблица 4.3 – Результаты ЭРФА и СННС/О исследуемых образцов АШН и продуктов переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора

Элемент	АШН	Элементный состав методом ЭРФА, масс. %					
		Время инициирования 30 с, сила тока, А		Сила тока 100 А при времени инициирования, с			
		75	125	40	30	20	10
С	98.3	98.3	98.9	99.0	99.0	98.3	98.6
S	1.6	1.7	1.1	1.0	0.9	1.6	1.4
V	0.021	0.040	0.042	0.040	0.050	0.045	0.020
Ni	0.004	0.006	0.005	0.005	0.011	0.008	0.004
Cl	0.136	0.004	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.029
Al	0.004	0.004	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003
Ca	0.002	0.003	0.006	0.006	0.005	0.004	0.002
Fe	< 0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	< 0.001
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	< 0.001
Элемент	АШН	Элементный состав методом СННС/О, масс. %					
		Время инициирования 30 с, сила тока, А		Сила тока 100 А при времени инициирования, с			
		75	125	40	30	20	10
С	80.23±0.050	83.76±0.280	93.53±0.370	92.99±0.060	94.70±0.490	84.91±0.100	81.04±0.63 5
Н	7.87±0.011	3.61±0.205	0.84±0.018	0.80±0.034	0.76±0.055	2.17±0.010	6.42±0.209
N	1.97±0.050	2.33±0.050	1.34±0.090	1.37±0.180	0.90±0.040	2.59±0.020	2.36±0.210
S	6.40±0.123	5.82±0.063	3.47±0.051	4.30±0.184	2.79±0.200	5.62±0.032	6.76±0.200
O*	6.53	4.48	0.82	0.54	0.85	4.71	3.42

\* расчетные данные – разница от 100 масс. %

Содержание ванадия в продуктах переработки превышает значение в исходном АШН (0.021 масс. %) во всех режимах, что обусловлено эффектом концентрирования металлопорфириновых комплексов в твердом углеродном остатке. При варьировании тока содержание V возрастает от 0.040 (75 А) до 0.042 масс. % (125 А); при варьировании времени максимум наблюдается при 30 с (0.050 масс. %), тогда как при увеличении времени до 40 с содержание V несколько снижается до 0.040 масс. %, что может свидетельствовать о начале частичной удалении ванадия при более длительном воздействии высоких температур. По мере роста температуры доля остаточного ванадия снижается, а доля летучей фракции возрастает, что согласуется с данными ТГА.

Содержание никеля демонстрирует схожую тенденцию концентрирования. При варьировании времени максимум Ni достигается при 30 с (0.011 масс. %), после чего при 40 с снижается до 0.005 масс. % [173].

По данным CHNS/O при переработке ASH в высокотемпературном поле электродугового реактора происходит глубокая структурная трансформация образца, подтверждаемая следующими закономерностями. Содержание углерода возрастает от 80.23 масс. % в исходном ASH до максимального значения 94.70 масс. % в УМ, полученном при 100 А за 30 с, что свидетельствует о наиболее полной графитизации при данном режиме. При недостаточных режимах (100 А за 10 с и 75 А за 30 с) содержание С составляет лишь 81.04 и 83.76 масс. % соответственно, указывая на присутствие значительной доли переработанных асфальтовых фрагментов. Одновременное резкое снижение содержания водорода — с 7.87 до 0.76 масс. % при оптимальном режиме 100А 30с — подтверждает интенсивное дегидрирование и ароматическую конденсацию в ходе графитизации. Содержание серы по CHNS/O снижается при оптимальных режимах до 2.79 масс. % (100 А, 30 с), однако при 40 с наблюдается аномальный рост до 4.30 масс. %, что обусловлено, по всей видимости, частичным перераспределением серы между химическими формами при избыточном времени воздействия. В частности, возможным образованием термически устойчивых тиофеновых структур в результате вторичных реакций конденсации. Содержание азота достигает минимума (0.90 масс. %) при 100 А за 30 с вследствие разрушения пиридиновых и пиррольных структурных фрагментов, однако при недостаточных режимах (100 А за 10–20 с и 75 А за 30 с) наблюдается его повышение до 2.33–2.59 масс. %, что связано с фрагментацией асфальтовых молекул с образованием свободных радикалов, реагирующих с атмосферным азотом [174, 175]. Содержание кислорода (расчетный O\*) снижается с 6.53 масс. % в исходном ASH до минимальных значений 0.54–0.85 масс. % при 100 А за 30–40 с, что отражает максимальную глубину окислительной деструкции органической матрицы при оптимальных режимах. Таким образом, на основании совокупности данных ЭРФА и CHNS/O наиболее полно графитированный углеродный материал с минимальным содержанием гетероатомных примесей формируется при времени инициирования разряда 30 с при силе тока 100 А.

Исследование образцов ASH и УМ методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках KBr с массовой долей образца 0.6 масс. %, результаты представлены на рисунке 4.5.

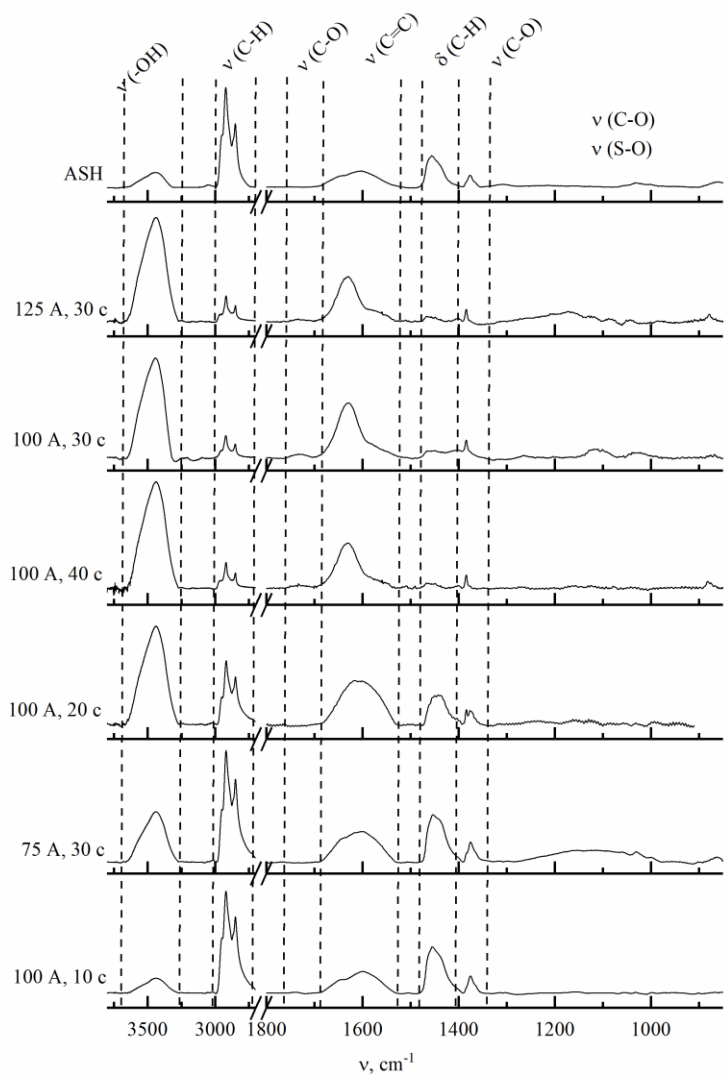


Рисунок 4.5 – ИК-Фурье спектры ASH и продуктов переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора в разных условиях: с разной силой тока 75, 100 и 125 А за 30 с; при 100 А и временем разряда 10, 20, 30 и 40 с

Наблюдаемое увеличение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области  $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  (Рис. 4.5, спектр ASH) в ИК-спектрах продуктов переработки ASH при токе 100 А во временном диапазоне 10–30 с. Данный эффект является закономерным и физически обоснованным следствием переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора в открытой воздушной среде. Воздушная высокотемпературная переработка активно способствует гидроксильрованию поверхности, образованию –ОН групп, повышая гидрофильность поверхности материала. Реактивные кислородные радикалы ( $\cdot\text{O}$ ) и гидроксильные радикалы ( $\cdot\text{OH}$ ), генерируемые в зоне дугового разряда, присоединяются к краевым атомам углерода формирующихся графитоподобных частиц, образуя фенольные, спиртовые и карбоксильные –ОН группы.

При этом ряд характеристических полос кислородсодержащих функциональных групп — при 1030, 1400, 1720 и 3600  $\text{см}^{-1}$  — закономерно возрастает по интенсивности под действием переработки. Данные полосы характеризуют валентные колебания С–ОН (1030  $\text{см}^{-1}$ ), деформационные колебания СОН (1400  $\text{см}^{-1}$ ), валентные колебания С=О (1720  $\text{см}^{-1}$ ) и О–Н (3600  $\text{см}^{-1}$ ) [176]. Максимальная интенсивность полосы О–Н наблюдается при времени иницирования 10–30 с, поскольку при данных режимах накопление поверхностных кислородсодержащих групп опережает их термическое разложение. При более длительной обработке (40 с) содержание кислородсодержащих функциональных групп снижается вследствие явления «перерасхода», когда избыточная энергия разряда приводит к разложению ранее образованных –ОН групп до СО и СО<sub>2</sub>.

В области 3000–2800  $\text{см}^{-1}$  наблюдается триплет валентных асимметричных и симметричных колебаний –СН, –СН<sub>2</sub> и –СН<sub>3</sub>. Это обусловлено наличием кислородсодержащих мостиков в молекуле асфальтенов. Валентные колебания С=С в области 1690–1550  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи углерод-углерод в ароматических фрагментах молекул асфальтенов. На ИК-спектрах также наблюдается триплетная полоса поглощения деформационных колебаний С–Н (1490–1370  $\text{см}^{-1}$ ) в структуре разветвленных фрагментов –СН<sub>2</sub>, –СН<sub>3</sub> [151]. Колебание в широкой области 850–1000  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связей S=O в сульфоксидных структурных фрагментах молекул асфальтенов [149, 152].

В момент переработки асфальтенов АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора, в структуре их молекул происходит деструкция внутримолекулярной структуры, что подтверждается (Рис. 4.5) снижением интенсивности в 10 раз валентных колебаний С–С в ароматических структурах нафтено-ароматического каркаса углеродного материала (1550–1725  $\text{см}^{-1}$ ), валентных симметричных и асимметричных колебаний С–Н (3000–2780  $\text{см}^{-1}$ ) и дублет деформационных колебаний С–Н (1490–1380  $\text{см}^{-1}$ ). Валентные колебания карбоксильной группы С=О присутствуют в микронных количествах в области 1370  $\text{см}^{-1}$  и 1750  $\text{см}^{-1}$ . В диапазоне 850–1000  $\text{см}^{-1}$  происходит также наложение валентных колебаний S–O, которые также снижаются при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора, вследствие разрушения серосодержащих связей. Установлено, что при переработке асфальтенов АШН в высокотемпературном поле электродугового реактора происходит деструкция нафтеноароматического каркаса молекул асфальтенов с последующей его перестройкой в графитоподобную структуру. При увеличении силы тока и времени иницирования разряда деструкция асфальтенов АШН происходит быстрее с удалением всей аморфной фазы, что согласуется со снижением интенсивности всех колебаний на ИК-спектрах.

Образцы УМ исследовали методом лазерной дифракции. Для этого 10 мг образца помещали в 10 мл 0.01 масс. % раствора олеата натрия. Полученную смесь помещали в УЗ-ванну на 10 мин для диспергирования частиц. Затем смесь помещали в кювету анализатора SALD-2300 (Shimadzu) и проводили измерения.

Распределения по размерам частиц УМ, полученного при переработке асфальтенов АШН при разной силе тока 75-125 А за 30 с (Рис. 4.6), свойственен широкий, би- и тримодальный характер. У частиц образца, полученного при 75 А, наблюдаются наибольший модальный (62.28 мкм) и медианный (11.70 мкм) диаметры, что, вероятно, является следствием их высокой гидрофобности из-за меньшей степени переработки исходных асфальтенов. В то же время у частиц, полученных при 100 А, наблюдали наименьшие модальный (2.26 мкм) и медианный (2.31 мкм) диаметры, что может говорить о большей степени переработки исходных асфальтенов и образовании материала с большей кристалличностью. При повышении силы тока до 125 А медианный диаметр частиц получаемого материала возрастает до 9.69 мкм и увеличивается содержание фракции с модальным диаметром до 21.84 мкм. Это может быть связано с образованием более крупных кристаллов при большей скорости переработки.

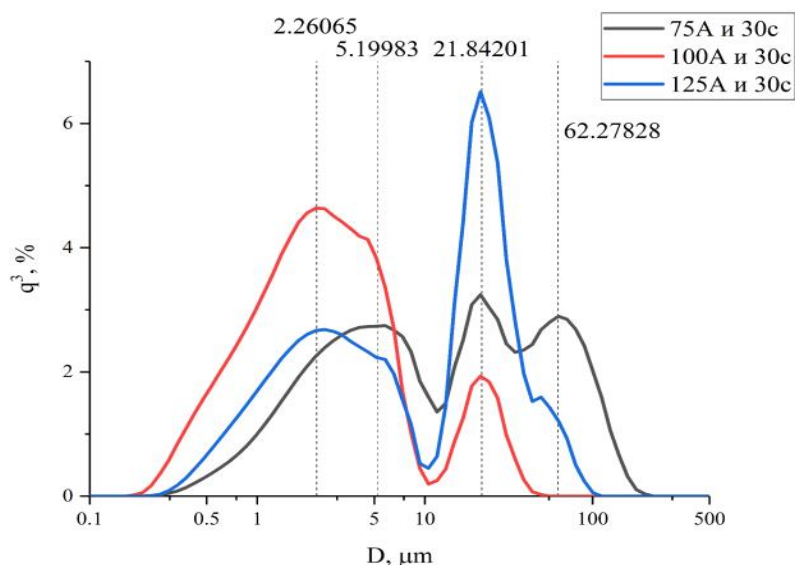


Рисунок 4.6 – Объемные распределения частиц УМ по размерам полученного при переработке АШН с разной силой тока 75, 100 и 125 А за 30 с

Распределения частиц образца, полученного при переработке асфальтенов при 100 А и разном времени 10-40 с, также можно охарактеризовать, как широкие и склонные к полимодальности (Рис. 4.7). Переработка в течение 10 с способствует образованию крупных частиц с модальным диаметром 43.49 мкм, что может быть показателем низкой кристалличности частиц и их высокой склонности к образованию агломератов. При

переработке в течение 20 и 30 с образуются частицы со схожими распределениями и медианными диаметрами 3.46 и 2.31 мкм, соответственно. При увеличении времени переработки до 40 с наблюдали увеличения размеров частиц, подобное тому, которое происходило при увеличении силы тока до 125 А, что говорит об увеличении глубины переработки и, вероятно, схожей природе получаемого материала.

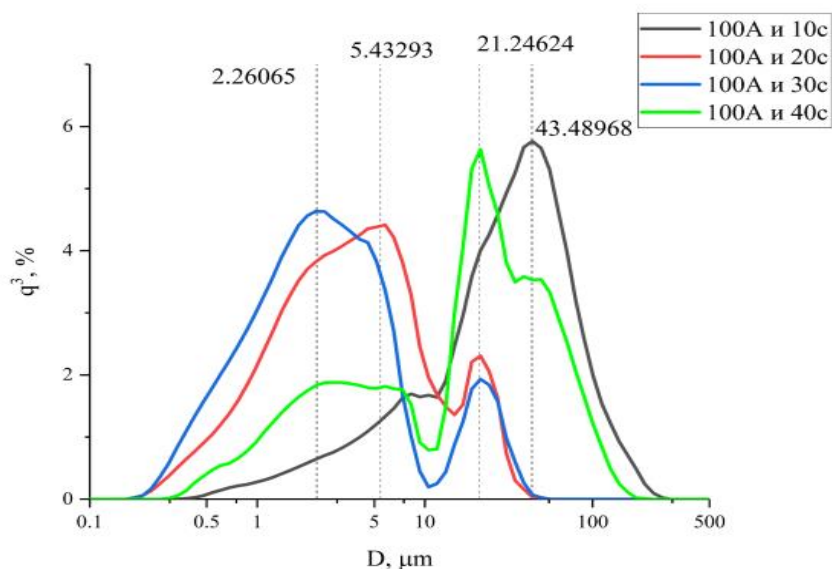


Рисунок 4.7 – Объемные распределения частиц УМ по размерам полученного при переработке АШН при 100 А и времени инициирования разряда 10, 20, 30 и 40 с

После переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора образец УМ, полученный при оптимальных условиях (100 А, 30 с), исследовали методом просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (Рис. 4.8). Полученный углеродный материал представляет собой полидисперсный порошок, состоящий из остроугольных зерен с размером от ~100 до ~350 мкм. Наряду с отдельными зернами в составе порошка присутствуют агломерированные частицы значительно большего размера — от ~1 до ~1.5 мм, — формирование которых обусловлено высокой поверхностной активностью углеродных наночастиц и их склонностью к агрегации. Частицы УМ характеризуются неоднородным внутренним и внешним строением: в теле зерен наблюдаются поры и трещины, свидетельствующие об интенсивном газовыделении в ходе переработки. На изображениях, полученных при большем увеличении (Рис. 4.8 В, Г), прослеживается пористая структура агломератов с равномерным распределением пор размером от ~2 до ~10 мкм, характерная для материалов, формирующихся при быстром высокотемпературном разложении органических прекурсоров. Морфология пористых углеродных частиц формируется в результате быстрого испарения летучих веществ в

процессе пиролиза. Пористость в данном случае является следствием интенсивного выделения газообразных продуктов деструкции непосредственно в зоне дугового разряда.

Для определения элементного состава полученного материала был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДА) по данным не менее 10 измерений в различных точках образца. По результатам ЭДА углеродный материал содержит ~98 масс. % углерода, ~1.6 масс. % серы и суммарно до ~0.4 масс. % прочих элементов — преимущественно ванадия и никеля, что хорошо согласуется с данными ЭРФА и CHNS/O анализа (Табл. 4.3) и подтверждает высокую степень графитизации и чистоту полученного УМ при оптимальном режиме переработки.

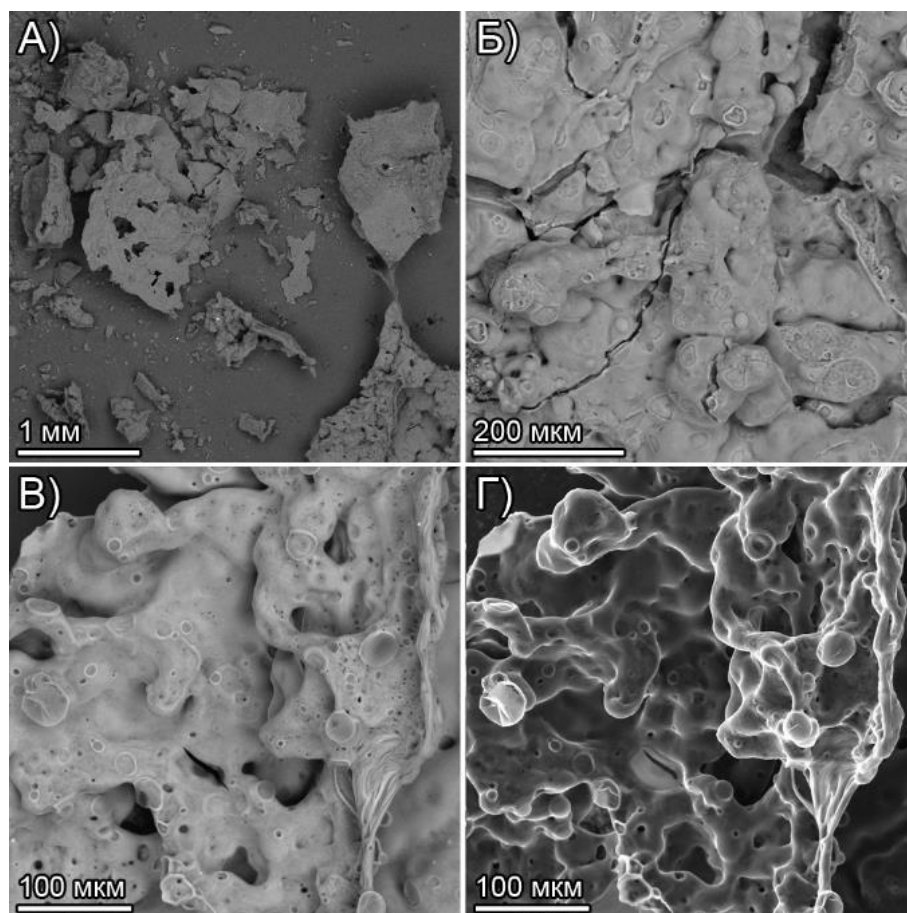


Рисунок 4.8 – Результаты электронной микроскопии УМ, полученного в результате переработки АШ в высокотемпературном поле электродугового реактора при 100 А и временем 30 с: а) обзорное SE-изображение углеродного материала, б) обзорное BSE-изображение углеродного материала, в) SE-изображение углеродного материала при большем увеличении, г) BSE-изображение углеродного материала при большем увеличении

## 4.2 Переработка природного асфальтита

Для оценки эффективности процесса, качества и количества получаемого продукта при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора проводили серию экспериментов переработки природного асфальтита в течение 30 с при изменении силы тока 50, 75, 100 и 125 А. Масса исходного сырья 0.40 г, при этом выход УМ составил более 59 % от массы образца. Параметры выхода газовой фазы представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты выхода газовой фазы при переработки природного асфальтита

Образец	Сила тока, А	H <sub>2</sub> , мг	CH <sub>4</sub> , мг	CO <sub>2</sub> , мг	CO, мг	NO, мг	SO <sub>2</sub> , мг	H <sub>2</sub> S, мг
Природный асфальтит	50	0.36	1.72	49.41	14.73	0.23	0.40	1.11
	75	3.35	1.85	36.65	14.66	–	–	–
	100	4.11	1.41	92.87	44.13	0.17	1.64	0.63
	125	3.79	0.63	102.21	47.54	0.85	0.097	0.44

На рисунке 4.4 показана зависимость выделения газов при увеличении силы тока. В период «нагрев» происходит высокотемпературная обработка образца в зоне плазменного реактора, тогда как в период «охлаждение» дуговой разряд разрывается, и переработка продолжается какое-то небольшое время за счет нагретого тигля. При изменении режима работы реактора с 50 А до 125 А можно наблюдать увеличение концентрации газов CO<sub>2</sub> и CO (Рис. 4.4а,в), что может быть связано с повышением температуры в зоне реакции. Содержание водорода достигает максимума при силе тока 100 А. При дальнейшем увеличении силы тока концентрация водорода снижается (Рис. 4.4б), что, по-видимому, также связано с высокой температурой в зоне реакции, что может привести к частичному сгоранию выделяющегося водорода, и тем самым уменьшить концентрацию этого газа. При увеличении силы тока дугового разряда явление уменьшения концентрации некоторых газов может быть связано как с температурной неоднородностью плазменного пространства, так и с увеличением скорости движения частиц в плазменном поле, т.к. в результате появления уноса газов из реакционного пространства может наблюдаться при больших значениях силы тока. Содержание серы в полученных углеродных материалах снижается с увеличением силы тока (табл. 4.4), что связано с разрушением лабильных связей C–S в сульфидных структурных фрагментах. Однако мы также наблюдаем снижение содержания сероводорода в газовой фазе, что

может быть связано как с явлениями уноса газа из зоны реакции, так и с превращением его в  $\text{SO}_2$  (максимум при 100 А).

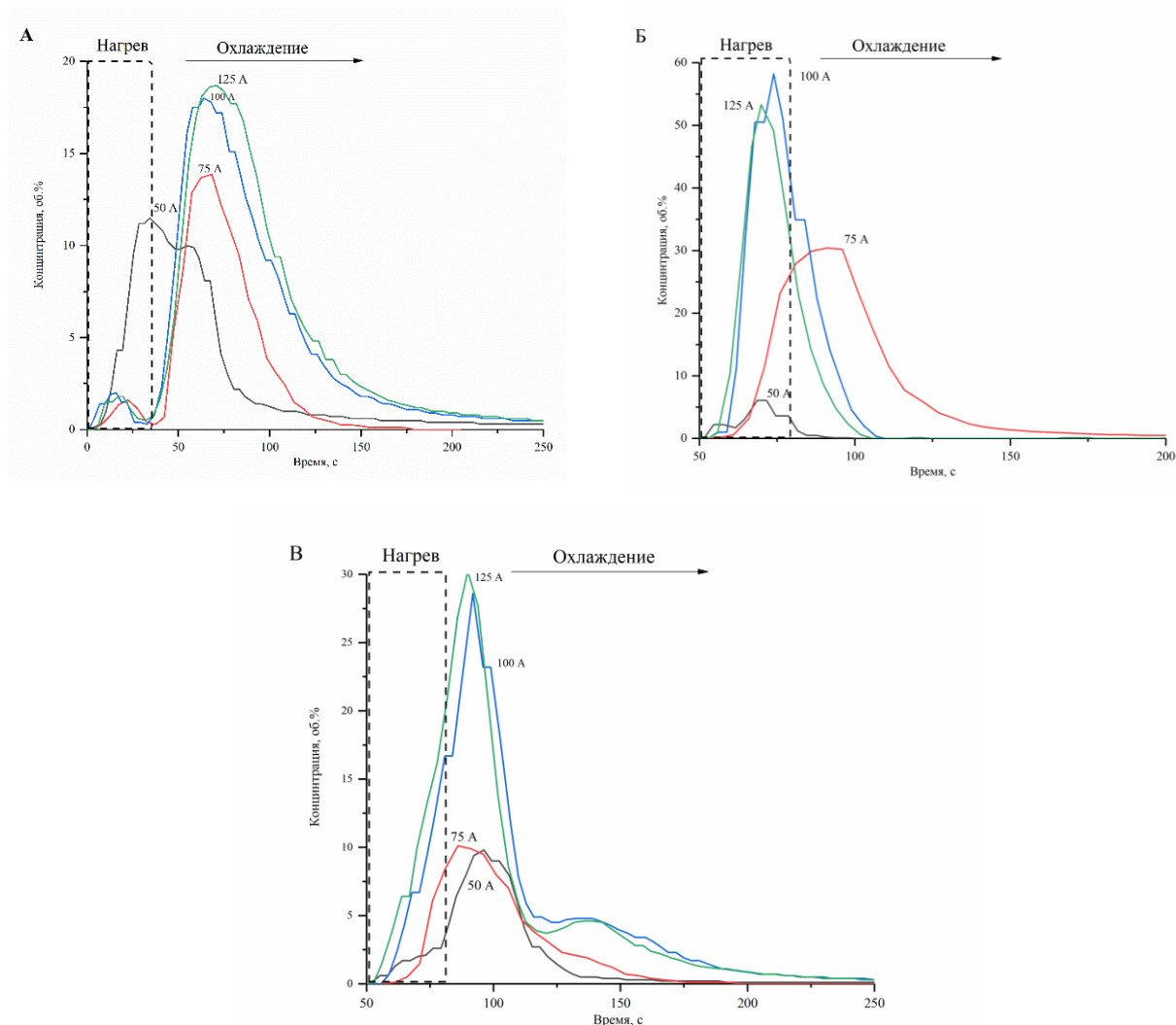


Рисунок 4.9 – Зависимость концентраций компонентов газовой смеси: а)  $\text{CO}_2$ , б)  $\text{H}_2$ , в)  $\text{CO}$  и от времени, при воздействии дугового разряда на природный асфальтит

Результаты анализа газовой фазы показали, что оптимальным режимом работы дугового реактора является режим, при котором воздействие дугового разряда на исходный образец продолжается в течение 30 с при силе тока 100 А. Такой режим работы сопровождается интенсивным горением выделяющихся газов и полной переработкой природного асфальтита. Средняя мощность при таком режиме работы составляет  $\approx 2.9$  кВт, а энергия, выделившаяся в ходе рабочего цикла реактора равна  $\approx 123$  кДж. Увеличение силы тока до 125 А не привело к значимым изменениям выделения газов в процессе переработки, тогда как уменьшение ниже 75 А показало неполную переработку образца, на что указывают минимальные выделения газов.

В результате переработки природного асфальтита в высокотемпературном поле электродугового реактора помимо газовой фазы образуется твердый порошкообразный УМ. Анализ четырех образцов, полученных УМ методом рентгеновской дифрактометрии показал (Рис. 4.10), что все они имеют графитоподобную структуру. Для образцов, полученных при силе тока 50 и 75 А характерно наличие непереработанного образца, на что указывает превалирование рентгеноаморфной фракции над явно выраженной графитоподобной структурой. Для образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А характерна явно выраженная структура графита. Типичные параметры решетки, полученной графитоподобной структуры, составили  $a = 2.4431 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6953 \text{ \AA}$ .

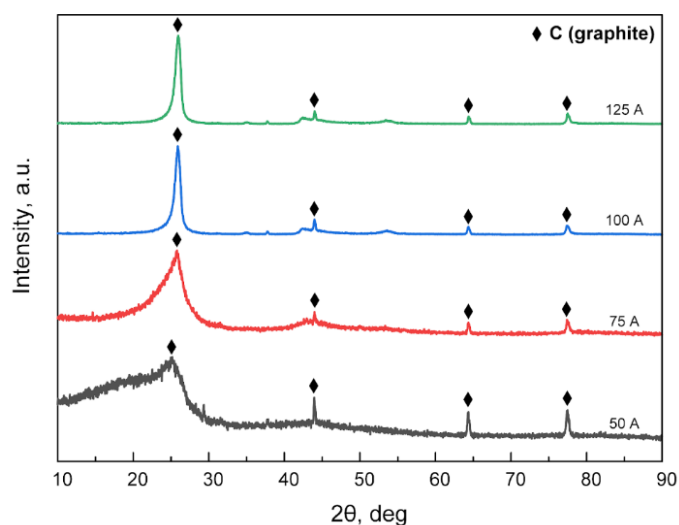


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы УМ полученного при переработке природного асфальтита при разной силе тока

Результаты дифференциального термического анализа природного асфальтита и полученных образцов УМ представлены в виде ТГА, ДТА и ДСК кривых на рисунке 4.11 и 4.12.

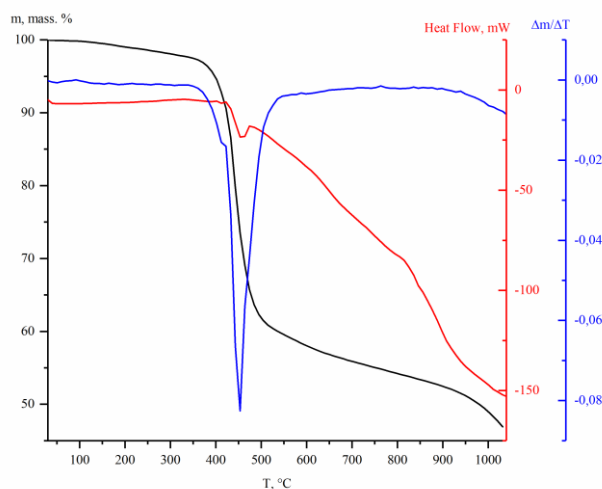


Рисунок 4.11 – Результаты термического анализа природного асфальтита

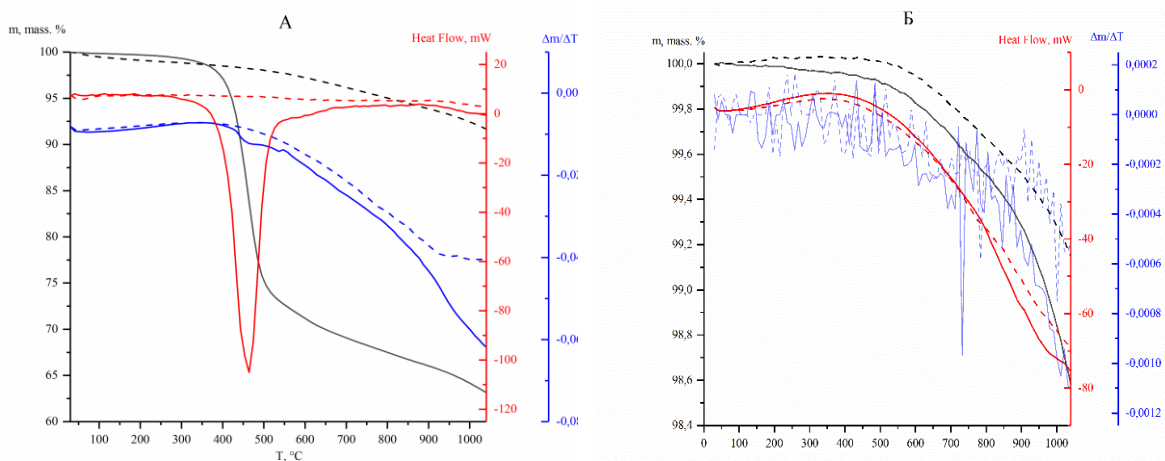


Рисунок 4.12 – Результаты термического анализа УМ, полученного при переработке природного асфальтита при разной силе тока: а) сила тока 50 А (прямая кривая) и 75 А (пунктирная кривая); б) сила тока 100 А (прямая кривая) и 125 А (пунктирная кривая)

Термическое разложение природного асфальтита отображает три стадии процесса, сопровождающиеся тремя эндотермическими эффектами (Рис. 4.11). Первая стадия протекает до температуры 400°C потери массы 4.34 масс. %, при которой происходит удаление кристаллизационной и связанной воды, а также легких летучих углеводородов. Вторая стадия отображает ярко выраженную деструкцию высокомолекулярной фракции природного асфальтита в температурной интервале 400 – 536°C. На этой стадии наблюдается максимальная потеря массы 35.27 масс. % и происходит разрушение насыщенных углеводородов и испарение низкомолекулярных фракций. При повышении температуры более 536°C происходит разрушение прочных углеродных и углерод-гетероатомных связей (потери массы 13.50 масс. %).

Термическое разложение УМ протекает плавно на всем температурном интервале 30–1042 °C (Рис. 4.12). В условиях инертной среды наибольшую потерю массы 36.92 масс. % при термическом разложении до 1043 °C наблюдали для образца, полученного при силе тока 50 А. Потери массы для образцов, полученных при 75, 100 и 125 А были значительно меньше и составили 8.37, 1.44 и 0.86 масс. % соответственно. На кривых ДСК (Рис. 4.12) хорошо видно, что для всех образцов наблюдали эндотермический эффект при температуре более 400 °C, вероятно вызванный пиролизом рентгеноаморфной фракции, с хорошо выраженным максимумом потери массы при температуре 464 °C на ДТА кривой образца, полученного при силе тока 50 А.

Для оценки элементного состава УМ был выполнен ЭРФА и CHNS/O. Результаты анализа представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты ЭРФА образцов УМ после переработки природного асфальтита в высокотемпературном поле электродугового реактора

Элемент	Элементный состав методом ЭРФА, масс. %				
	Природный асфальтит	Время инициирования разряда и сила тока, А			
		50	75	100	125
<b>C</b>	<b>98.0</b>	<b>98.2</b>	<b>98.2</b>	<b>98.8</b>	<b>98.9</b>
<b>S</b>	<b>0,5</b>	<b>1.7</b>	<b>1.6</b>	<b>1.0</b>	<b>0.9</b>
V	0,0001	0.059	0.092	0.113	0.092
Si	0.022	0.011	0.021	0.017	0.016
Ca	0.007	0.009	0.012	0.019	0.017
Ni	0.004	0.008	0.012	0.01	0.009
Fe	0.002	0.006	0.007	0.015	0.013
Al	0.022	0.008	0.01	0.013	0.014
Элемент	Элементный состав методом CHNS/O, масс. %				
	Природный асфальтит	Время инициирования разряда и сила тока, А			
		50	75	100	125
C	77.91 ± 0.365	78.47 ± 0.330	81.52 ± 0.250	92.63 ± 1.000	90.62 ± 0.190
H	8.15 ± 0.089	5.55 ± 0.029	1.28 ± 0.028	0.96 ± 0.016	1.01 ± 0.001
N	1.90 ± 0.035	2.77 ± 0.040	2.69 ± 0.095	1.17 ± 0.025	1.00 ± 0.070
S	6.74 ± 0.200	5.11 ± 0.181	7.10 ± 0.122	4.31 ± 0.193	3.25 ± 0.109
O*	5.30	8.10	7.41	0.93	4.12
* расчетные данные разница от 100 масс. %					

Элементный анализ методом ЭРФА подтвердил (Табл. 4.5), что в составе полученных УМ присутствуют S, V, Ni и Fe, что хорошо согласуется с литературными данными о преобладании этих элементов в тяжелых нефтяных остатках и продуктах их термической переработки. По данным ЭРФА образцы УМ содержат более 98 масс. % углерода, при этом его содержание закономерно возрастает с увеличением силы тока от 98.2 (50 А) до 98.9 масс. % (125 А), что отражает прогрессирующую графитизацию материала и снижение доли гетероатомных примесей. Содержание серы по данным ЭРФА монотонно снижается с увеличением тока от 1.7 (50 А) до 0.9 масс. % (125 А), что обусловлено разрушением лабильных серосодержащих связей C–S в сульфидных структурных фрагментах и выделением серосодержащих газообразных продуктов (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) [152, 177]. Содержание ванадия и никеля в продуктах переработки превышает соответствующие значения в исходном асфальтите (V: 0.059–0.113 масс. % против 0.0001

масс. %; Ni: 0.008–0.012 масс. % против 0.004 масс. %), что объясняется эффектом концентрирования – металлопорфириновые комплексы не улетучиваются в газовую фазу при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора и накапливаются в твердом углеродном остатке по мере удаления органической матрицы.

Методом CHNS/O установлено, что при переработке природного асфальтита в высокотемпературном поле электродугового реактора содержание углерода закономерно возрастает от  $77.91 \pm 0.365$  масс. % в исходном образце до  $92.63 \pm 1.000$  масс. % в УМ, полученном при токе 100 А, что свидетельствует о глубокой графитизации материала. Данный рост обусловлен двумя взаимосвязанными процессами: преимущественным удалением гетероатомных фрагментов в газовую фазу в виде  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ , что закономерно обогащает твердый остаток углеродом, а также высокотемпературной конденсацией ароматических фрагментов с образованием графитоподобных структур. Прямым подтверждением графитизации служит одновременное резкое снижение содержания водорода — с 8.15 до 0.96 масс. % — вследствие протекания реакций дегидрирования и ароматической конденсации.

Следует особо отметить аномальный рост содержания серы по CHNS/O в образце, полученном при токе 75 А (7.10 масс. % против 6.74 масс. % в исходном асфальтите и 5.11 масс. % при 50 А). Данный эффект объясняется тем, что при недостаточной мощности разряда (75 А) происходит преимущественное удаление легких алифатических и водородсодержащих фрагментов, тогда как термически устойчивые тиофеновые и сульфидные структуры сохраняются в твердом остатке. На фоне значительного уменьшения доли С–Н фрагментов это приводит к относительному концентрированию серы в продукте. При увеличении тока до 100–125 А мощность разряда становится достаточной для разрушения тиофеновых колец и сульфидных мостиков, что обуславливает монотонное снижение содержания серы до 4.31 и 3.25 масс. % соответственно.

При повышении силы тока до 125 А наблюдается незначительное снижение содержания углерода (90.62 против 92.63 масс. % при 100 А), которое обусловлено частичным сгоранием образца в открытой воздушной среде и уносом мелкодисперсных частиц из реакционной зоны с потоком газов при избыточной мощности разряда. Это подтверждается одновременным ростом расчетного содержания кислорода при 125 А (4.12 масс. % против 0.93 масс. % при 100 А) и увеличением концентрации  $CO$  и  $CO_2$  в газовой фазе (Табл. 4.5).

Содержание ванадия и никеля в продуктах переработки существенно превышает их концентрации в исходном природном асфальтите: содержание V возрастает от

следовых значений (0.0001 масс. %) до 0.059–0.113 масс. %, Ni — с 0.004 до 0.008–0.012 масс. %, что обусловлено эффектом концентрирования — органическая матрица асфальтита удаляется в газовую фазу в виде летучих продуктов, тогда как металлопорфириновые комплексы V и Ni, не обладающие достаточным давлением паров при данных условиях, накапливаются в твердом углеродном остатке. Следует отметить нелинейный характер изменения содержания ванадия: максимум наблюдается при токе 100 А (0.113 масс. %), тогда как при 125 А его значение несколько снижается до 0.092 масс. %, что, вероятно, обусловлено частичным улетучиванием ванадия в форме оксидов при избыточных температурах в процессе переработки — по мере роста температуры доля летучей фракции ванадия закономерно возрастает. Никель демонстрирует более стабильное поведение, его содержание монотонно возрастает в ряду 50–100 А и несущественно изменяется при 125 А, что согласуется с его более высокой термической устойчивостью в сравнении с ванадием в условиях высокотемпературной переработки. Накопление V и Ni в углеродном материале, с одной стороны, является неизбежным следствием концентрирования при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора, а с другой — может оказывать каталитическое воздействие на формирование графитоподобной структуры, поскольку никель и ванадий в форме металлических кластеров способны выступать центрами нуклеации графеновых слоев [173].

Таким образом, режим 100 А является оптимальным, обеспечивая максимальную степень графитизации при минимальном окислительном расходе углеродного материала.

ИК-Фурье спектроскопию проводили в режиме пропускания таблеток KBr с содержанием образца 0.6 масс. %, результаты приведены на рисунке 4.13.

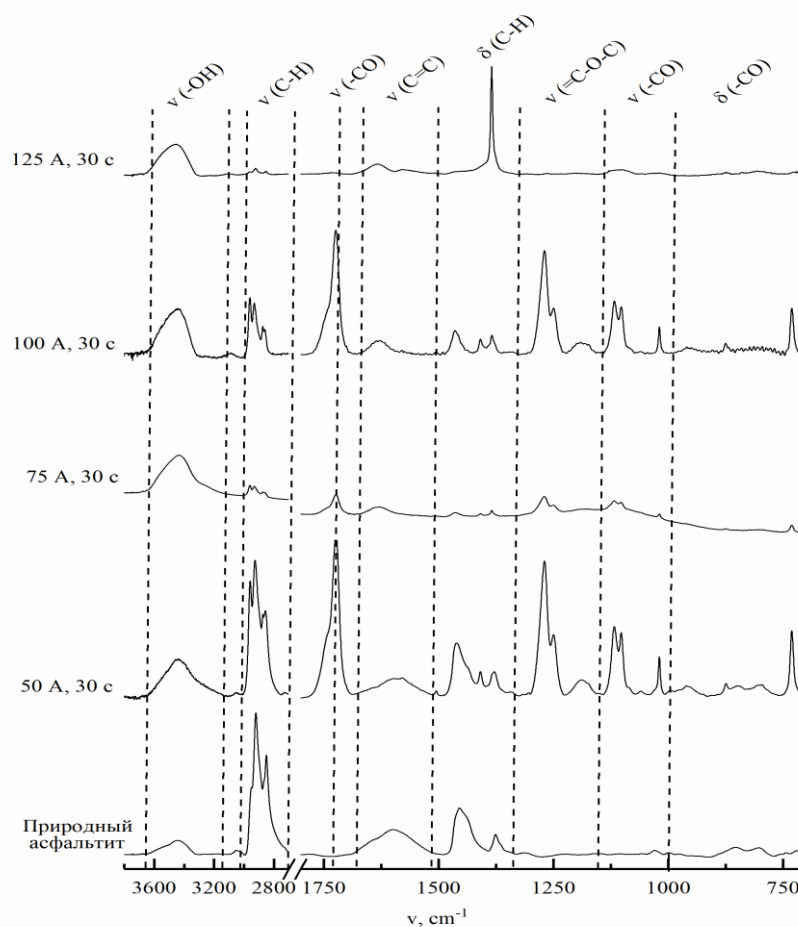


Рисунок 4.13 – Результаты ИК-Фурье спектроскопии образцов: образец исходного природного асфальтита; образцы УМ полученные при силе тока 50, 75, 100 и 125 А соответственно

На рисунке 4.13 представлены наиболее выраженные полосы колебаний, характеризующие состав полученных углеродных материалов. Спектр ИК-Фурье углеродных материалов можно разделить на характерные области поглощения:

- 1) 700–900  $\text{см}^{-1}$  — деформационные колебания C–H в ароматических кольцах;
- 2) 1000–1800  $\text{см}^{-1}$  — деформационные колебания кислородсодержащих функциональных групп,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , а также валентные колебания ароматических колец;
- 3) 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  — валентные колебания алифатических  $-\text{CH}_x$ ;
- 4) 3000–3700  $\text{см}^{-1}$  — колебания гидроксильных групп [178].

Плечо в области 3320–3560  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп на поверхности окисленного графитоподобного углеродного материала. Полосы в области 1720–1740  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям карбоксильных групп на краях плоских графеновых фрагментов и конъюгированных карбонильных групп [140].

Полосы поглощения при 1570 и 1590  $\text{см}^{-1}$  соответствуют полициклическим ароматическим соединениям [179]. Их интенсивность снижается, а полосы смещаются в сторону более высоких частот с ростом силы тока, что свидетельствует о процессах деструкции и перегруппировки поликонденсированной нафтеноароматической системы молекул природного асфальтита при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора с направлением в сторону окисления и графитизации [180, 181]. Присутствие окисленных фрагментов подтверждается в ИК-спектрах образцов УМ полосами валентных колебаний групп О–Н и С–О в областях 1386–1400, 1000–1137  $\text{см}^{-1}$  и около 1695  $\text{см}^{-1}$  (карбонильные группы). Снижение интенсивности полос валентных и симметричных колебаний С–Н связей групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  (2816–2992  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний С–Н и С–С (1387–1460 и 874  $\text{см}^{-1}$ ) с ростом тока свидетельствует об окислительном распаде алифатических фрагментов [182, 183].

Обратим внимание на нелинейное поведение полос карбонильной С=О (~1720–1740  $\text{см}^{-1}$ ) и маятниковой  $-(\text{CH}_2)_n-$  (~720  $\text{см}^{-1}$ ), — которые присутствуют в спектрах образцов, полученных при токах 50 А и 100 А, но отсутствуют при 75 А и 125 А. Данное наблюдение отражает физически обоснованные различия в механизмах переработки при разных режимах. При токе 50 А, соответствующем минимальной мощности разряда, происходит лишь частичная деструкция органической матрицы асфальтита, высокотемпературная среда, окружающая образец, проявляет наиболее выраженное начальное структурное разрушение, обусловленное синергетическими эффектами окислительного травления, вследствие чего образующиеся при окислении карбоксильные и карбонильные группы не успевают разложиться до СО и СО<sub>2</sub> и фиксируются в твердом продукте (полоса С=О), а длинноцепочечные алкильные фрагменты  $-(\text{CH}_2)_n-$  при  $n > 3$  сохраняются в структуре (полоса 720  $\text{см}^{-1}$ ) [184]. При токе 75 А режим попадает в зону наиболее интенсивного разрыва гетероатомных и алкильных связей, таким образом соотношение  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  смещается в сторону  $\text{CH}_3$  с ростом температуры вследствие укорочения алкильных боковых цепей, в результате чего длина цепей  $-(\text{CH}_2)_n-$  падает ниже  $n = 4$ , необходимого для проявления маятникового колебания, а образующиеся карбонильные интермедиаты успевают разложиться. При оптимальном токе 100 А одновременно протекают процессы графитизации и образования функциональных групп на краях графеновых фрагментов: полиароматические структуры распадаются; свободные  $-\text{CH}_2-$  фрагменты присоединяются к арильным кольцам, формируя короткие метиленовые мостики, которые вновь проявляются полосой 720  $\text{см}^{-1}$ , а периферийные карбоксильные группы на краях графеновых слоев дают полосу С=О. При токе 125 А избыточная мощность разряда приводит к полному сжиганию периферийных кислородсодержащих

групп до CO и CO<sub>2</sub> и удалению всех остаточных алифатических фрагментов, вследствие чего обе полосы исчезают из спектра [184].

Таким образом, результаты ИК-Фурье спектроскопии УМ подтверждают глубокую окислительную деструкцию природного асфальтита при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора с последующим образованием окисленной графитоподобной структуры, причем характер и глубина трансформации нелинейно зависят от мощности плазменного разряда.

Методом лазерной дифракции показано, что распределение частиц по размерам в образцах УМ неоднородно и имеет полимодальный характер. Для образцов УМ, синтезированных при 50 и 75 А, наблюдается широкий диапазон размеров частиц от 0.5 до 10 мкм, как и для исходного образца природного асфальтита, и узкий диапазон размеров частиц с максимумом ~19 мкм. При увеличении тока до 100-125 А увеличивается доля частиц от 20 до 50 мкм (средний размер частиц 17 мкм), что может быть связано с увеличением массовой доли графита в образцах.

Сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию проводили для УМ, полученного при 100 А за 30 с, поскольку данный режим выбрали наиболее благоприятным. По результатам ПЭМ (Рис. 4.14) полученный материал содержит кристаллические углеродные наноструктуры: полиэдрический графит (Рис. 4.14, область 1), нанолуковицы (Рис. 4.14, область 2) и нанотрубки (Рис. 4.14, область 3). Размер частиц измеряли по полученным изображениям ПЭМ, частицы размером от ~ 20 нм до ~ 100 нм в полученном материале имеют наибольшую концентрацию.

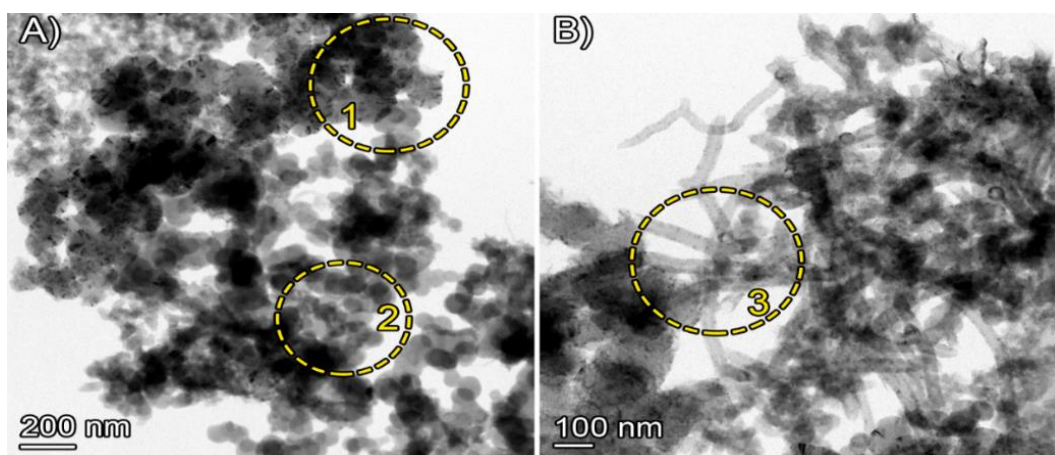


Рисунок 4.14 – Просвечивающая электронная микроскопия образца УМ, полученного при 100 А: А) 1 – полиэдрический графит, 2 – нанолуковицы, Б) 3 – нанотрубки

По данным СЭМ (Рис. 4.15 А, Б) частицы УМ представляют собой агломераты, что видно на обзорных снимках. На снимках, полученных при большем увеличении (Рис.

4.15 В, Г), также видны агломераты произвольной формы, частично пористая структура агломератов в виде полусфер, размер пор колеблется от ~ 17 мкм до ~ 40 мкм.

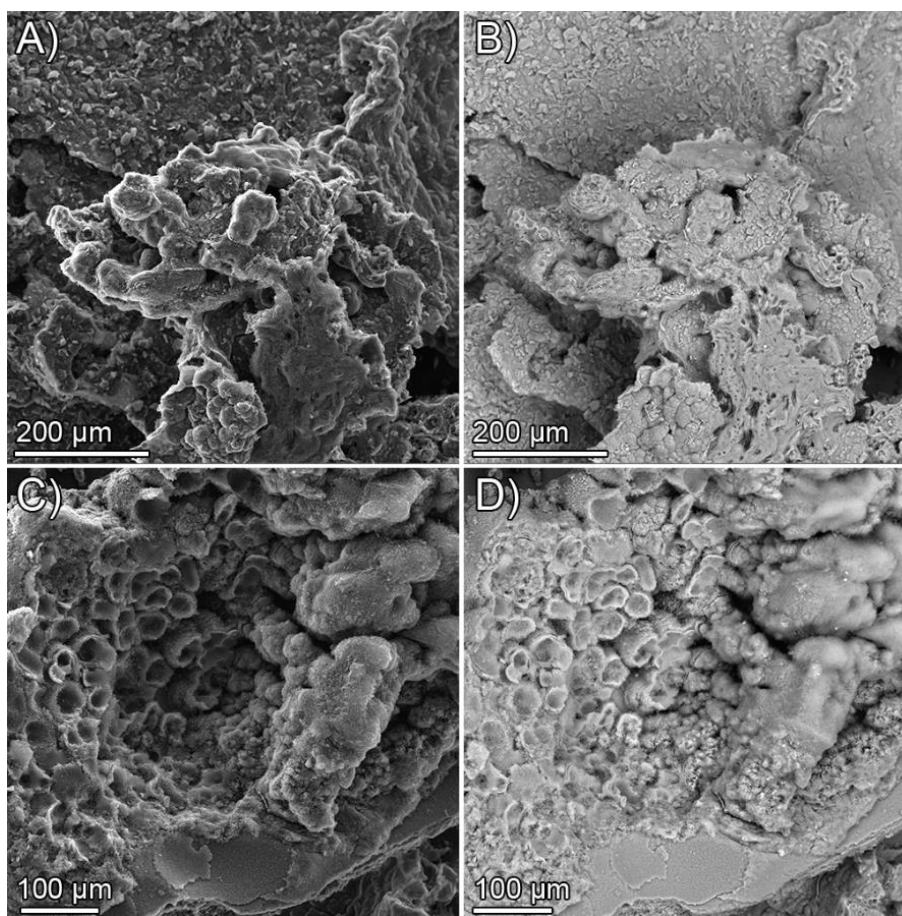


Рисунок 4.15 – СЭМ образца УМ, полученного при 100 А: А) сканирующее SE-изображение на СЭМ, В) сканирующее BSE-изображение на СЭМ, С) BSE-изображение при большем увеличении, D) BSE -изображение при большем увеличении

Таким образом, переработка природного асфальтита с временем инициирования разряда 30 с и силой тока 50, 75, 100 и 125 А, показала возможность получения полезных продуктов: водород и графитоподобный полидисперсный УМ. Определены параметры работы реактора, которые, с одной стороны, обеспечивают максимальный выход водорода в среду генерирующего газа, а с другой стороны, минимальные энергозатраты (время 30 с, ток 100 А). Средняя мощность на этом режиме составляет  $\approx 2.9$  кВт, а энергия, выделяемая за рабочий цикл реактора, равна  $\approx 123$  кДж.

Установлено, что с увеличением тока дугового реактора усиливается процесс графитизации природного асфальтита с последующим образованием твердого полидисперсного порошкообразного УМ. Полученные размеры частиц образуют широкий диапазон фракций от 0.5 до 50 мкм и демонстрируют полимодальное распределение. Переработка природного асфальтита в высокотемпературном поле электродугового реактора сопровождается одновременными процессами графитизации и окисления с

последующим формированием окисленной графитоподобной структуры. Основные стадии превращения: а) разрушение лабильных углерод-гетероатомных связей (С-О и С-S); б) разрушение более прочных углерод-углеродных и углерод-гетероатомных связей в нафтеноароматических блоках молекул асфальтенов и их перегруппировка и трансформация в) окисление и перегруппировка в сторону образования окисленных графитоподобных материалов, а также образование других аллотропных модификаций углерода – нанолуковицы, нанотрубки.

#### **Заключение по главе 4**

В данной главе представлено систематическое исследование влияния режимов переработки в зоне высокотемпературного плазменного воздействия с варьированием силы тока и времени инициирования дугового разряда — на состав газовой фазы, степень графитизации и свойства получаемых углеродных материалов. В качестве модельных объектов для оптимизации параметров электродугового реактора были выбраны два принципиально различных по природе и генезису образца: асфальтены АШН (парафино-нафтеновый тип нефти, термическая стабильность 75.28 масс. % по ТГА, содержание серы 6.40 масс. % и высоким выходом асфальтенов (до 6.26 масс. %)) и природный асфальтит АА (наибольшая термическая стабильность среди всех исследуемых образцов — 53.11 масс. % по ТГА, высококонденсированная молекулярная структура). Выбор данной пары обусловлен максимальной структурной контрастностью, позволяющей охватить оба предельных случая реакционной способности асфальтенсодержащего сырья в условиях высокотемпературного плазменного воздействия.

Для образца АШН была проведена двухпараметрическая оптимизация: независимое варьирование силы тока (75–125 А при фиксированном времени 30 с) и времени инициирования разряда (10–40 с при фиксированном токе 100 А). Для природного асфальтита АА проводили однопараметрическую оптимизацию по силе тока (50–125 А, время 30 с), поскольку данный временной интервал был определен как достаточный на этапе предварительных экспериментов. Несмотря на принципиальные различия в молекулярной структуре, элементном составе и термической стабильности обоих образцов, результаты оптимизации воспроизводимо указывают на один оптимальный режим *100 А за 30 с*: максимальный выход водорода, минимальное содержание переработанной аморфной фазы и наибольшая степень графитизации. Средняя мощность при данном режиме составляет  $\approx 2.9$  кВт, а энергия одного рабочего цикла  $\approx 123$  кДж.

Совокупность результатов, полученных комплексом взаимодополняющих методов, позволяет сформулировать основные закономерности при переработке асфальтенсодержащих материалов в высокотемпературном поле электродугового реактора открытого типа. Газовая фаза включает  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и  $SO_2$ , содержание водорода проходит через максимум при *токе 100 А*. Твердые продукты переработки при режимах ниже оптимального (100 А за 10–20 с, 75 А за 30 с) сохраняют значительную долю переработанных асфальтовых фрагментов, что подтверждается выраженными пиками ТГА при 360–540 °С и суммарными потерями массы 13.75–54.96 масс. %, указывая на неполную переработку. Продукты, полученные при оптимальном режиме и выше (100–125 А за 30–40 с), характеризуются минимальными потерями массы (1.34–2.79 масс. %), высоким содержанием углерода по CHNS/O (92.63–94.70 масс. %), резким снижением содержания водорода (до 0.76–0.84 масс. %) и однозначно идентифицируются как графитоподобные материалы с упорядоченной кристаллической структурой, что подтверждается данными РФА — явно выраженными рефлексами графита с параметрами решетки  $a = 2.4431 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6953 \text{ \AA}$ . ПЭМ-анализ зафиксировал наличие в составе УМ кристаллических углеродных наноструктур таких как полиэдрического графита, нанолуковиц и нанотрубок, что свидетельствует о высокотемпературном синтезе упорядоченных углеродных фаз.

Экспериментально подтвержденная универсальность оптимального режима переработки (*100 А, 30 с*) по отношению к вариациям химического состава и природы исходного сырья. Образцы AA и ASH занимают противоположные позиции в ряду термической стабильности и существенно различаются по содержанию серы, ароматичности и развитости алифатических фрагментов. Оба образца воспроизводимо демонстрируют оптимальные результаты переработки при одних и тех же режимных параметрах. В условиях плазменного дугового разряда с температурой в зоне горения около 10 000 К все стадии термической деструкции асфальтенов (*установленные методом ТГА в Главе 3 в диапазоне 30–1040 °С*) реализуются практически мгновенно и одновременно, что нивелирует индивидуальные различия в термической стабильности образцов. Следовательно, определяющим фактором качества углеродного продукта является суммарная энергия, подводимая к образцу в ходе рабочего цикла реактора, которая при токе 100 А и времени 30 с оказывается достаточной для полной графитизации навески до 1 г вне зависимости от исходной структуры материала. Таким образом, режим переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора *100 А, 30 с* принят в качестве стандартного для всех исследуемых образцов в работе.

## ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АСФАЛЬТЕНОВ И АСФАЛЬТЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА

Комплексное физико-химическое исследование исходных образцов асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов, проведенное в *Главе 3*, установило принципиальные различия в их молекулярной структуре, элементном составе, термическом поведении и дисперсных свойствах. Данные закономерности позволяют выдвинуть обоснованное предположение о том, что структура и состав углеродных материалов, получаемых в результате переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора, также будут существенно варьироваться в зависимости от природы исходного сырья. Исследование, представленное в данной главе, посвящено проверке данной гипотезы и установлению взаимосвязей между структурными характеристиками исходных асфальтенов и свойствами продуктов их высокотемпературной плазменной трансформации.

Все исследуемые образцы асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов — АК, АSH, AS, AR, AV, AA и ASA — были переработаны в высокотемпературном поле электродугового реактора открытого типа с горизонтальным расположением электродов при оптимальных условиях, установленных в *Главе 4*: сила тока 100 А, время иницирования разряда 30 с, масса навески 1 г.

Результаты переработки в виде выходов твердой и газообразной фаз представлены в таблице 5.1. Выход твердой фазы осуществлялся взвешиванием, результаты газовой фазы расчетные от 100 масс. %

Таблица 5.1 – Результаты переработки асфальтенов и асфальтеносодержащих отходов

Образец	Выход УМ с тигля, %	Выход газообразной фазы, %
AA	62.62	37.38
AS	39.08	60.92
AV	65.59	34.41
ASA	36.08	63.92
AK	54.59	45.41
ASH	62.75	37.25
AR	61.43	38.57

Можно отметить значительный разброс значений выхода углеродного материала от 36.08 масс. % (ASA) до 65.59 масс. % (AV), свидетельствующий о существенных

различиях в реакционной способности исследуемых образцов. Данная тенденция закономерно коррелирует с данными ТГА (Глава 3): образцы с более высокой суммарной потерей массы при термическом разложении (АК — 82.11 масс. %, АСА — 69.52 масс. %) демонстрируют и более высокий выход газовой фазы при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора (45.41 и 63.92 масс. % соответственно), тогда как наиболее термически стабильные образцы (АА — 53.11 масс. % по ТГА) обеспечивают больший выход твердого углеродного материала (62.62 масс. %). Таким образом, данные таблицы 5.1 уже на качественном уровне подтверждают определяющую роль молекулярной структуры исходных асфальтенов в формировании соотношения продуктов переработки. Для получения полной характеристики состава и свойств углеродных материалов СМАК, СМАСН, СМАС, СМАР, СМАУ, СМАА и СМАСА был применен комплекс физико-химических методов анализа.

### **Рентгенофазовый анализ**

Методом рентгеновской дифрактометрии получены рентгенограммы УМ (Рис. 5.1), по результатам чего установлено, что полученный УМ имеет графитоподобную структуру, о чем свидетельствуют пики графита на  $2\theta \approx 27^\circ$  (узкий), при  $43^\circ$  и при  $53^\circ$  (широкий) [81, 185]. Помимо основных рефлексов графитоподобной структуры наблюдаются на рентгенограммах рефлексы, относящиеся к кристаллографическим плоскостям гексагональной решетки графита:  $2\theta \approx 26\text{--}27^\circ$  — интенсивный рефлекс плоскости (002), соответствующий межслоевому расстоянию  $d_{002} \approx 0.336\text{--}0.340$  нм; данный пик является основным диагностическим признаком графитоподобной структуры. Резкий и сильный пик при  $26.5^\circ$  соответствует плоскости отражения (002) природного графита [186].  $2\theta \approx 44^\circ$  — рефлекс плоскостей (100) и (101), характеризующий внутриплоскостное упорядочение атомов углерода в графеновых слоях. При использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$  пики при  $42^\circ$  и  $44^\circ$  по  $2\theta$  соответствуют внутриплоскостным рефлексам (100) и (101) углеродного образца [187]. Наличие данного рефлекса свидетельствует о формировании упорядоченной гексагональной сетки  $sp^2$ -гибридизованного углерода в плоскости графеновых слоев.  $2\theta \approx 54^\circ$  — рефлекс плоскости (004), являющийся второй гармоникой пика (002) и характеризующий периодичность межслоевого расстояния на двойном пространственном масштабе. Относительно слабые пики при  $2\theta = 54.6^\circ$  обусловлены плоскостью отражения (004) природного графита [186]. Интенсивность данного рефлекса возрастает с увеличением степени графитизации материала.  $2\theta \approx 77^\circ$  — рефлекс плоскости (110), характеризующий упорядоченность структуры в направлении, перпендикулярном оси с графита. Совместный анализ

рефлексов (004) при  $54^\circ$  и (110)  $77^\circ$  позволяет оценить степень ориентации графитовых кристаллитов и степень графитизации материала.

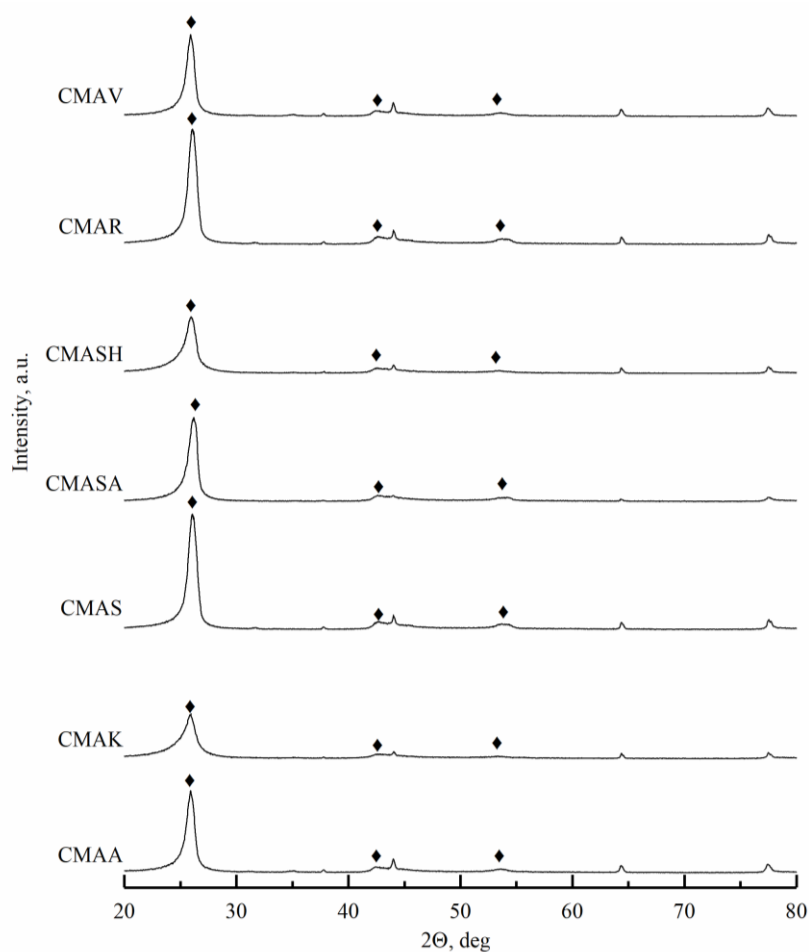


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемого УМ  
(сила тока 100 А, время переработке 30 с, масса исходного образца 1 г)

#### Термогравиметрический анализ в инертной среде (N<sub>2</sub>)

Результаты ТГА полученных УМ (Табл. 5.2) представлены в виде ТГА, ДТА и ДСК (Рис. 5.2), характеризующих температурные профили их разложения в инертной среде.

Таблица 5.2 – Результаты термогравиметрического анализа исследуемых образцов УМ в инертной среде (N<sub>2</sub>)

Образец	Потери массы, масс. %		
	I степень разложения	II степень разложения	Общая потеря массы, масс. %
	30 – 515 °С	515 – 1040 °С	30 – 1040 °С
СМАС	0.64	5.78	6.42
СМАР	0.59	22.61	23.20
СМАСН	0.04	2.16	2.20
СМАК	0.19	1.96	2.15
СМАСА	0.04	2.70	2.74
СМАУ	-0.21*	13.19	12.98
СМАА	0.09	1.35	1.44

\* повышение массы образца

Все образцы УМ демонстрируют значительно более высокую термическую стабильность по сравнению с исходными асфальтенами (Глава 3): суммарные потери массы в диапазоне 30–1040 °С составляют от 1.44 масс. % (СМАА) до 23.20 масс. % (СМАР), тогда как для исходных образцов аналогичный показатель составлял 53–82 масс. %. Данный факт свидетельствует о глубокой структурной трансформации органической матрицы асфальтенов в ходе переработки с формированием термически устойчивых графитоподобных фаз. Несмотря на то, что переработка осуществлялась при температурах ~1000 К, переработка в открытой воздушной среде приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп (карбокисильных, гидрокисильных, карбонильных) на краях формирующихся графеновых фрагментов, которые при последующем нагреве в ТГА разлагаются с потерей массы. Данные ТГА позволяют определить присутствие кислородсодержащих функциональных групп, углерода и примесей в графеноподобных материалах. Кроме того, высокодисперсные углеродные материалы после переработки адсорбируют влагу и СО<sub>2</sub> из атмосферы в момент остывания, десорбция которых фиксируется при нагреве в области низких температур [188, 189].

На основе характера кривых ТГА выделяются две стадии потери массы, механизмы которых подробно рассмотрены в разделах 4.1 и 4.2 главы 4. Стадия I (до 515 °С) характеризуется минимальными потерями массы (до 0.64 масс. % для СМАС), обусловленными десорбцией адсорбированных газов и разложением поверхностных

кислородсодержащих групп. Поведение образца СМАV (незначительное увеличение массы на данной стадии (-0.21 масс. %)) предположительно связано с адсорбцией атмосферного азота на дефектных участках графитоподобной структуры при нагреве до умеренных температур. Стадия II (515–1040 °C) сопровождается основными потерями массы, связанными с разложением остаточных гетероатомных фрагментов (тиофеновых, пиридиновых, лактонных включений), выделением CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при деструкции более прочных углерод-гетероатомных связей в дефектных зонах графитоподобной структуры. Отсутствие значительной потери массы за пределами начального интервала указывает на сохранение структурной целостности материала после переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора.

Максимальные суммарные потери массы характерны для образцов СМАR (23.20 масс. %) и СМАV (12.98 масс. %), что предположительно обусловлено более высоким остаточным содержанием гетероатомных фрагментов и менее совершенной графитизацией, которая в свою очередь определяется молекулярной структурой исходных образцов AR и AV. Минимальные потери массы характерны для СМАА (1.44 масс. %), СМАК (2.15 масс. %) и СМАСА (2.74 масс. %), что свидетельствует о наиболее полной графитизации данных образцов при оптимальном режиме переработки.

На основании суммарных потерь массы термическая стабильность УМ возрастает в ряду: *СМАR (23.20 масс. %) → СМАV (12.98 масс. %) → СМАС (6.42 масс. %) → СМАСА (2.74 масс. %) → СМАСН (2.20 масс. %) → СМАК (2.15 масс. %) → СМАА (1.44 масс. %).*

Данный ряд термической стабильности свидетельствует о том, что степень графитизации продуктов переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора определяется не только термической стабильностью, но и молекулярной структурой исходного сырья, степенью ароматичности, развитостью конденсированного ядра и содержанием гетероатомов. Устойчивость к нагреву выше 800 °C служит надежным маркером степени графитизации.

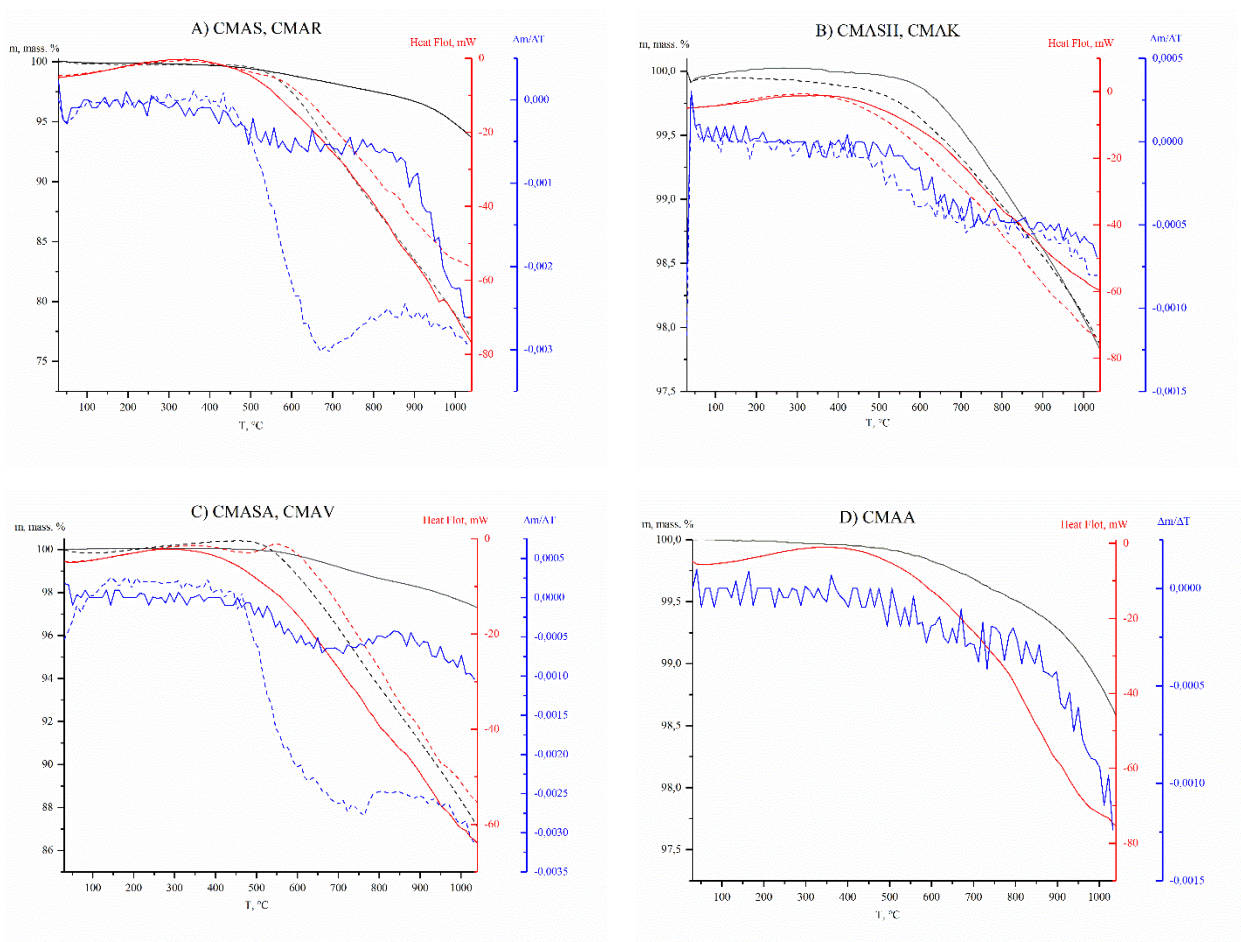


Рисунок 5.2 – Результаты термического анализа УМ в инертной среде ( $N_2$ ): А) CMAS (сплошная кривая) и CMAR (пунктирная кривая); В) CMASH (сплошная кривая) и CMAK (пунктирная кривая); С) CMASA (сплошная кривая) и CMAV (пунктирная кривая); D) CMAA (сплошная кривая)

### ЭРФА и CHNS/O

При переработке асфальтенов в высокотемпературном поле электродугового реактора содержание углерода возрастает до 99,7 масс. % (Табл. 5.3), что указывает на графитизацию образца. Содержание серы снижается вследствие разрушения серосодержащих связей и переходом серы в газовую фазу ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ) [190]. Снижение содержания кислорода при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора до 0,35 масс. % (Табл. 5.3 метод CHNS/O, образец CMASA) связано с окислительной деструкцией асфальтенов и выделением кислорода в газовую фазу.

Результаты ЭРФА (Табл. 5.3) показали, что при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора тяжелые и щелочные металлы концентрируются в образце УМ. Тяжелые металлы в виде порфириновых комплексов (Ni, V) и неорганических включений (оксиды, сульфиды). Щелочные и щелочноземельные металлы в виде ионно-обменных форм и солевых отложений.

Таблица 5.3 – Результаты ЭРФА и CHNS/O исследуемых образцов УМ полученных при 100 А за 30 с

Элемент	Элементный состав методом ЭРФА, масс. %						
	СМАО	СМАС	СМАУ	СМАСА	СМАК	СМАСН	СМАР
C	98.8	99.7	99.0	99.3	98.4	99.0	99.7
S	1.0	0.1	0.7	0.6	1.4	0.9	0.2
Na	–	<0.0001	0.027	–	<0.0001	–	<0.0001
Mg	0.003	0.007	–	–	–	–	–
Al	0.013	0.022	0.003	0.003	0.006	0.003	0.002
Si	0.017	0.041	0.002	0.002	0.008	<0.0001	0.007
P	<0.0001	0.002	0.037	–	–	–	0.004
Cl	<0.0001	0.043	0.077	–	<0.0001	–	0.03
K	0.002	0.001	0.003	–	–	–	0.004
Ca	0.019	0.017	0.016	0.008	0.011	0.005	0.019
V	0.113	0.006	0.053	0.026	0.064	0.050	0.003
Fe	0.015	0.01	0.004	0.006	0.006	0.002	0.008
Ni	0.010	<0.0001	0.008	0.003	0.008	0.011	0.004
Cu	<0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	–	0.001
Элемент	Элементный состав методом CHNS/O, масс. %						
	СМАО	СМАС	СМАУ	СМАСА	СМАК	СМАСН	СМАР
C	92.63 ± 1.000	93.48 ± 0.315	93.18 ± 0.210	95.15 ± 0.020	91.35 ± 1.005	94.70 ± 0.490	90.80 ± 0.165
H	0.96 ± 0.016	0.94 ± 0.003	0.73 ± 0.023	0.79 ± 0.083	0.87 ± 0.142	0.76 ± 0.055	1.65 ± 0.004
N	1.17 ± 0.025	1.36 ± 0.010	1.59 ± 0.165	0.89 ± 0.090	1.42 ± 0.075	0.90 ± 0.040	1.97 ± 0.145
S	4.31 ± 0.193	3.09 ± 0.120	3.22 ± 0.114	2.82 ± 0.200	3.49 ± 0.062	2.79 ± 0.200	1.34 ± 0.187
O	0.93	1.13	1.28	0.35	2.87	0.85	4.24

\* расчетные данные разница от 100 масс. %

### ИК-Фурье спектроскопия

Исследование образцов УМ методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках KBr, ИК-спектры представлены на рисунке 5.3. ИК-спектры исходных асфальтенов (Рис. 3.3 в главе 3) и продуктов их переработки принципиально различаются по интенсивности и характеру полос поглощения, что наглядно отражает глубину структурной трансформации органической матрицы в ходе высокотемпературного воздействия.

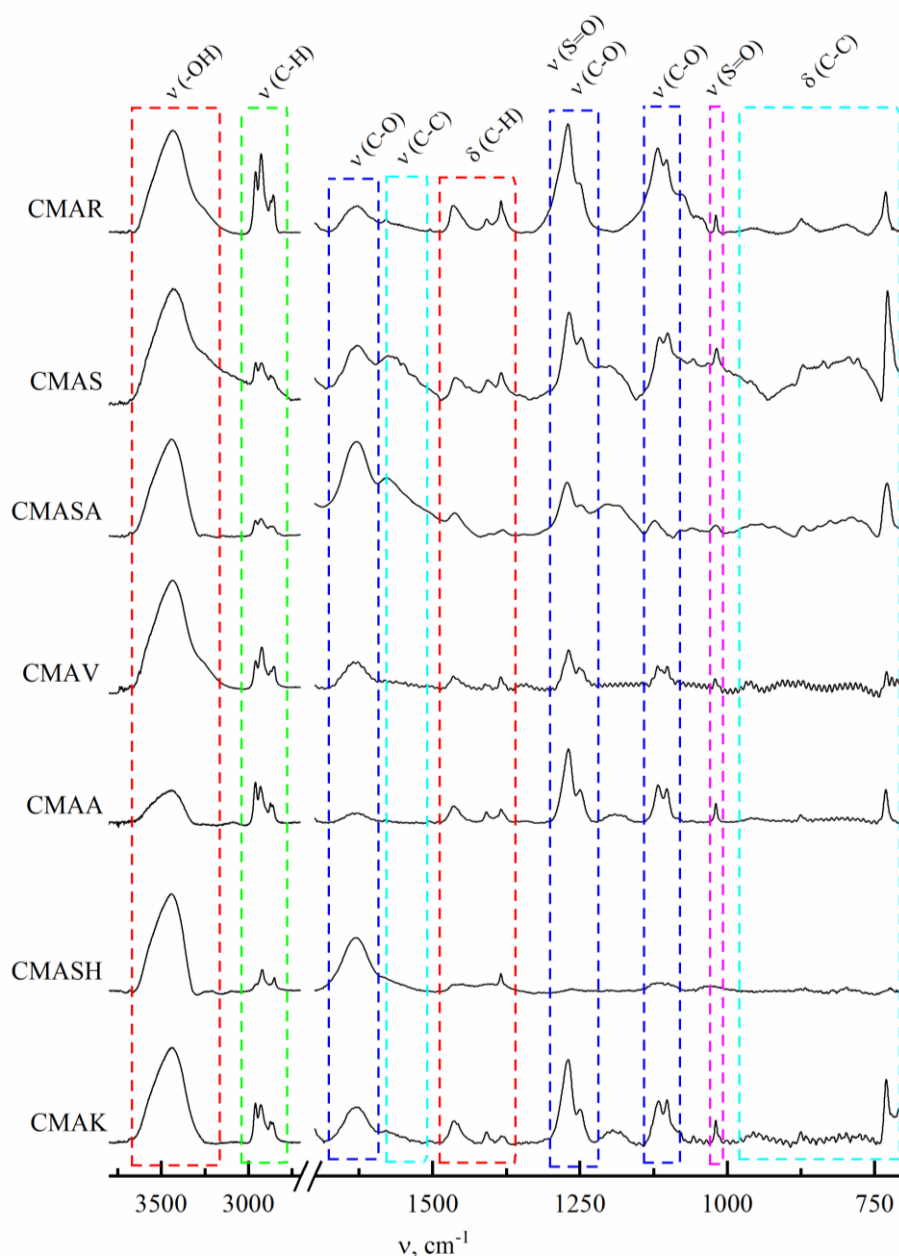


Рисунок 5.3 – ИК-спектры исследуемого УМ при 100 А за 30 с

ИК-спектры УМ (Рис. 5.3) содержат полосу в области 3280–3710  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую валентным колебаниям гидроксильных групп на поверхности окисленного графитоподобного материала [191]. Данная полоса формируется вследствие взаимодействия реактивных углеродных фрагментов с кислородом и влагой в ходе переработки в зоне экранирования, что согласуется с образованием поверхностных –ОН групп, зафиксированных ранее в спектрах промежуточных продуктов переработки (Глава 4). Полосы при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 1320–1230 и 1080–1320  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям С=О и С–О на краях плоских структур графита [149, 152]. По сравнению с ИК-спектрами исходных асфальтенов интенсивность данных полос в спектрах УМ существенно снижается, что свидетельствует о деструкции кислородсодержащих фрагментов

органической матрицы асфальтенов и их частичном переходе в газовую фазу в виде CO и CO<sub>2</sub> в ходе переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора. Колебания в области 1680–1480 см<sup>-1</sup> соответствуют C=C колебаниям в плоскости графеновых слоев [181], подтверждая формирование графитоподобной структуры. Полосы при 1020 см<sup>-1</sup> и 1320–1230 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям S=O в сульфоксидных фрагментах, в спектрах УМ значительно ослаблены по сравнению с исходными асфальтенами, что обусловлено разрушением серосодержащих связей и выделением серы в газовую фазу в виде H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> в ходе высокотемпературного воздействия [176].

Ранее в Главе 3 было установлено, что образцы ASH и AA характеризовались минимальной интенсивностью полос в области 1720 см<sup>-1</sup>, 1320–1230 и 1080–1320 см<sup>-1</sup>, относящихся к валентным колебаниям C=O и C–O вплоть до уровня ниже предела определения, тогда как для образцов AS, ASA и АК данные полосы были выражены значительно сильнее (коэффициент окисления O<sub>x</sub> = 1.13, 1.85 и 0.95 соответственно по Табл. 3.5). Такая закономерность прямо отражается в свойствах продуктов переработки: СМАА и СМАСН демонстрируют наибольшую термическую стабильность среди всех исследуемых УМ (суммарные потери массы по ТГА составляют 1.44 и 2.20 масс. % соответственно — Табл. 5.2). Данная закономерность объясняется тем, что кислородсодержащие группы (–COOH, –OH, C=O) в структуре исходных асфальтенов при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора частично встраиваются в дефектные участки формирующейся графитоподобной структуры и при последующем нагреве в ТГА они разлагаются. Образцы ASH и AA, исходно содержавшие минимальное количество кислородсодержащих функциональных групп, формируют УМ с меньшим числом таких дефектов, что закономерно обуславливает более высокую термическую стабильность СМАА и СМАСН по данным ТГА.

Таким образом, можно предположить, что низкое содержание кислородсодержащих фрагментов в исходном асфальтене является благоприятным фактором для получения высокостабильного графитоподобного УМ при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора. Тогда как образцы СМАR и СМАV (суммарные потери массы 23.20 и 12.98 масс. %) демонстрируют наиболее выраженные остаточные полосы C=O и C–O в ИК-спектрах, что коррелирует с более высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп в исходных AR и AV.

Данные ИК-Фурье спектроскопии УМ в совокупности с результатами ТГА подтверждают, что химическая природа исходного асфальтена оказывает определяющее влияние на структуру и термическую стабильность получаемого углеродного материала,

формируя прямую корреляцию между свойствами исходного сырья и характеристиками продуктов переработки.

### Лазерная дифракция

Анализ распределения размеров частиц в растворе исходных образцов УМ проводили методом лазерной дифракции (Табл. 5.4). Все образцы характеризуются полимодальным распределением с выраженной зависимостью морфологических параметров от условий переработки. После переработки асфальтенов в высокотемпературном поле электродугового реактора для большинства образцов средний диаметр частиц снижается, а для образцов АА (от 3.7 до 16.9 мкм) увеличивается.

Средний размер частиц для УМ возрастает в ряду *CMASH*→*CMAV*→*CMAR*→*CMAS*→*CMASA*→*CMAA*→*CMAK*. На основании данной последовательности можно предположить, что с увеличением среднего диаметра частиц исходного образца асфальтенов возрастает средний диаметр частиц получаемого УМ. Вероятно, что такие тенденции связаны со структурными особенностями исходных молекул асфальтенов, а также с их макромолекулярной организацией. На увеличение агрегации влияет содержание примесей тяжелых металлов, которые способствуют образованию координационных комплексов.

Таблица 5.4 – Результаты распределения частиц по размерам УМ при 100 А за 30 с

Образец	Результаты распределения частиц по размерам		
	Средний диаметр частиц, мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм
CMAA	16.9	19.7	19.0
CMAS	2.0	2.2	4.6
CMAV	0.6	0.6	0.7
CMASA	3.9	1.9	0.7
CMAK	88.2	99.7	127.7
CMASH	0.6	0.6	0.5
CMAR	1.2	1.4	2.2

### Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа микро- и наноструктуры полученного УМ провели исследование методом просвечивающей электронной микроскопии. По результатам просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 5.4–8) полученный УМ содержит кристаллические углеродные наноструктуры: полиэдрический графит [192], нанолуковицы [193] и нанотрубки [194].

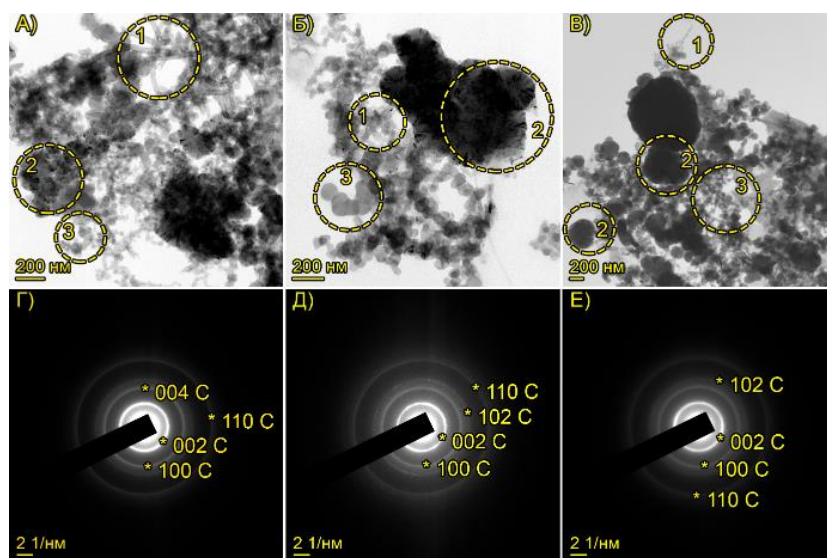


Рисунок 5.4 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов: А) обзорный светлопольный снимок образца СМАА; Б) обзорный светлопольный снимок образца СМАС; В) обзорный светлопольный снимок образца СМАВ; Г) типичная картина дифракции электронов образца СМАА; Д) типичная картина дифракции электронов образца СМАС; Е) типичная картина дифракции электронов образца СМАВ

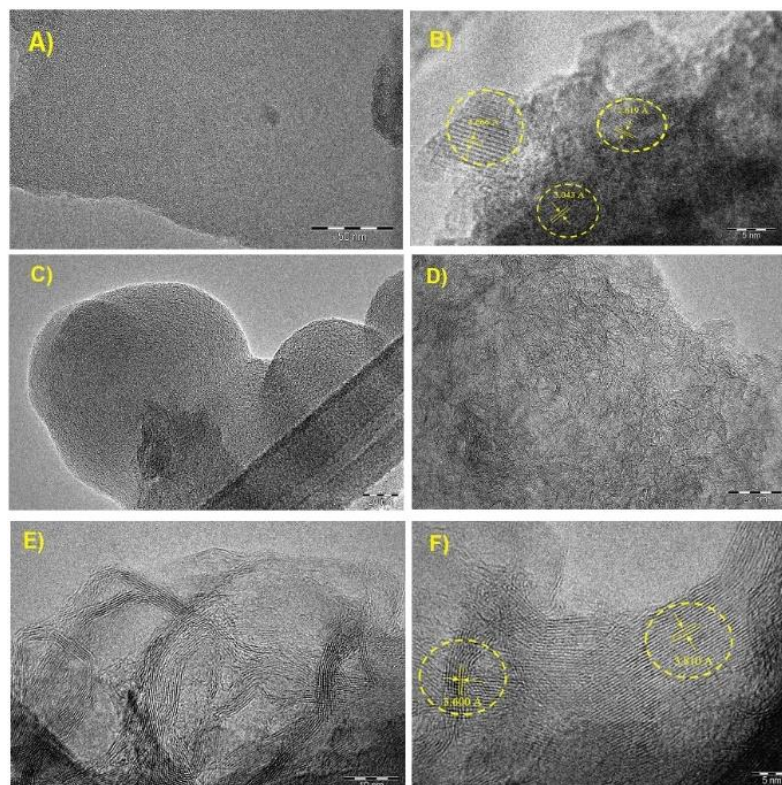


Рисунок 5.5 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии СМАР: А) аморфная фаза (50 нм); Б) графитовая фаза (5 нм); С–F) фаза нанолуковиц (20–5 нм)

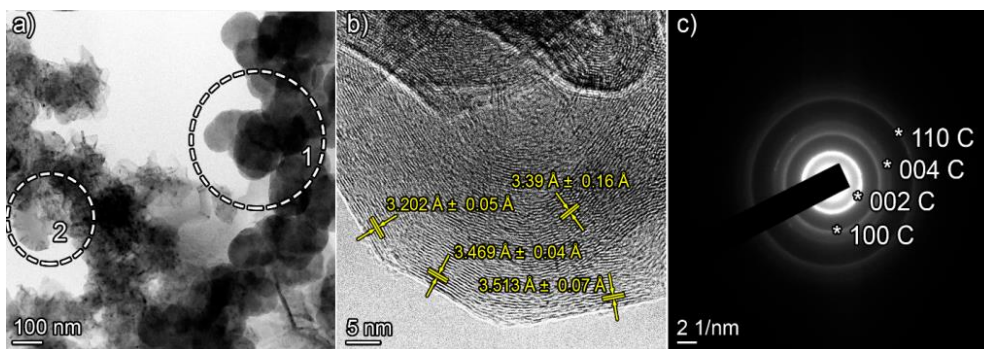


Рисунок 5.6 – Результаты просвечивающего электронного микроскопа для образца CMASA: (а) изображение в светлом поле; (б) изображение с прямым разрешением полиэдрической частицы графита с указанными межплоскостными расстояниями; (с) картина дифракции электронов

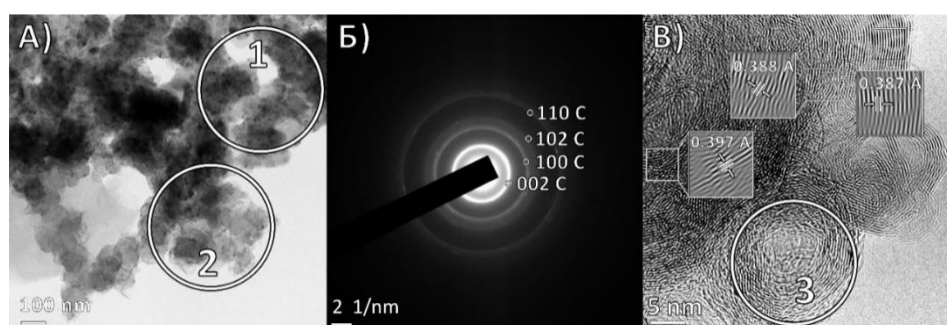


Рисунок 5.7 – Результаты просвечивающей микроскопии СМАК: а) обзорный светлопольный снимок; б) картина дифракции электронов; в) изображение частицы углеродного материала в режиме прямого разрешения, с обозначенными межплоскостными расстояниями

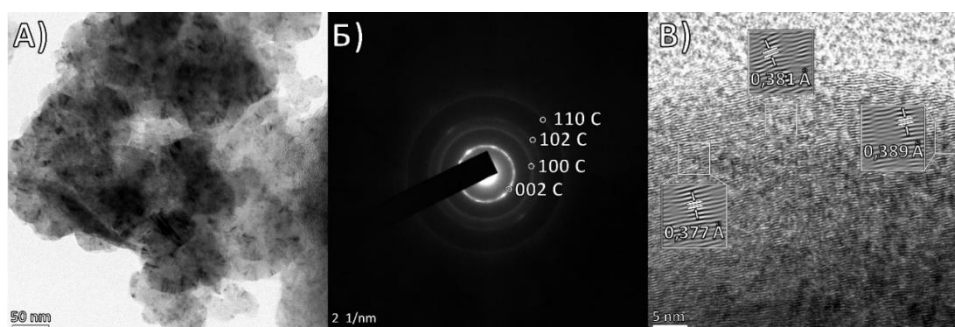


Рисунок 5.8 – Результаты просвечивающей микроскопии CMASH: а) обзорный светлопольный снимок; б) картина дифракции электронов частицы полиэдрического графита; в) изображение частицы углеродного материала в режиме прямого разрешения, с обозначенными межплоскостными расстояниями

В результате переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора получены графитоподобные углеродные материалы, содержащие также другие углеродные фазы. Среди новообразованных углеродных фаз присутствуют нанолуковицы [195], нановолокна [196]. В углеродном материале CMAS преобладает графитовая фаза

(Рис. 5.4), но наблюдаются и углеродные нанолуковицы. Материал SMAR (Рис. 5.5), по-видимому, содержит гораздо больше наночастиц — нанолуковиц и нановолокон. При этом в образце SMAS нановолокна практически не обнаружены. На снимке прямого разрешения частиц углеродного материала SМАК и SMASH (Рис. 5.7 и 5.8) хорошо различаются графитовые слои (002), в некоторых точках наблюдается формирование изгибов и волн графитового слоя, а также отличия межплоскостных расстояний, что нередко наблюдается для углеродных наноструктур, особенно, полученных в системе со значительной динамикой процесса.

Наличие наноструктур различной морфологии в полученных образцах УМ может быть вызвано конструктивными особенностями разрядного контура и распределением теплового поля в зоне реакции, помимо этого, исходные образцы характеризуются неоднородностью состава и большим количеством примесей различной природы, что могло привести к образованию наноструктур различной морфологии.

### **Заключение по главе 5**

В результате комплексного исследования углеродных материалов, полученных при переработке в высокотемпературном поле плазменного электродугового реактора открытого типа семи образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в оптимальных условиях (100 А, 30 с), экспериментально подтверждена гипотеза: молекулярная структура и химический состав исходного асфальтенсодержащего сырья оказывают определяющее влияние на состав, структуру и свойства продуктов высокотемпературной плазменной трансформации.

Установлено, что в ходе переработки в открытой воздушной среде все исследуемые образцы претерпевают глубокую структурную трансформацию: органическая матрица асфальтенов разрушается с образованием термически устойчивой графитоподобной фазы, содержащей кристаллические углеродные наноструктуры — полиэдрический графит, нанолуковицы и нанотрубки. Рентгеновская дифрактометрия фиксирует характеристические рефлексы гексагональной решетки графита с параметрами  $a = 2.4431 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6953 \text{ \AA}$ , содержание углерода по данным CHNS/O возрастает до 90.80–95.15 масс. %, результаты ТГА демонстрируют снижение суммарных потерь массы с 53–82 масс. % (исходные асфальтены) до 1.44–23.20 масс. % (УМ) и ИК-спектроскопия фиксирует полное исчезновение или резкое ослабление полос C–H, C=O и S=O при одновременном появлении полос C=C графеновых плоскостей, все эти результаты указывают на химическую деструкцию и графитизацию образцов.

Между образцами УМ установлены существенные различия, обусловленные природой исходного сырья. Выход твердой фазы варьируется от 36.08 (ASA) до 65.59 масс. % (AV) и коррелирует с термической стабильностью исходных образцов по ТГА. Термическая стабильность самих УМ изменяется в широком диапазоне от 1.44 (CMAA) до 23.20 масс. % (CMAR) потерь массы и определяется содержанием кислородсодержащих функциональных групп в исходных асфальтенах. Образцы с минимальным коэффициентом окисления (ASH, AA) формируют наиболее термически стабильные УМ, тогда как образцы с высоким содержанием C=O и C–O групп (AS, ASA, AV, AR) дают УМ с большим числом структурных дефектов и меньшей устойчивостью к нагреву.

Степень ароматичности и тип молекулярной структуры исходных асфальтенов влияют не только на термическую стабильность, но и на морфологию и нанофазовый состав продуктов переработки. Материалы, полученные из нафтено-ароматических асфальтенов (CMAR), содержат наибольшую долю углеродных нанофаз — нанолюковиц и нановолокон, тогда как УМ из парафино-нафтенового сырья (CMAS, CMAK) характеризуются преобладанием упорядоченной графитовой фазы при минимальном содержании нанофаз. Размер частиц УМ варьируется от 0.6 (CMAV, CMASH) до 88.2 мкм (CMAK), отражая исходные различия в агрегационном поведении асфальтенов. Гетероатомные компоненты (сера, азот, кислород) существенно удаляются из органической матрицы в газовую фазу в виде H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>, тогда как тяжелые металлы V и Ni концентрируются в твердом остатке вследствие термической устойчивости металлопорфириновых комплексов, что находит отражение в повышенном содержании этих элементов во всех образцах УМ относительно исходных асфальтенов.

Полученные результаты формируют целостную и согласованную систему закономерностей, связывающих структурные параметры исходных асфальтенов со свойствами продуктов их переработки. Установленные взаимосвязи создают научную основу для целенаправленного управления составом и свойствами углеродных материалов путем выбора исходного асфальтенсодержащего сырья с заданными структурными характеристиками, что определяет практическую значимость полученных результатов для развития технологий переработки тяжелых нефтяных остатков.

## ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЕМКОСТНОГО НАКОПИТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

Углеродный материал благодаря своим уникальным свойствам может применяться в качестве материала для создания *емкостного накопителя энергии*. Накопитель энергии – электрохимическое устройство для накопления и отдачи энергии, занимающее промежуточное положение между обычными конденсаторами и аккумуляторами.

Применили углеродный материал, полученный после переработки технологического асфальта в высокотемпературном поле электродугового реактора в конструкции емкостного накопителя энергии. Электромагнитные свойства технологического асфальта (ASA) и углеродного материала, полученного при его переработке (CМASA), проверили методом электронного парамагнитного резонанса.

Выбор технологического асфальта процесса СДА (ASA) в качестве исходного сырья для создания емкостного накопителя энергии обусловлен тем, что он является крупнотоннажным побочным продуктом нефтепереработки: после переработки он, как правило, сжигается в качестве топлива или размещается в шламовых прудах и на полигонах, что сопряжено с экономическими потерями и негативным воздействием на окружающую среду [197]. Таким образом, использование данного сырья в качестве прекурсора углеродного материала представляет потенциально перспективный путь его ресурсоэффективной утилизации.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре “ELEXYS E-580”. Детальное изучение методом ЭПР проводили в разных условиях. Обзорные спектры (развертка магнитного поля 0.5 Тл) использовались для анализа широких сигналов, например ферромагнитных примесей в образцах (Рис. 6.1а и 6.2а). Для рассмотрения спектров ЭПР комплексных парамагнитных соединений (например, на основе  $V=O^{2+}$ ) использовались промежуточные развертки магнитных полей (0.15 Тл) (Рис. 6.1б и 6.2б). Для узких линий развертка магнитного поля в пределах 100-200 Гс (Рис. 6.1в и 6.2в). Узкие сигналы, как правило, обусловлены центрами радикальной природы или некоторыми другими парамагнитными центрами.

Представленные образцы ASA и CМASA в виде порошков взвешивались и загружались в ампулы с использованием дополнительных приспособлений для уменьшения потерь. Для порошкообразных образцов CМASA наблюдается наличие объемной проводимости, что приводит к невозможности регистрации спектров ЭПР в обычных условиях, вследствие наличия поглощения СВЧ в резонаторе. Поэтому необходимы нестандартные условия регистрации спектров ЭПР проводящих порошков.

Для этого были применены два подхода при исследовании методом ЭПР таких материалов.

1) Образцы порошков помещали в кварцевые капилляры для уменьшения сечения порошка в резонаторе, что приводит к уменьшению токов Фуко и, соответственно, к падению поглощения СВЧ. Оптимальный размер капилляра был подобран экспериментально: внутренний диаметр  $< 1$  мм и длина заполнения около 15 мм. Для контроля количества порошка в капилляре его взвешивали пустым и заполненным материалом. Далее заполненный капилляр помещался в стандартную ампулу для регистрации спектров ЭПР.

2) Следует уменьшить контакты между частицами исследуемого порошка за счет их разбавления непроводящими материалами, которые не дают сигналов ЭПР. В качестве разбавителя использовался мягкий материал особо чистого карбоната кальция (мел). Навески порошков углеродного материала и карбоната кальция в соотношении 1:3 или 1:4 перетирала в агатовой ступке. Часть полученной смеси помещали в стандартную ампулу, после взвешивания.

Второй подход имеет преимущество по сравнению с первым, позволяя получить более качественные спектры, за счет увеличения количества исследуемого материала (в 2-3 раза). Однако этот подход увеличивает время пробоподготовки (необходимо перетирание) и возможно изменение характеристик образца за счет растирания смеси. Поэтому второй подход применяли для образцов с высокой объемной проводимостью и при необходимости увеличения сигнала в спектре ЭПР. Для контроля возможных изменений спектральных характеристик, такие образцы исследовали параллельно методом ЭПР в капилляре и методом разбавления.

Для загрузки порошка образца в ампулу и в капилляр были изготовлены специальные приспособления для уменьшения потери вещества.

Для анализа спектров ЭПР использовались специальные программы:

- 1) Моделирование спектров ЭПР – программа “Sophic” фирмы “Bruker”;
- 2) Разложение на компоненты – программа “Magic Plots”.

Методом ЭПР были исследованы образцы исходного технологического асфальта ASA и углеродного материала CMASA, полученного при его переработке. ЭПР-спектроскопия является быстрым, чувствительным и мощным инструментом для изучения структурных и химических изменений в углеродных материалах под действием различных физико-химических процессов посредством зондирования плотности неспаренных электронов [198]. Результаты ЭПР ASA и CMASA представлены в таблице 6.1 и рисунках 6.1 и 6.2.

В спектрах исходного образца ASA (Рис. 6.1) наблюдаются три типа парамагнитных центров:

1) Органические свободные радикалы в полиароматическом ядре асфальтенов, проявляющиеся характеристическим сигналом при  $g \approx 2.003$  (центры R-типа) с  $g$ -фактором 2.0037 и интенсивностью 3600 отн. ед. (Табл. 6.1);

2) сигналы от парамагнитного ванадил-комплекса  $VO^{2+}$  в порфиринах ( $^{51}V^{4+}$ ,  $3d^1$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 7/2$ ) [199], характеристическая восьмилинейная сверхтонкая структура комплекса V-I с интенсивностью 42.4 отн. ед.;

3) широкие сигналы X от наноразмерных ферромагнитных частиц, проявляющиеся в виде уширенных переходов на фоне основных сигналов.

Асфальтены — наиболее устойчивый компоненты, которые содержат ванадилпорфирины и углеродные радикалы, которые могут использоваться в качестве парамагнитных зондов для исследования структуры материала [200].

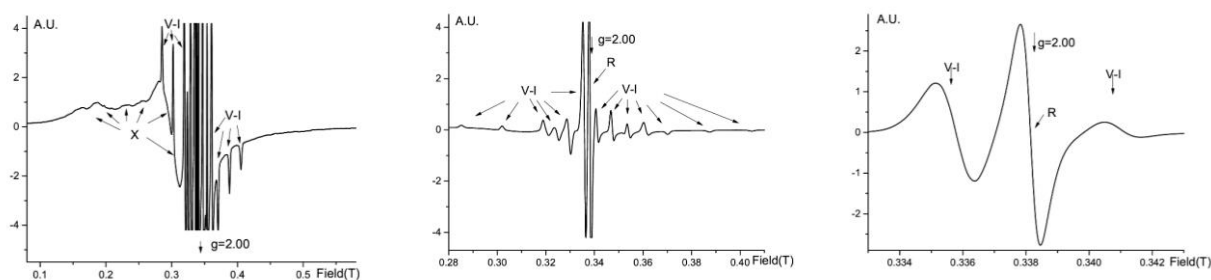


Рисунок 6.1 – Спектры исходного образца ASA

Рис. 6.1а – В широком диапазоне магнитных полей

Рис. 6.1б – В среднем диапазоне развертки магнитных полей

Рис. 6.1в – В диапазоне развертки магнитного поля 100Гс

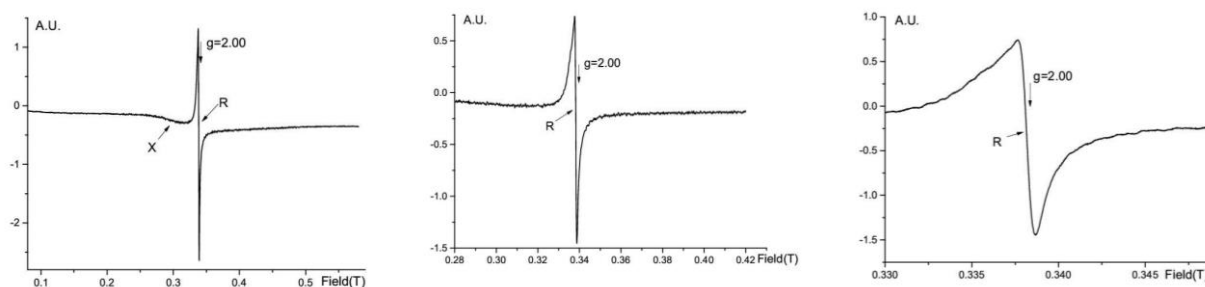


Рисунок 6.2 – Спектры полученного образца CMASA

Рис. 6.2а Изменение поля H 0.5T

Рис. 6.2б Изменение поля H 0.14T

Рис. 6.2в Изменение поля H 200Гс (0.02T)

Таблица 6.1 – Результаты исследования ASA и CMASA методом ЭПР

Образец	Радикальные центры R-типа			Интенсивность комплекса V-I отн.ед. $\pm 0.1$
	g-фактор $\pm 0.0002$	Интенсивность в отн. ед. $\pm 20$	Ширина линии $\pm 0.1$ Гс	
ASA	2.0037	3600	6.3	42.4
CMASA	2.0047	290	10.3	–

При переработке ASA в высокотемпературном поле электродугового реактора до CMASA наблюдается изменение спектров ЭПР (Рис. 6.2, Табл. 6.1). Интенсивность сигнала R-центров резко снижается с 3600 до 290 отн. ед., что обусловлено рекомбинацией органических радикалов в ходе высокотемпературной графитизации и усилением диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами при их сближении в упорядоченной графитоподобной структуре. Структурные трансформации органических прекурсоров при высокотемпературной обработке идентифицируются посредством мониторинга изменений в сигнале ЭПР, атрибутируемых парамагнитным центрам ароматических  $\pi$ -радикалов [198]. Ширина линии R-центров возрастает с 6.3 до 10.3 Гс, что свидетельствует об увеличении взаимодействия между радикальными центрами в более проводящей углеродной матрице. Компонент с узкой шириной линии указывает на локализованное состояние с длинными временами спиновой релаксации, соответствующее спинам на структурных дефектах [201]. g-фактор R-центров возрастает от 2.0037 до 2.0047, а также наблюдаемый сдвиг g-фактора выше значения свободного электрона (2.0023) указывает на смешанный характер радикальных центров в CMASA: наряду с углерод-центрированными  $\pi$ -радикалами графитоподобных фрагментов присутствуют кислород-центрированные радикалы (семихиноны, гидроксильные радикалы) на краях графеновых слоев, образовавшиеся при переработке в открытой воздушной среде [202]. Сигнал комплексов V-I полностью отсутствует в спектре CMASA, тогда как по данным ЭРФА ванадий в образце присутствует (0.026 масс. %). Это указывает на то, что при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора металлопорфириновые комплексы разрушаются при экстремально высоких температурах. Структурная трансформация асфальтенов приводит к удалению металлов из порфириновых молекул и снижению парамагнитных свойств. Ванадий при этом переходит в непорфириновую, диамагнитную форму (предположительно  $V_2O_5$  или ванадиевые оксисульфиды), которая не регистрируется методом ЭПР, что и объясняет исчезновение сигнала V-I [203]. Широкие сигналы и «шум» в спектрах ЭПР обоих образцов свидетельствуют о присутствии ферромагнитных наночастиц нано- и субмикронных размеров — преимущественно Fe-содержащих включений,

концентрирование которых в CMASA по сравнению с ASA подтверждается данными ЭРФА (содержание Fe возрастает с 0.002 до 0.006 масс. %). Железо является наиболее распространенным «загрязнением» углеродных материалов и может присутствовать в образце как примесь, захваченная между слоями [204].

Таким образом, магнитные свойства CMASA носят гибридный характер. Они обусловлены одновременным присутствием локализованных парамагнитных центров R-типа (стабильных органических и кислород-центрированных радикалов на дефектах и краях графеновых фрагментов, дающих узкие резонансные линии) и ферромагнитных металлических наночастиц (проявляющихся в виде широких уширенных сигналов). Характер парамагнитных центров в CMASA принципиально отличается от ASA. Исчезновение ванадилпорфириновых комплексов, рост g-фактора и изменение анизотропии линии свидетельствуют о глубокой трансформации электронной структуры материала в ходе переработки в высокотемпературном поле электродугового реактора, что важно учитывать при разработке конструкции накопителя энергии на основе CMASA.

Изменения в спектрах при переходе от ASA к CMASA (уширение линий радикалов, увеличение их g-фактора, исчезновение сигнала от ванадия и изменение характера широкого ферромагнитного сигнала) отражают трансформацию магнитной системы материала под высокотемпературным воздействием, но не отменяют самого факта наличия у него магнитных свойств.

Углеродный материал CMASA как показана по результатам элементного анализа содержит неорганические элементы (S, Al, Si, Ca, V, Fe, Ni, Cu *табл.18 глава 5*), которые могут повлиять на быструю износостойкость накопителя энергии, за счет повышения коррозионных свойств и снижение электромагнитных. Таким образом, углеродный материал CMASA подвергли деминерализации по *методике в главе 2*. Полученный обеззоленный углеродный материал исследовали комплексом физико-химических методов.

Исследование образца CMASA<sub>обез</sub> методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках KBr с массовой долей образца 0.6 %. Для исследования выбрана средневолновая область ИК-спектроскопии 4000-800 см<sup>-1</sup>. Было показано (Рис. 6.3), что в ходе очистки от металлов CMASA наблюдаются процессы деструкции краевых участков молекулы углеродного материала. Этот факт подтверждается снижением интенсивности валентных колебаний гидроксидной группы –ОН на краях графита (3710-3280 см<sup>-1</sup>), деформационных колебаний С–С связей (1000-800 см<sup>-1</sup>), валентных С–С связей в ароматических структурах (1690-1485 см<sup>-1</sup>), валентных симметричных и асимметричных колебаний С–Н связей (2990-2780 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаниях С–Н (1485-1365

см<sup>-1</sup>) в разветвленных фрагментах молекулы углеродного материала и валентных колебаний связей C=O в карбонильных группах (1800-1690 см<sup>-1</sup>, 1230-1140 см<sup>-1</sup>). Интенсивность полос в области 1330-1230 см<sup>-1</sup> и 1140-1090 см<sup>-1</sup> относящихся к валентным колебания S=O и C=S соответственно, снижается вследствие разрушения серосодержащих связей и выделения серы в виде газов.

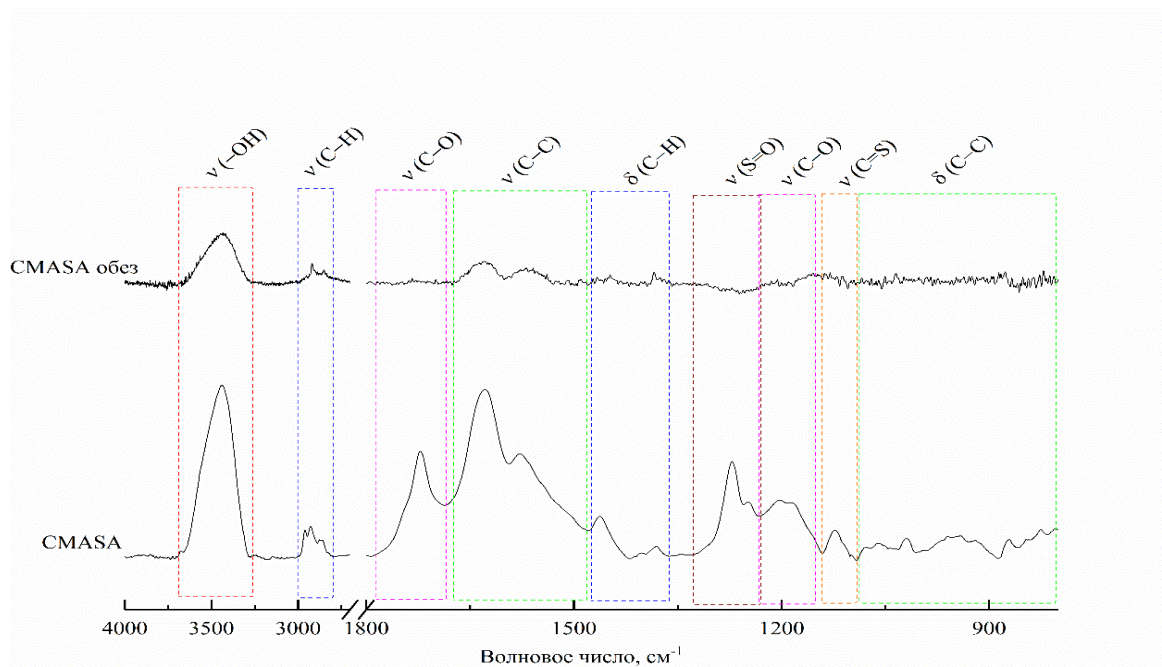


Рисунок 6.3 – ИК-Фурье спектры, полученные при переработке ASA в углеродный материал CMASA и обеззоленный

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что содержание углерода остается неизменным до 99.2 масс. %, подтверждая сохранение графитоподобной структуры CMASA<sub>обезз</sub>. Снижается содержание мягких металлов S (до 0.69 масс. %), V (до 0.031 масс. %), Al (до 0.0001 масс. %), Ca (до 0.006 масс. %), Fe (до 0.004 масс. %), Cr (до 0.0001 масс. %), что указывает на положительный результат данного метода выделения металлов из углеродного материала.

Результаты элементного анализа CHNS/O указывают на небольшое снижение содержания углерода 95.15±0.020 до 94.56±0.200 масс. %, водорода 0.79±0.083 до 0.75±0.030 масс. %, а также повышение содержания азота 0.89±0.090 до 0.98±0.025 масс. % и серы 2.82±0.200 до 3.03±0.201 масс. %, что согласуется с высокой кислотной и щелочной обработкой.

Метод ЭПР образца CMASA<sub>обезз</sub> показал сигнал от центров R-типа и относительно слабый сигнал от центров X-типа. Также наблюдается слегка асимметричный сигнал от R-центров и присутствует вклад от широких линий на крыльях спектра (Рис. 6.4).

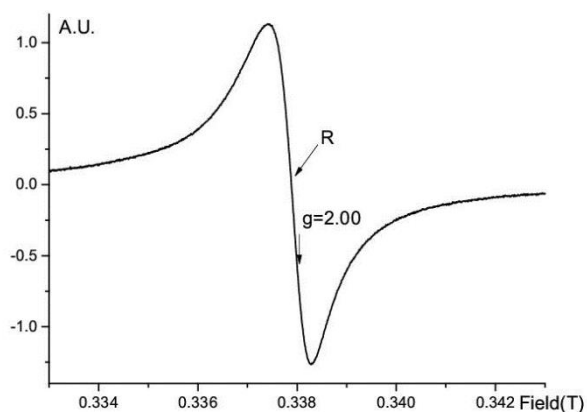


Рисунок 6.4 – Спектр ЭПР образца  $CMASA_{обез}$  в полях  $H(0,333-0,343)T$

Рассмотрев изменения интенсивности R-центров можно отметить, что при переработке  $ASA \rightarrow CMASA$  интенсивность резко падает от 3600 до 290 отн. ед.  $\pm 20$ , что связано с карбонизацией и графитизацией образца, когда неспаренные электроны либо делокализуются, либо рекомбинируют. Тогда как после проведения деминерализации происходит возрастание до 700 отн. ед.  $\pm 20$ , что возможно связано с химической модификацией матрицы углерода, создавая новые радикальные центры, например, за счет появления кислородсодержащих групп, что подтверждается элементным анализом (повышение кислорода от 0.35 до 0.88 масс. %). Рост g-фактора в образце  $CMASA_{обез}$  2.0047–2.0050 (Табл. 6.1 и 6.2) указывает на изменение микроокружения радикалов.

Таблица 6.2 – Результаты исследования  $CMASA_{обез}$  методом ЭПР

Образец	Радикальные центры R-типа			Интенсивность комплекса V-I отн.ед. $\pm 0.1$
	g-фактор $\pm 0,0002$	Интенсивность в отн. ед. $\pm 20$	Ширина линии $\pm 0.1Гс$	
$CMASA_{обез}$ з	2.0050	700	9.0	–

Физико-химический анализ образца  $CMASA_{обез}$  показал, что в ходе деминерализации произошло: снижение содержания мешающих неорганических микроэлементов, создание новых сбалансированных радикальных центров на поверхности углерода, а также снижение ферромагнитного сигнала, что указывает на очистку от части металлических примесей.

Углеродный материал  $CMASA_{обез}$  (полученный при переработке технологического асфальта в высокотемпературном поле электродугового реактора и прошедший стадию деминерализации) применили в создании корпуса емкостного накопителя энергии. С помощью CAD-программы была построена 3D-модель накопителя

энергии (Рис. 6.5 и 6.6). Такой подход позволил визуализировать внешний вид и конструкцию коммутационного устройства, избежав тем самым ошибок проектирования. Общий вид корпуса конденсатора представлен на рисунке 6.5. На рисунке 6.6 показаны составные части с соответствующими им размерами в миллиметрах.

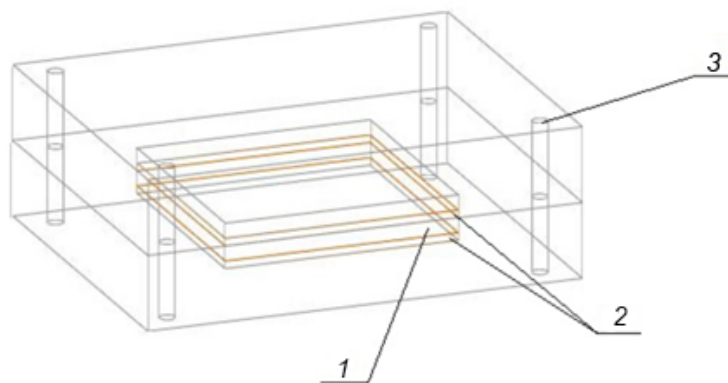
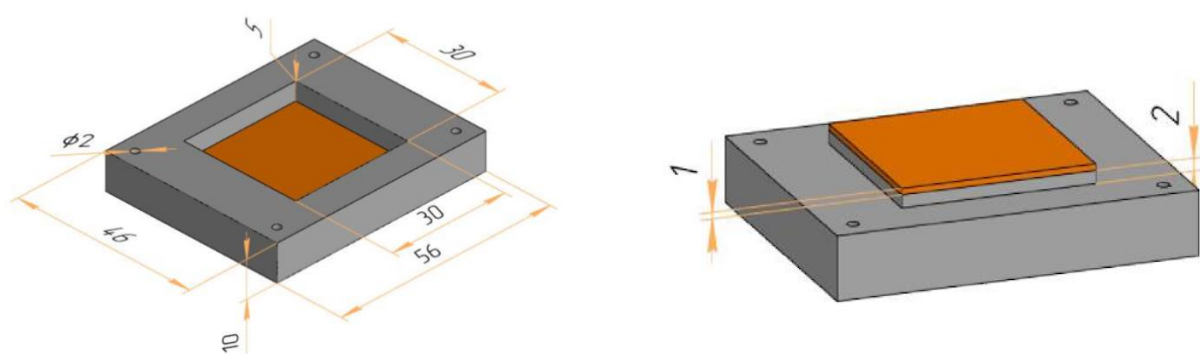


Рисунок 6.5 – Конструкция корпуса конденсатора: 1 – пустое пространство, предназначенное для электродов и сепаратора; 2 – обкладки; 3 – отверстия для плотного крепежа конструкции



а) нижняя часть конструкции

б) верхняя часть конструкции

Рисунок 6.6 – Составные части конструкции емкостного накопителя энергии

Конструкция конденсатора вместе с корпусом представляет собой параллелепипед с габаритными размерами  $56 \times 46 \times 20$  мм, однако само устройство имеет размеры -  $30 \times 30 \times 4$  мм.

Выбор материалов осуществлялся в соответствии с требованиями, предъявляемыми к разрабатываемому устройству по функциональному назначению, условиям эксплуатации, технологичности изготовления и стоимости. От технических параметров и свойств материала зависит точность и работоспособность конструкции.

Основные характеристики корпуса:

1. Материал – органическое стекло;
2. отверстие для винтов в корпусе;
3. корпус комплектуется винтами М3 из нержавеющей стали.

## Исследование электрических характеристик емкостного накопителя энергии

Электрические характеристики емкостного накопителя энергии получены с помощью измерительного прибора RLC E7-22 и цифрового мультиметра ЭМ420В. Полученные данные профиля заряда и разряда конденсатора представлены на рисунках 6.7 и 6.8.

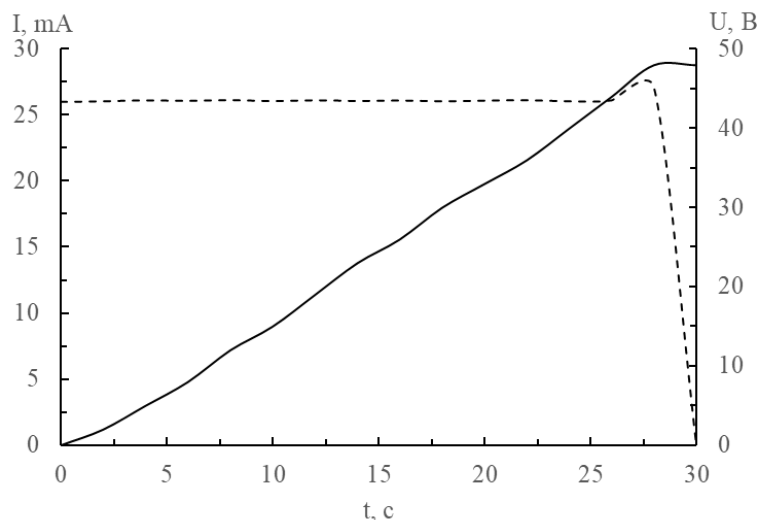


Рисунок 6.7 – Профиль заряда емкостного накопителя энергии: пунктирная линия – сила тока во время зарядки; прямая линия – напряжения во время зарядки

Согласно представленному на рисунке 6.7, можно заметить, что в процессе зарядки конденсатора напряжение увеличивается пропорционально, в то время как ток уменьшается без использования полной схемы обнаружения заряда. Это является верным в случае постоянного тока питания и ограничения напряжения, которое соответствует номинальному напряжению конденсатора. Следует отметить, что превышение указанного напряжения может привести к повреждению конденсатора и не рекомендуется.

В процессе разрядки, можно наблюдать, что напряжение падает линейно. Для поддержания стабильного уровня мощности во время разрядки, используется дополнительный преобразователь постоянного тока. Этот преобразователь работает путем потребления более высокого тока при одновременном снижении напряжения. Таким образом, он обеспечивает эффективное управление энергией в процессе разрядки конденсатора.

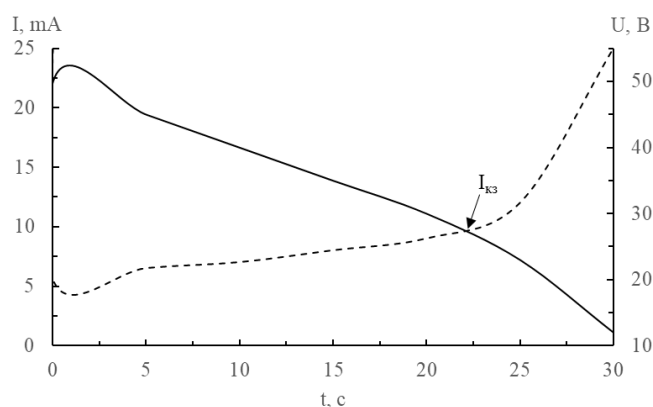


Рисунок 6.8 – Профиль разряда емкостного накопителя энергии: пунктирная линия – сила тока во время разрядки; прямая линия – напряжения во время разрядки

### Расчет электрических характеристик

Определили основные параметры емкостного накопителя энергии по формулам, представленным ниже.

$$U_{\text{раб}} = \frac{U_{\text{проб}}}{k} \quad (1)$$

$$E = \frac{C \times U_{\text{раб}}^2}{2} \quad (2)$$

$$P = \frac{U_{\text{раб}}^2}{4R} \quad (3)$$

$$R_{\text{вн}} = \frac{U_{\text{раб}}}{I_{\text{кз}}} \quad (4)$$

Для исследуемого емкостного конденсатора получили следующие данные:

$$U_{\text{раб}} = 24\text{В}; E = 0.31\text{Дж}; P = 18\text{Вт}; R_{\text{вн}} = 0.960\text{м}$$

Рабочим напряжением ( $U_{\text{раб}}$ , 24 В) будет осуществляться работа конденсатора, однако при его повышении, будет сокращаться срок службы прибора. Максимальная емкость конденсатора равная 1100 мкФ объясняется пористой структурой углеродного материала, что обеспечивает большую площадь поверхности.

### Сравнение разработанного емкостного накопителя энергии с аналогами

Для оценки рентабельности разработанного емкостного накопителя энергии на основе  $\text{CMASA}_{\text{обез}}$  целесообразно провести сравнение его ключевых электрических характеристик с аналогичными устройствами, описанными в литературе. Суперконденсатор или емкостной накопитель энергии — высокоемкий конденсатор, занимающий промежуточное положение между электролитическими конденсаторами и аккумуляторами, который обычно запасает в 10–100 раз больше энергии на единицу массы, чем электролитические конденсаторы и способен принимать/отдавать заряд значительно быстрее аккумуляторов и выдерживает существенно большее число циклов

заряда-разряда. Наиболее распространенным электродным материалом для создания такого прибора является углерод в различных модификациях: активированный уголь, углеродные волокна, карбид-производные углероды, углеродные аэрогели, графит (графен) и углеродные нанотрубки.

Разработанный в настоящей работе емкостный накопитель энергии на основе  $\text{CMASA}_{\text{обез}}$  характеризуется емкостью 1100 мкФ, рабочим напряжением 24 В, запасаемой энергией 0.31 Дж, мощностью 18 Вт и внутренним сопротивлением 0.96 Ом. Углеродные материалы обладают уникальными физическими и химическими свойствами: высокой удельной поверхностью, низкой плотностью, высокой стабильностью, превосходной электропроводностью, регулируемой пористой структурой, отличной коррозионной стойкостью и низкой стоимостью. Емкостные накопители энергии на основе углерода характеризуются как перспективные высокомоощные устройства, обеспечивающие быстрые энергетические импульсы, хорошие циклические характеристики зарядки/разрядки, широкий рабочий температурный диапазон и высокий кулоновский КПД [205].

Высокие значения удельной энергии и мощности были получены для электрохимических ячеек с двойным электрическим слоем (EDLS) на основе асфальтовых прекурсоров — побочных продуктов пентановой экстракции битума. Химически активированные углеродные волокна из асфальтенов обеспечивают емкость, превышающую 310 Ф/г в водных электролитах и 210 Ф/г в ионных жидких электролитах, благодаря бимодальному распределению пор с объемом микропор до 0.88 см<sup>3</sup>/г [206]. Пористые углеродные нанолиты, синтезированные из асфальтенов и мочевины, продемонстрировали удельную емкость 282.9 Ф/г при токе 100 А/г в трехэлектродной конфигурации и 186.7 Ф/г при 20 А/г в двухэлектродной конфигурации [207]. Азот-кислородно-легированные пористые углеродные волокна на основе асфальтенов продемонстрировали удельную емкость 301 Ф/г и 482 Ф/г при токе 1 А/г в электролитах 6М КОН и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Улучшение электрохимических характеристик обусловлено как высокой удельной поверхностью с развитой микропористостью, так и допированием поверхности гетероатомами азота и кислорода [208].

Вместе с тем суперконденсаторы на основе углеродных материалов по-прежнему характеризуются относительно низкой удельной энергией (менее 10 Вт·ч/кг), обусловленной замедленной диффузией ионов и ограниченным накоплением заряда.

Сравнение показывает, что разработанный накопитель на основе  $\text{CMASA}_{\text{обез}}$  существенно уступает специализированным электрохимическим ячейкам по удельной емкости. Поскольку графитоподобная структура  $\text{CMASA}$  без дополнительной химической

активации характеризуется меньшей удельной поверхностью по сравнению с активированными углеродными материалами. Конструкция устройства в данной работе выполнена в формате макроскопического конденсатора (56×46×20 мм) с органическим стеклом в качестве корпуса, а не оптимизированной электрохимической ячейки.

*Принципиальным преимуществом предложенного подхода* является использование отходов нефтепереработки (технологического асфальта) в качестве прекурсора углеродного материала без химической активации, что значительно снижает стоимость и экологическую нагрузку производственного цикла по сравнению с аналогами на основе специально синтезированных пористых углеродов. Полученные электрические характеристики ( $C = 1100$  мкФ,  $U = 24$  В,  $R = 0.96$  Ом) рассматриваются в данной работе как доказательство принципиальной применимости углеродного материала CMASA<sub>обез</sub> в качестве электродного материала для накопителей энергии, а дальнейшая оптимизация конструкции (увеличение удельной поверхности, введение мезопор путем химической или физической активации) является перспективным направлением для повышения емкостных характеристик устройства.

### **Заключение по главе 6**

В данной главе продемонстрирована принципиальная возможность практического применения углеродного материала, полученного при переработке в высокотемпературном поле плазменного электродугового реактора отходов нефтепереработки, в качестве активного электродного материала для создания *емкостного накопителя энергии*.

Методом ЭПР-спектроскопии установлено, что переработка технологического асфальта (ASA) в высокотемпературном поле плазменного реактора в углеродный материал (CMASA) сопровождается глубокой трансформацией электронной структуры материала. В исходном ASA зафиксированы три типа парамагнитных центров — органические  $\pi$ -радикалы (R-тип), ванадилпорфириновые комплексы  $VO^{2+}$  и ферромагнитные наночастицы, тогда как в CMASA ванадилпорфириновые комплексы полностью разрушаются при высокотемпературной обработке, интенсивность сигнала R-центров резко снижается с 3600 до 290 отн. ед. вследствие графитизации, а g-фактор возрастает от 2.0037 до 2.0047, свидетельствуя о формировании смешанных углерод- и кислород-центрированных радикалов на краях графеновых фрагментов. Магнитные свойства CMASA сочетают в себе локализованные парамагнитные центры и ферромагнитные металлические наночастицы, а также сохраняются после переработки, что принципиально важно для электрохимических приложений.

Установлено, что процедура деминерализации обеспечивает снижение содержания мешающих неорганических элементов (S, Al, Ca, Fe, V, Cr) при сохранении содержания углерода на уровне 94.56 масс. % по данным CHNS/O, а также сопровождается созданием новых радикальных центров на поверхности углерода (рост интенсивности R-сигнала с 290 до 700 отн. ед.) и снижением ферромагнитного фона, что в совокупности улучшает электрохимические свойства материала.

На основе полученного CMASA<sub>обез</sub> была разработана и изготовлена конструкция емкостного накопителя энергии с габаритными размерами 56×46×20 мм и рабочим объемом электродного узла 30×30×4 мм. Электрические характеристики устройства составили: емкость  $C = 1100$  мкФ, рабочее напряжение  $U = 24$  В, запасаемая энергия  $E = 0.31$  Дж, мощность  $P = 18$  Вт, внутреннее сопротивление  $R = 0.96$  Ом. Зафиксированный линейный характер снижения напряжения при разрядке и пропорциональный рост напряжения при зарядке подтверждают корректное функционирование устройства в режиме емкостного накопителя.

Сравнение разработанного устройства с аналогами, описанными в научной литературе, показывает, что по абсолютным значениям удельной емкости оно уступает специализированным электрохимическим ячейкам на основе химически активированных углеродных материалов из асфальтенов (310 Ф/г) и пористых углеродных нанолитов (282.9 Ф/г), что обусловлено отсутствием химической активации и макроскопическим форматом конструкции. Вместе с тем принципиальным достоинством предложенного подхода является использование крупнотоннажного отхода нефтепереработки (технологического асфальта) в качестве доступного и недорогого прекурсора, что существенно снижает себестоимость и экологическую нагрузку производственного цикла. Полученные электрические характеристики следует рассматривать как доказательство принципиального применения CMASA<sub>обез</sub> в качестве электродного материала, а не как финальный результат оптимизации.

Таким образом, результаты демонстрируют замкнутую цепочку от отходов нефтепереработки через высокотемпературную трансформацию к функциональному материалу для накопителей энергии, что подтверждает научную и практическую значимость разработанного подхода.

## ВЫВОДЫ

1. На основании проведенного комплексного анализа элементного, молекулярного и надмолекулярного состава исследуемых асфальтеосодержащих образцов различного генезиса (нефтяных асфальтенов (AK, ASH, AS, AR, AV), природного асфальтита (AA) и технологического асфальта процесса сольвентной деасфальтизации (ASA)) установлено, что структурно-генетический тип молекул асфальтенов («континент» или «архипелаг»), степень ароматичности ( $f_a = 0.60-0.82$ ), соотношение Н/С (0.98–1.21) и гетероатомный состав являются ключевыми параметрами, определяющими реакционную способность сырья при переработке в высокотемпературном поле электродугового реактора.

2. Показано, что переработка всех исследованных образцов в высокотемпературном поле электродугового реактора открытого типа приводит к глубокой структурной трансформации асфальтенов с образованием полидисперсных графитоподобных углеродных материалов с выходом углерода до 99 масс. %. Режим с силой тока 100 А и временем обработки 30 с установлен как универсальный и предположительно оптимальный для широкого спектра асфальтенсодержащего сырья.

3. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что все полученные углеродные материалы (CMAK, CMASH, CMAS, CMAR, CMAV, CMAA, CMASA) характеризуются графитоподобной структурой. ИК-Фурье-спектроскопия показала, что в процессе переработки происходит закономерное снижение интенсивности полос, соответствующих алифатическим С–Н, С–С, а также кислород- и серосодержащим группам, что свидетельствует о дегидрировании, деалкилировании и ароматизации углеродной матрицы. По результатам термогравиметрического анализа установлено, что все полученные углеродные материалы характеризуются высокой термической стабильностью: основная потеря массы наблюдается выше 500 °С. Показано, что образцы на основе асфальтенов с низким содержанием кислородсодержащих групп (AA, ASH) проявляют более высокую термическую устойчивость по сравнению с материалами из кислородобогатенных прекурсоров. Методом просвечивающей электронной микроскопии в составе полученных углеродных материалов обнаружены наноструктурные компоненты: нанолуковицы, нанографитовые пластины и, вероятно, углеродные нанотрубки. Природа и соотношение этих компонентов предположительно определяются составом исходного сырья — содержанием металлопорфиринов ванадия и никеля, выступающих возможными катализаторами роста наноструктур.

4. Методом ЭПР-спектроскопии установлено, что исходный технологический асфальт содержит три типа парамагнитных центров: органические  $\pi$ -радикалы R-типа ( $g =$

2.003–2.004), ванадилпорфириновые комплексы  $VO^{2+}$  (V-I, восьмилинейная СТС) и ферромагнитные наночастицы Fe-содержащей природы. При переработке ASA в высокотемпературном поле электродугового реактора до CMASA показано резкое снижение интенсивности R-центров (с 3600 до 290 отн. ед.) и полное исчезновение сигнала V-I, что, вероятно, связано с деструкцией металлопорфириновых комплексов при экстремально высоких температурах плазмы и переходом ванадия в диамагнитную форму (предположительно  $V_2O_5$  или ванадиевые оксисульфиды). Возрастание g-фактора от 2.0037 до 2.0047 свидетельствует о формировании кислород-центрированных радикалов на краях графеновых фрагментов.

5. Установлено, что деминерализация углеродного материала CMASA (последовательная обработка HF, HCl, NaOH) обеспечивает снижение содержания неорганических примесей при сохранении графитоподобной структуры (содержание углерода 99.2 масс. % по ЭРФА). Метод ЭПР показал возрастание интенсивности R-центров с 290 до 700 отн. ед. и рост g-фактора до 2.0050 в образце CMASA<sub>обез</sub>, что предположительно связано с образованием новых радикальных центров вследствие химической модификации поверхности при кислотно-щелочной обработке.

6. Обеззоленный углеродный материал CMASA<sub>обез</sub> применен в качестве активного электродного материала для создания макетного емкостного накопителя энергии. Полученные электрические характеристики устройства ( $C = 1100$  мкФ,  $U_{\text{раб}} = 24$  В,  $E = 0.31$  Дж,  $P = 18$  Вт,  $R_{\text{вн}} = 0.96$  Ом) свидетельствуют о принципиальной применимости углеродного материала, полученного из отходов нефтепереработки без дополнительной химической активации, в качестве электродного материала для накопителей энергии.

Показано, что использование технологического асфальта — крупнотоннажного побочного продукта процесса сольвентной деасфальтизации — для высокотемпературного синтеза углеродных материалов в поле плазмы представляет возможный путь решения задач утилизации нефтяных отходов с получением функционального продукта. Предложенный подход, вероятно, позволяет обеспечить экономическую и экологическую эффективность процесса за счет отсутствия вакуумного оборудования, дополнительных газовых сред и химических активирующих агентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах / Д.С. Корнеев, Г.С. Певнева, Н.Г. Воронцовская, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 2. – С. 172-183.
2. Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии / Т.В. Чешкова, А.А. Гринько, Р.С. Мин, А.К. Головки // Петролеомика. – 2022. – Т. 2, № 1. – С. 99-106.
3. Wiehe I.A. A phase-separation kinetic model for coke formation / I.A. Wiehe // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – Vol. 32, № 11. – P. 2447-2454.
4. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В.М. Капустин, О.Ф. Глаголева // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 1. – С. 3-12.
5. Mishra D. et al. Bitumen and asphaltene derived nanoporous carbon and nickel oxide/carbon composites for supercapacitor electrodes // *Scientific Reports*. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 4095.
6. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers / C. Xu, G. Ning, X. Zhu, G. Wang, X. Liu, J. Gao, Q. Zhang, W.Z. Qian, F. Wei // *Carbon*. – 2013. – Vol. 62. – P. 213-221.
7. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template / X. Wu, B. Ma, Y. Xu, J. Xu, H. Zhai, Z. Xiong, X. Liao, X. Shi, X. Chen // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 2019. – P. 6501273. – DOI: 10.1155/2019/6501273.
8. Petrova Y. Y. et al. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // *Materials Today Communications*. – 2022. – Т. 33. – С. 104669.
9. One-step high-value conversion of heavy oil into H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and carbon nanomaterials by non-thermal plasma / Z. Fan, H. Sun, L. Dou, S. Zhang, W. Han, C. Zhang, T. Shao // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 461. – P. 141861.
10. Plasma Processing of Light- and Heavy-Oil Asphaltenes / A. A. Grin'ko, L. V. Ivanova, E. V. Frantsina, Y. Y. Petrova, A. Y. Pak, P. V. Povalyaev, V. V. Kaichev, V. V. Arkachenkova, K. A. Litvintseva // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V.57. N3. – P.277–290.
11. Investigation of structural features of asphaltenes used for carbon materials synthesis by arc plasma treatment / A. Grinko, E. Leushina, Yu. Petrova, P. Povalyaev, A. Pak, A. Goncharova, V. Kaichev, V. Egorova, K. Cherednichenko, D. Zelentsov, T. Cheshkova // *Petroleum Research*. – 2024.
12. 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, S.D.

- Afonnikova, A.Y. Pak, V.E. Gubin // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 227. – P. 107111.
13. Рябов В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов // – М.: Техника, 2004. – 287 с.
  14. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимова // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 60-64.
  15. Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества / Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66, № 3. – С. 251-261.
  16. Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Корреляция между параметрами состава и структуры асфальтенов органического вещества в диа-и катагенезе / Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина // *Химия нефти и газа*. – 2022. – С. 95-96.
  17. Борисова Л.С., Фурсенко Е.А. Влияние процессов биодegradации на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова, Е.А. Фурсенко // *Георесурсы*. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 301-307.
  18. Модели строения асфальтеновых молекул / Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова, М.А. Мусаева [и др.] // *НефтеГазоХимия*. – 2023. – № 4. – С. 67-70.
  19. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034-1050.
  20. Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах / М.Р. Якубов, И.С. Анисимов, Р.Н. Магомедов [и др.] // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, № 5. – С. 525-531.
  21. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М.Ю. Долوماتов, С.А. Шуткова, Р.З. Бахтизин // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 20-25.
  22. Борисова Л.С. Асфальтены - наследники генетического кода керогена / Л.С. Борисова // *Геология нефти и газа*. – 2016. – № 6. – С. 75-78.
  23. Применение метода SARA-анализа для характеристики нефтяных дисперсных систем / И.Р. Сафина, Д.А. Ибрагимова, Э.А. Яушев [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – № 24. – С. 212-213.
  24. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 31. – P. 1-7.
  25. The modified Yen model / O.C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 4. – P. 2179-2207.

26. Исследование структурных характеристик нефтяных асфальтенов типа "Архипелаг" / С.А. Шуткова, М.Ю. Долломатов // Баш. хим. ж. – 2016. – № 3. – С. 1-5.
27. The Modified Yen Model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier [и др.] // Energy & Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 3. – P. 1120-1134.
28. Rogel E. Asphaltene aggregation: A molecular thermodynamic approach // Langmuir. – 2002. – Т. 18. – №. 5. – С. 1928-1937.
29. Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолиза смол и асфальтенов усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, А.К. Головки, Д.А. Жижин, Е.Ю. Коваленко // Известия ТПУ. – 2018. – Т. 329, № 6. – С. 106-117.
30. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолиза смол и асфальтенов Усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько // Известия ТПУ. – 2021. – Т. 332, № 4. – С. 131-140.
31. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Р.З. Магарил. – М.: "Университет", 2016. – 280 с.
32. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100-250 °C conversion of asphaltenes / N. Naghizada, G.H.C. Prado, A. de Klerk // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31, № 7. – P. 6800-6811.
33. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °C / Д.С. Корнеев, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Журнал СФУ. Химия. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 101-117.
34. Rezaei P., Pfefferle L. D., Frey D. D. Metal-semiconductor sorting of large-diameter single-wall carbon nanotubes by pH-dependent binding to a hydrophobic-interaction adsorbent // Carbon. – 2021. – Т. 175. – С. 112-123.
35. Handbook of Petroleum Refining / J.G. Speight. – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 802 p.
36. Gonçalves M.L.A. et al. Characterization of asphaltenes from different crude oils // Fuel. 2018. Vol. 215. P. 176–184.
37. Шайдулина А.А., Мухаметшин В.Ш. Состав и свойства нефтяных шламов западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2019. № 6. С. 98–101.
38. Vágó Á. et al. Characterization and treatment of petroleum sludge // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 385. P. 121573.
39. Васильев Ю. Э., Кочетков А. В., Сарычев И. Ю., Андронов С. Ю. Особенности и проблемы обращения битума // Construction materials. 2013. №10.
40. Rabeea M. A. et al. High porosity activated carbon synthesis using asphaltene particles // Carbon letters. – 2020. – Т. 30. – №. 2. – С. 199-205.

41. Магомедов Р. Н. и др. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №. S13. – С. 1641-1656.
42. Varjani S.J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons // Bioresource Technology. 2017. Vol. 223. P. 277–286.
43. Назаров А.В., Кабиров Т.Р. Анализ объемов образования нефтесодержащих отходов в РФ // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2021. № 3. С. 12–18.
44. Pereira J.C. et al. Thermal analysis of petroleum residues and asphaltenes // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. No. 4. P. 3644–3653.
45. Вьюков, М. Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти / М. Г. Вьюков // Вопросы отраслевого управления. – 2016. – № 3. – С. 49–59.
46. Дорохин, В. П. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире / В. П. Дорохин, О. А. Палий // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
47. Татжиков А.Д., Байтелесов Ж.Д., Картаев М.Т., Арзыхов М.М., Бурбаев К.К., Жаугаш А.К. Актуальность исследования и разработки модернизации гидрогенизационного процесса «гидрокрекинг» / А.Д. Татжиков, Ж.Д. Байтелесов, М.Т. Картаев, М.М. Арзыхов, К.К. Бурбаев, А.К. Жаугаш // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2024. – № 2. – С. 60–65.
48. Механизм инициирования термокрекинга гудрона кислородом воздуха / Р.Г. Галлиев, А.И. Луганский, В.Ф. Третьяков, Г.С. Печников // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 17–22.
49. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Юрлов С.С. Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов / А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов, С.С. Юрлов // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – С. 56–62.
50. Нисковская М.Ю., Ясьян Ю.П. Углубленная переработка нефтяных остатков на НПЗ с использованием технологии газификации / М.Ю. Нисковская, Ю.П. Ясьян // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 199–202.
51. Вализаде Л. Г. Основные направления переработки тяжелых нефтяных остатков // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. – 2021. – №. 4 (61). – С. 26-33.
52. Физико-химические основы и технологические особенности реализации потенциальной продуктивности скважин методом кислотной обработки терригенных коллекторов / В.Ф. Калинин // Недра Поволжья и Прикаспия. – 2022. – № 107. – С. 35–57.

53. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
54. Состав и строение высокомолекулярных компонентов нефти / Т.А. Филимонова, Ю.Г. Кряжев, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, № 5. – С. 696-707.
55. Состав и строение нефтяных дисперсных систем / Н.А. Пивоварова, А.Д. Татжиков // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2023. – № 4. – С. 14–27.
56. Mechanistic Insights into Asphaltene Formation via Thermal Cracking: A DFT Study / L. Wang, Y. Hou // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8, № 12. – P. 11258-11269.
57. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
58. The chemistry and technology of petroleum / J.G. Speight. – 4th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 902 p.
59. Основы нефтегазового дела / А.А. Коршак, А.М. Шаммазов. – Уфа: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2001. – 544 с.
60. Petroleum refining: technology and economics / J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser. – 5th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 486 p.
61. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review / K. Guo, H. Li, Z. Yu // Fuel. – 2016. – Vol. 185. – P. 886–902.
62. Прогноз техногенных рисков загрязнения геологической среды нефтяными углеводородами / А.П. Хаустов, М.М. Редина // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – № 6. – С. 20–23.
63. Состав смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов тяжелых нефтей / Н.Н. Герасимова, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, В.Д. Огородников // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 9. – С. 128–136.
64. Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (Review) / R.N. Magomedov, A.Z. Popova, T.A. Maryutina, K.M. Kadiev, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2015. – Vol. 55, № 6. – P. 423–443.
65. Petroleum asphaltenes / L. Goual // Crude oil emulsions-Composition stability and characterization. – 2012. – P. 28-43.
66. Гидрогенизация ТНО и первичной каменноугольной смолы в светлые дистилляты / К.А. Гатиятулина, М.И. Байкенов, З.С. Халикова // Новое слово в науке: Перспективы развития. – 2016. – № 2. – С. 12–14.

67. Глубокая переработка гудрона на базе комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» / А.А. Коновнин, И.Ф. Абдуллин, А.А. Шаяхметов, А.А. Коновнин // Каталог технологий и оборудования. – 2022.
68. Патент № 2547826 С2 Российская Федерация. Способ гидропереработки тяжелой и сверхтяжелой нефти и нефтяных остатков: № 2010120474/04: заявл. 21.05.2010: опубл. 10.04.2015 / Р. Марсин, Б. Солари, Л. Сакариас. – 15 с.
69. Салахов И. И., Амансарыев А. Б., Петров С. М. Переработка сверхтяжелой нефти в присутствии алюмосиликатов // Булатовские чтения. – 2021. – Т. 2. – С. 104-112.
70. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза / Е.Б. Кривцов, Ю.О. Карпов, А.К. Головки // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 80-84.
71. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита / В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 3. – С. 287–291.
72. Пивоварова Н. А. Использование волновых воздействий в переработке углеводородного сырья (обзор) // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 7. – С. 727-738.
73. Обзор результатов и методов комплексного исследования рабочих веществ фторорганического состава энергетических установок / М.С. Моркин, А.А. Безродный, Д.В. Осипенко, Е.А. Панкратов, К.А. Шишкин // Надежность и безопасность энергетики. – 2017. – Т. 10, № 2. – С. 135-142.
74. 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 / W.H. Qu, Yu-Bo Guo, W. Shen, W. Li // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, № 28. – P. 15105-15113.
75. Carbon materials as fillers for polymer matrix composites / J. Stabik, M. Rojek, M. Suchoń, K. Mrowiec // Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 53, № 1. – P. 29-37.
76. Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties / C.S. Casari, M. Tommasini, R.R. Tykwinski, A. Milani // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8, № 8. – P. 4414-4435.
77. Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite / D. Kraus, A. Ravasio, M. Gauthier [и др.] // Nature communications. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 10970.

78. Activated carbon / K.D. Henning, H. von Kienle // *Industrial Carbon and Graphite Materials, Volume II: Raw Materials, Production and Applications*. – 2021. – Vol. 2. – P. 491-531.
79. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [и др.] // *Nature*. – 2005. – Vol. 438, № 7065. – P. 197-200.
80. Графен и материалы на его основе / С.П. Губин, С.В. Ткачёв // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. – 2010. – Т. 2, № 1-2. – С. 99-137.
81. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical review B*. – 2000. – Vol. 61, № 20. – P. 14095-14107.
82. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature materials*. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 183-191.
83. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [и др.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306, № 5696. – P. 666-669.
84. Li Q., Cui Y., Wang J. Basic mechanical properties of duplex stainless steel bars and experimental study of bonding between duplex stainless steel bars and concrete / Q. Li, Y. Cui, J. Wang // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 11. – P. 2995.
85. Коленчуков О.А., Петровский Э.А., Смирнов Н.А. Технология получения углеродных наноматериалов методом пиролиза / О.А. Коленчуков, Э.А. Петровский, Н.А. Смирнов // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 2021. – № 4. – С. 95-108.
86. Wang L., Mu G., Tian C., Sun L., Zhou W., Yu P., Yin J., Fu H. Biomass-derived carbon materials with graphitic structures / L. Wang, G. Mu, C. Tian, L. Sun, W. Zhou, P. Yu, J. Yin, H. Fu // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31, № 9. – P. 1803628.
87. Sevilla M., Fuertes A.B. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides / M. Sevilla, A.B. Fuertes // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – Vol. 15, № 16. – P. 4195-4203.
88. Taurbekov A., Yeleuov M., Arystan L., Yergaliuly G., Tolynbekov A., Batyrgali N., Taurbekov A. Biomass derived high porous carbon via CO<sub>2</sub> activation for supercapacitor electrodes / A. Taurbekov, M. Yeleuov, L. Arystan, G. Yergaliuly, A. Tolynbekov, N. Batyrgali, A. Taurbekov // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7, № 10. – P. 444.
89. Вишняков Л.Р., Кораблев И.В., Зубкова С.Ф. Гидротермальный синтез - перспективный метод получения наноструктурных углеродсодержащих материалов / Л.Р. Вишняков, И.В. Кораблев, С.Ф. Зубкова // *Вісник Інженерної академії України*. – 2012. – № 2. – С. 138-142.

90. Titirici M.M., Antonietti M., Baccile N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly-to monosaccharides and pentoses/hexoses / M.M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile // *Green Chemistry*. – 2008. – Vol. 10, № 11. – P. 1204-1212.
91. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Эстрин Р.И. Окисление углеродных нановолокон и материалов, полученных на их основе / Б.В. Пешнев, А.И. Николаев, Р.И. Эстрин // *Химия твердого топлива*. – 2008. – № 2. – С. 48-52.
92. Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Грищук С.В. Получение углеродных наноструктур из полимерных материалов / А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, С.В. Грищук // *ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. СЕРИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»*. – 2024. – Т. 67, № 5. – С. 99-106.
93. Wang H., Liu J., Xu H., Ma Z. Demulsification of Heavy Oil-in-Water Emulsions by Reduced Graphene Oxide Nanosheets / H. Wang, J. Liu, H. Xu, Z. Ma // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, № 108. – P. 106297-106307.
94. Demulsification of Crude Oil in Water (O/W) Emulsions using Graphene Oxide / N.H. Othman, A.F. Jahari, N.H. Alias, H.H. Jarni, M.Z. Shahrudin, M.Z. Irfan, A. Dollah, N.H. Halim // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 458. – P. 012023.
95. Rogel E., Moir M.E., Hurt M., Miao T., Lee E. Asphaltene and maltene adsorption into graphene / E. Rogel, M.E. Moir, M. Hurt, T. Miao, E. Lee // *Energy Fuels*. – 2019. – Vol. 33, № 10. – P. 9538-9545.
96. Ok S., Samuel J. Obtaining Nanoporous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Networks by Cross-Linking Asphaltenes / S. Ok, J. Samuel // *Energy and Fuels*. – 2021. – Vol. 35, № 13. – P. 10937-10943.
97. Swaminathan J., Enayat S., Meiyazhagan A., Robles Hernandez F.C., Zhang X., Vajtai R., Vargas F.M., Ajayan P.M. Asphaltene-Derived Metal-Free Carbons for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / J. Swaminathan, S. Enayat, A. Meiyazhagan, F.C. Robles Hernandez, X. Zhang, R. Vajtai, F.M. Vargas, P.M. Ajayan // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 11, № 30. – P. 27697-27705.
98. Kabataş M.B., Çetinkaya S. Petroleum asphaltene-derived highly porous carbon for the efficient removal of pharmaceutical compounds in water / M.B. Kabataş, S. Çetinkaya // *Journal of Porous Materials*. – 2022. – Vol. 29, № 4. – P. 1211-1224.
99. Jung H., Bielawski C. W. Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations // *Communications Chemistry*. – 2019. – Т. 2. – №. 1. – С. 113.
100. Ren Z., Mukherjee S., Singh G. Graphene-based hybrid materials for advanced batteries / Z. Ren, S. Mukherjee, G. Singh // *2D Nanomaterials for Energy Applications*. – Elsevier, 2020. – P. 73-95.

101. Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А. Самоорганизация электропроводящих сетей в термопластичных материалах (обзор) / С.В. Кондрашов, Л.В. Соловьянчик, Л.А. Минаева // Труды ВИАМ. – 2022. – № 8 (114). – С. 31-48.
102. Kim J., Kim G., Kim S-Y., Jung W., Yu S., Kwon H., Kim T. Fabrication of Highly Flexible Electromagnetic Interference Shielding Polyimide Carbon Black Composite Using Hot-Pressing Method / J. Kim, G. Kim, S-Y. Kim, W. Jung, S. Yu, H. Kwon, T. Kim // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 221. – P. 109010.
103. Wang T., Yu W.C., Zhou C.G., Li H., Yang J., Zhang Q. Self-healing and Flexible Carbon Nanotube/Polyurethane Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding / T. Wang, W.C. Yu, C.G. Zhou, H. Li, J. Yang, Q. Zhang // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 193. – P. 108015.
104. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) / Л.В. Соловьянчик, С.В. Кондрашов // Труды ВИАМ. – 2021. – № 9 (103). – С. 11-21.
105. Рагушина М.Д., Евсеева К.А., Калугина Е.В., Ушакова О.Б. Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами / М.Д. Рагушина, К.А. Евсеева, Е.В. Калугина, О.Б. Ушакова // Пластические массы. – 2021. – № 3-4. – С. 6-9.
106. Жаксыбаева Д.К., Иманкул М.Н., Наурыз К.Ж. Альтернативные материалы для создания эффективных суперконденсаторов / Д.К. Жаксыбаева, М.Н. Иманкул, К.Ж. Наурыз // Естественно-гуманитарные исследования. – 2016. – № 1 (11). – С. 6-13.
107. Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Углеродные наноструктуры в энергетике: хранение энергии в суперконденсаторах / А.В. Елецкий, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев // Технические науки - от теории к практике. – 2013. – № 27-2. – С. 105-112.
108. Коштыл Ю.М., Румянцев А.М., Жданов В.В. Литий-ионный суперконденсатор с электродами на основе углеродных материалов / Ю.М. Коштыл, А.М. Румянцев, В.В. Жданов // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 119-129.
109. J.L. Shohet, Plasma Science and Engineering, Editor(s): Robert A. Meyers, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 2003, Pages 401-423
110. Zeghioud H. et al. Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Т. 38. – С. 101664.

111. Materazzi M., Lettieri P., Taylor R., Chapman C. Plasma gasification of municipal solid waste for energy recovery: A review / M. Materazzi, P. Lettieri, R. Taylor, C. Chapman // *Waste and Biomass Valorization*. – 2015. – Vol. 6, № 5. – P. 661-680.
112. Oliveira M. et al. A review on plasma gasification of solid residues: Recent advances and developments // *Energies*. – 2022. – T. 15. – №. 4. – C. 1475.
113. Nagar V., Kaushal R. A review of recent advancement in plasma gasification: a promising solution for waste management and energy production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – T. 77. – C. 405-419.
114. Zhang Q., Wang Y., Zhang Z., Lee D-J., Li G., Zhou X., Zhou Y. Plasma pyrolysis of waste plastics into hydrogen and high-value carbon materials / Q. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, D-J. Lee, G. Li, X. Zhou, Y. Zhou // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 373. – P. 821-830.
115. Tamošiūnas, A., et al. "Biomass gasification to syngas in thermal water vapor arc discharge plasma. *Biomass Convers Biorefinery* 13 (18): 16373–16384." 2023,
116. Park J.Y., Byun H.J., Mun S.P., Ji S.H. Vitrification of incinerator ash using plasma arc technology / J.Y. Park, H.J. Byun, S.P. Mun, S.H. Ji // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – Vol. 342. – P. 22-30.
117. Byun Y. et al. Demonstration of thermal plasma gasification/vitrification for municipal solid waste treatment // *Environmental science & technology*. – 2010. – T. 44. – №. 17. – C. 6680-6684.
118. Li Y. J. et al. Comprehensive performance evaluation of plasma vitrification for detoxification and valorization of residual wastes // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2023. – T. 53. – №. 4. – C. 527-549.
119. Samal S., Blanco I. An overview of thermal plasma arc systems for treatment of various wastes in recovery of metals // *Materials*. – 2022. – T. 15. – №. 2. – C. 683.
120. Sikarwar V.S. et al. Thermal plasma gasification of organic waste coupled with CO<sub>2</sub>-sorption enhanced reforming for enhanced hydrogen production // **RSC Advances**. — 2022. — Vol. 12(10). — P. 6122–6132.
121. Plasma-catalytic gasification of biomass for syngas production: Synergistic effects of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and plasma / L. Tang, H. Huang, H. Sun, X. Zhang, Z. Li, Z. Zhao, J. Zhan, X. Tu // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 260. – P. 114318.
122. Liu P. et al. Study on thermal penetration process of oil casing in shallow water environment by plasma arc based on heat source simulation and experiments // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2024. – T. 238. – C. 212848.

123. Lee H., Park Y.K. Hydrogen production from a solution plasma process of bio-oil / H. Lee, Y.K. Park // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, № 39. – P. 20210-20215.
124. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / A.Ya. Pak, Z. Bolatova, D.S. Nikitin, K.B. Larionov, A. Pak, V.E. Gubin // *Waste Management*. – 2022. – Vol. 144. – P. 263-271.
125. Dhamale G.D., Ajith N., Ghorui S. Thermal plasma processing of high temperature insulation wools / G.D. Dhamale, N. Ajith, S. Ghorui // *Waste Management*. – 2023. – Vol. 168. – P. 313-323.
126. Electric arc pyrolysis of different fractions derived from waste tire pyrolysis oil / P.V. Povalyaev, A.K. Asilbekov, A.Zh. Kaltaev, A.V. Vlasov, K.V. Slyusarsky, A.Ya. Pak, K.B. Larionov // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 175. – P. 106181.
127. Synthesis and oxidation behavior of the materials based on carbon fibers and ultra-high temperature binary and high-entropy carbides / A. Pak, K. Larionov, S. Yankovsky, E. Vikulova, K. Slyusarsky, S. Gorbunov, N. Savastenko, V. Gubin // *Materialia*. – 2022. – Vol. 26. – P. 101617.
128. Synthesis of Mo<sub>2</sub>C-based material in DC arc discharge plasma under ambient air conditions / Y.Z. Vassilyeva, K.B. Larionov, S.D. Afonnikova, D.S. Butenko, D.A. Strebkov, V.E. Gubin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2024. – Vol. 314. – P. 128805.
129. Munir M.T., Mardon I., Al-Zuhair S., Taqvi S.A., Naqvi M. Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing / M.T. Munir, I. Mardon, S. Al-Zuhair, S.A. Taqvi, M. Naqvi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 116. – P. 109461.
130. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution / Y.Z. Vassilyeva, D.S. Butenko, S. Li, E. Modin, V.E. Gubin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 254. – P. 123509.
131. Chufarov M. et al. Design of a long-lived Mo<sub>2</sub>C-MoO<sub>2</sub>@ GC-N electrocatalyst by the ambient DC arc plasma for the hydrogen evolution reaction // *IScience*. – 2024. – T. 27. – № 9.
132. Петров А.А. Нефтяные углеводороды. Шпрингер, Берлин, Гейдельберг, 1987
133. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components / A.K. Golovko, L.V. Gorbunova, V.F. Kam'yanov // *Russian Geology and Geophysics*. – 2010. – Vol. 51, № 3. – P. 286-295.
134. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-Molecular Heteroatomic Components of Crude Oils of the Timan-Pechora Petroliferous Basin / A.K. Golovko, V.F.

Kam'yanov, V.D. Ogorodnikov // *Russian Geology and Geophysics*. – 2012. – Vol. 53, № 12. – P. 1374-1381.

135. Fotovvati, B., Namdari, N., & Dehghanghadikolaie, A. (2019). On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials processing*, 3(1), 28.

136. Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50, 135-150.

137. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Zhang Y., Wang J. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties / J. Zhao, Y. Su, Z. Yang, L. Wei, Y. Zhang, J. Wang // *Carbon*. – 2013. – Vol. 58. – P. 92-98.

138. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding / J.D. Martínez, A. Veses, A.M. Mastral [и др.] // *Waste management*. – 2019. – Vol. 85. – P. 574-584.

139. Jiang G., Wang X., Wang Y., Wang F., Xu J., Deng T. Recovery of high pure pyrolytic carbon black from waste tires by dual acid treatment / G. Jiang, X. Wang, Y. Wang, F. Wang, J. Xu, T. Deng // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 374. – P. 133893.

140. Йен Т.Ф. Области и определения асфальтенов // *Развитие нефтенауки*. – Elsevier, 2000. – Т. 40. – С. 7-28.

141. Zojaji I., Esfandiarian A., Taheri-Shakib J. Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Т. 289. – С. 102314.

142. AlHumaidan F. S. et al. Pyrolysis of asphaltenes derived from residual oils and their thermally treated pitch // *ACS omega*. – 2020. – Т. 5. – №. 38. – С. 24412-24421.

143. Imanbayev Y. et al. Thermogravimetric Study of Cracking Products of Natural Bitumens // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 61. – No. 4. – P. 342–350.

144. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes // *Catalysis today*. – 2010. – Т. 150. – №. 3-4. – С. 272-278.

145. Povarov V. G. et al. Quantitative determination of trace heavy metals and selected rock-forming elements in porous carbon materials by the X-ray fluorescence method // *ACS omega*. – 2021. – Т. 6. – №. 38. – С. 24595-24601.

146. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – Т. 34. – С. 186-207.

147. Dechaine G. P., Gray M. R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy & Fuels*. – 2010. – Т. 24. – №. 5. – С. 2795-2808.

148. Yakubov M.R. et al. Distribution of Vanadium and Nickel in Heavy Oil Asphaltenes // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – P. 849–854.
149. Asemani M., Rabbani A. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples / M. Asemani, A. Rabbani // *Geosciences Journal*. – 2015. – Vol. 20, № 1. – P. 25-36.
150. Taheri-Shakib J. et al. Evaluation of rock and fluid intermolecular interaction between asphaltene and sand minerals using electrochemical, analytical spectroscopy and microscopy techniques // *Scientific Reports*. – 2024. – Т. 14. – №. 1. – С. 670.
151. Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* / G. Socrates. – 3rd ed. – New York: Wiley, 2004. – 362 p.
152. Villa M., Calixto-Rodriguez M., Martinez H., Poveda J.C., Reyes P.G., Altuzar P. Asphaltene surface erosion in air plasma / M. Villa, M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, J.C. Poveda, P.G. Reyes, P. Altuzar // *Plasma Science and Technology*. – 2010. – Vol. 12, № 1. – P. 94-98.
153. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – Москва: Рекламно-издательский центр "Техносфера", 2013. – 696 с.
154. 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 / A.A. Grinko, A.K. Golovko // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – Vol. 51, № 3. – P. 192-202.
155. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // *Вестник Башкирского университета*. – 2008. – Т. 13, № 3. – С. 869-874.
156. Correlation between char gasification characteristics at different stages and microstructure of char by combining X-ray diffraction and Raman spectroscopy / M. Liu, J. Wang, Y. Wang [и др.] // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 4. – P. 4162-4172.
157. Chemical composition of Athabasca bitumen: the distillable aromatic fraction / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji [и др.] // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25, № 10. – P. 4552-4579.
158. Yousef S., Eimontas J., Strikauskaite N., Abdelnaby M.A. Pyrolysis kinetic behaviour and TG-FTIR-GC-MS analysis of coronavirus face masks / S. Yousef, J. Eimontas, N. Strikauskaite, M.A. Abdelnaby // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2021. – Vol. 156. – P. 105118.
159. Li Q., He Q., Liu Z. Low NO<sub>x</sub> combustion optimization based on partial dimension opposition-based learning particle swarm optimization / Q. Li, Q. He, Z. Liu // *Fuel*. – 2022. – Vol. 310. – P. 122352.

160. Influence of boron trifluoride complex addition on structure and composition of mesophase pitch from FCC decant oil via two-stage thermotreatment / J. Li, Y. Liu, C. Wang [и др.] // *Fuel*. – 2022. – Vol. 325. – P. 124801.
161. Effect of asphaltene structure characteristics on asphaltene accumulation at oil-water interface: An MD simulation study / J. Ying, C. Zhang, C. Gao [и др.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 675. – P. 132014.
162. Rispoli A.L., Verdone N., Vilardi G. Green fuel production by coupling plastic waste oxy-combustion and PtG technologies: Economic, energy, exergy and CO<sub>2</sub>-cycle analysis / A.L. Rispoli, N. Verdone, G. Vilardi // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 221. – P. 106922.
163. Petuya R. et al. Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation: Machine-learning identification of representative molecules, molecular polydispersity, and inhibitor performance // *ACS omega*. – 2023. – Т. 8. – №. 5. – С. 4862-4877.
164. Pelaquim F. P. et al. Chemical Characteristics of Asphaltenes: An Insight into Aggregation and Precipitation Behavior // *Energy & Fuels*. – 2025. – Т. 39. – №. 49. – С. 23050-23065.
165. Nikoo A. H., Ghaedi M., Malayeri M. R. Impact of various aggregation kinetics on thermophoretic velocity of asphaltene deposition // *Scientific Reports*. – 2024. – Т. 14. – №. 1. – С. 18430.
166. Чешкова Т. В. и др. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – №. 9. – С. 61-71.
167. Shi S. et al. Chemical structural variations of asphaltene during solvent swelling characterized by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction // *Scientific Reports*. – 2025. – Т. 15. – №. 1. – С. 44001.; Speight J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. – CRC press, 2006.
168. Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: Their Composition and Structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Yu. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33 (9). – P. 7971-7982.
169. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирюлов П.П. Нефтяные смолы и асфальтены / В.Ф. Камьянов, Т.А. Филимонова, Л.В. Горбунова, А.К. Лебедев, П.П. Сивирюлов // *Химический состав нефтей Западной Сибири*. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 177–269.
170. Lim N., McFarland E., Gordon M. J. AC plasmas directly excited in liquid-phase hydrocarbons for H<sub>2</sub> and unsaturated C<sub>2</sub> hydrocarbon production // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Т. 147. – №. 1. – С. 397-408.

171. Abbas H.F., Wan Daud W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review / H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, № 3. – P. 1160–1190.
172. Fulcheri L. et al. An energy-efficient plasma methane pyrolysis process for high yields of carbon black and hydrogen // *International journal of hydrogen energy*. – 2023. – Т. 48. – №. 8. – С. 2920-2928.
173. Li W. et al. Migration and transformation of vanadium and nickel in high sulfur petroleum coke during gasification processes // *Energies*. – 2018. – Т. 11. – №. 8. – С. 2158.
174. Reaction lumping in metabolic networks for application with thermodynamic metabolic flux analysis / L. Seep, Z. Razaghi-Moghadam, Z. Nikoloski // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 8544.
175. Synthesis and formation mechanism of biomass-based mesoporous graphitic carbon / S. Xia, L. Cai, J. Li [и др.] // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 209. – P. 106543.
176. Stehle Y. Y. et al. Plasma-induced tailoring of graphene oxide surfaces for electrochemical applications: functionalization and etching. *ACS Appl Electron Mater* 7: 6635–6645
177. Grinko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions / A.A. Grinko, A.K. Golovko // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – Vol. 54, № 1. – P. 42-47.
178. Li R. et al. Chemical structure evolution of thermally altered coal during the Preparation of coal-Based graphene and division of thermally altered zone: based on FTIR and Raman // *ACS omega*. – 2024. – Т. 9. – №. 32. – С. 34397-34412.
179. Spectroscopic Analysis of Crude Oil Asphaltenes at Molecular Level / S. Ok, N. Rajasekaran, M.A. Sabti, G.A. Joseph // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 7. – P. 802-809.
180. Kartick B., Srivastava S.K., Srivastava I. Green Synthesis of Graphene / B. Kartick, S.K. Srivastava, I. Srivastava // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 13, № 6. – P. 4320-4324.
181. Țucureanu V., Matei A., Avram A.M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study / V. Țucureanu, A. Matei, A.M. Avram // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 46, № 6. – P. 502-520.
182. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. (Таблицы спектральных данных) / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

183. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 658 с.
184. Yang F. et al. Effects of Different Gaseous Plasmas and Plasma Treatment Durations on Coal Structure // ACS omega. – 2025. – Т. 10. – №. 21. – С. 22191-22203.
185. Franklin R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons / R.E. Franklin // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1951. – Vol. 209, No 1097. – P. 196-218.
186. Yang L. et al. The electrochemical performance of reduced graphene oxide prepared from different types of natural graphites // RSC advances. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С. 4042-4052.
187. Wang Y. et al. Crystal structure of graphite under room-temperature compression and decompression // Scientific reports. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 520.
188. Losic D., Farivar F., Yap P. L. Refining and validating thermogravimetric analysis (TGA) for robust characterization and quality assurance of graphene-related two-dimensional materials (GR2Ms) // C. – 2024. – Т. 10. – №. 2. – С. 30.
189. Kadela K. et al. Enhancing graphene nanoplatelet reactivity through low-temperature plasma modification // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Т. 16. – №. 15. – С. 19771-19779.
190. Golovko A.K., Grinko A.A. Structural Transformations of Petroleum Asphaltenes / A.K. Golovko, A.A. Grinko // Petroleum Chemistry. – 2018. – Vol. 58, № 8. – P. 599-605.
191. Hontoria-Lucas C., López-Peinado A.J., López-González J.d.D., Rojas-Cervantes M.L., Martín-Aranda R.M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization / C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.d.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda // Carbon. – 1995. – Vol. 33, № 11. – P. 1585-1592.
192. Wilhelm J., Seith F., Tancogne-Dejean N., Sentef M.A., Rubio A. Semiconductor Bloch-equations formalism: Derivation and application to high-harmonic generation from Dirac fermions / J. Wilhelm, F. Seith, N. Tancogne-Dejean, M.A. Sentef, A. Rubio // Physical Review B. – 2021. – Vol. 103, № 12. – P. 125419.
193. Jung S.H., Kim S.H., Kim J.S., Kim T.H., Lee J.K., Oh S.G. Carbon nano-onions from waste oil for application in energy storage devices / S.H. Jung, S.H. Kim, J.S. Kim, T.H. Kim, J.K. Lee, S.G. Oh // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44, № 18. – P. 7369-7375.
194. Enhancing CRISPR/Cas gene editing through modulating cellular mechanical properties for cancer therapy / D. Zhang, Y. Li, T. Wang [и др.] // Nature nanotechnology. – 2022. – Vol. 17, № 7. – P. 777-787.

195. Effect of annealing on the structure of carbon onions and the annealed carbon coated Ni nanoparticles fabricated by chemical vapor deposition / C.N. He, N.Q. Zhao, C.S. Shi, X.W. Du, J.J. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 472, № 1-2. – P. 230-233.
196. Bagautdinov B., Ohara K., Babaev A.A. High-energy X-Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process / B. Bagautdinov, K. Ohara, A.A. Babaev // *Carbon*. – 2022. – Vol. 191. – P. 75-83.
197. Saadi M. et al. Sustainable valorization of asphaltenes via flash joule heating // *Science Advances*. – 2022. – T. 8. – №. 46. – C. eadd3555.
198. Wang B. et al. Electron paramagnetic resonance as a tool to determine the sodium charge storage mechanism of hard carbon // *Nature Communications*. – 2024. – T. 15. – №. 1. – C. 3013.
199. Gilinskaya L. G. EPR spectra of V (IV) complexes and the structure of oil porphyrins // *Journal of Structural Chemistry*. – 2008. – T. 49. – №. 2. – C. 245-254.
200. Dutoit C. E. et al. Nondestructive analysis of mummification balms in ancient Egypt based on EPR of vanadyl and organic radical markers of bitumen // *Analytical chemistry*. – 2020. – T. 92. – №. 23. – C. 15445-15453.
201. Wang B., Fielding A. J., Dryfe R. A. W. Electron paramagnetic resonance as a structural tool to study graphene oxide: Potential dependence of the EPR response // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123. – №. 36. – C. 22556-22563.
202. Green U. et al. Exploring the radical nature of a carbon surface by electron paramagnetic resonance and a calibrated gas flow // *Journal of visualized experiments: JoVE*. – 2014. – №. 86. – C. 51548.
203. Gilinskaya L. G. EPR spectra of V (IV) complexes and the structure of oil porphyrins // *Journal of Structural Chemistry*. – 2008. – T. 49. – №. 2. – C. 245-254.
204. Tadzyszak K. et al. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – №. 4. – C. 798.
205. Yang B., Zhang W., Zheng W. Unlocking the full energy densities of carbon-based supercapacitors // *Materials Research Letters*. – 2023. – T. 11. – №. 7. – C. 517-546.
206. Abedi Z. et al. Superior performance of electrochemical double layer supercapacitor made with asphaltene derived activated carbon fibers // *Energy Technology*. – 2020. – T. 8. – №. 12. – C. 2000588.
207. Qin F. et al. Asphaltene-based porous carbon nanosheet as electrode for supercapacitor // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – T. 6. – №. 11. – C. 15708-15719.
208. Kumar N. et al. Recent advanced supercapacitor: a review of storage mechanisms, electrode materials, modification, and perspectives // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – №. 20. – C. 3708.