На правах рукописи



Егорова Валентина Викторовна

Переработка асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в высокотемпературном поле электродугового разряда

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Сургут – 2026

Работа выполнена на кафедре химии Института естественных и технических наук Бюджетного учреждения высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет», г. Сургут.

Научный руководитель: **Франция Евгения Владимировна**
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Пивоварова Надежда Анатольевна**
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет», кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», профессор

Рябов Андрей Юрьевич
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физико-химических методов исследования, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Защита состоится «16» декабря 2026 г. в 15^{00} часов на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (https://petroleum.su/wp-content/uploads/2026/07/Dissertaciya.pdf)

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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-асфальтеновыми 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 малопригодный 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 H/C (<1.2) предопределяют 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 асфальтенсодержащих 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.

Целью исследования 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 рамках достижения поставленной цели решаются 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.

Основные положения, выносимые на защиту

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 Å, c = 6.7 Å; 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, Т 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 нанофазы (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).

Научная новизна работы заключается в том, что:

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 (fa 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 °C) 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 работы

Разработан подход к переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов, заключающийся 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 C1 РФ, МПК C01B 32/991, B22F 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.

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 при 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 «Углехимия 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 школа-конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения»; III Всероссийская с международным участием молодёжная 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».

Публикации

Экспериментальные данные апробированы в 9 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.

Внедрение результатов исследования. Диссертация выполнена в рамках проекта РНФ 22-13-20016. Тема: «Исследование состава и свойств смолисто-асфальтеновых веществ тяжелых нефтяных остатков и изучение возможности их использования в качестве сырья для производства новых материалов», 2022-2024. Программы «УМНИК» Югры по теме «Разработка технологии получения углеродных материалов из отходов нефтяной промышленности», 2022. Гранта Фонда национально-технологического развития №2024-535-03 «Утилизация твердых промышленных и бытовых отходов с

использованием технологий плазменной переработки для решения экологических задач ХМАО-Югры», 2025–2026.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, списка сокращений, выводов и списка литературы из 208 наименований. Работа изложена на 144 страницах и содержит 38 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, описана степень разработанности темы, сформирована цель исследования, поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость, изложены методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, представлена информация о степени достоверности результатов и личный вклад автора.

В первой главе проведен литературный обзор, в котором рассмотрены асфальтены и асфальтенсодержащие отходы как перспективное сырье для производства углеродных материалов: их происхождение, молекулярное строение (модели «континент» и «архипелаг»), состав и иерархическая структура. Проанализированы традиционные и современные методы переработки тяжелого нефтяного асфальтенсодержащего сырья и обоснована перспективность применения высокоэнергетических плазменных методов электродугового разряда для высокотемпературной конверсии асфальтенов в углеродные материалы.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны: пять образцов асфальтенов (AK, ASH, AS, AR, AV) выделенных из нефтей 5 разных месторождений методом осаждения в гексане (1:40); природный асфальтит – AA, описанный в трудах В.Р. Антипенко «Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты», Новосибирск: Наука РАН, 2013. — 184 с., и технологический асфальт – промышленный отход процесса сольватной деасфальтизации – ASA; углеродные материалы, полученные из асфальтенов (CMAK, CMASH, CMAS, CMAR, CMAV) и асфальтенсодержащих материалов (CMAA и CMASA) методом плазменной переработки в безвакуумном электродуговом реакторе (Рис. 1) постоянного тока (при оптимальных режимах переработки 100 А, 30 с.).

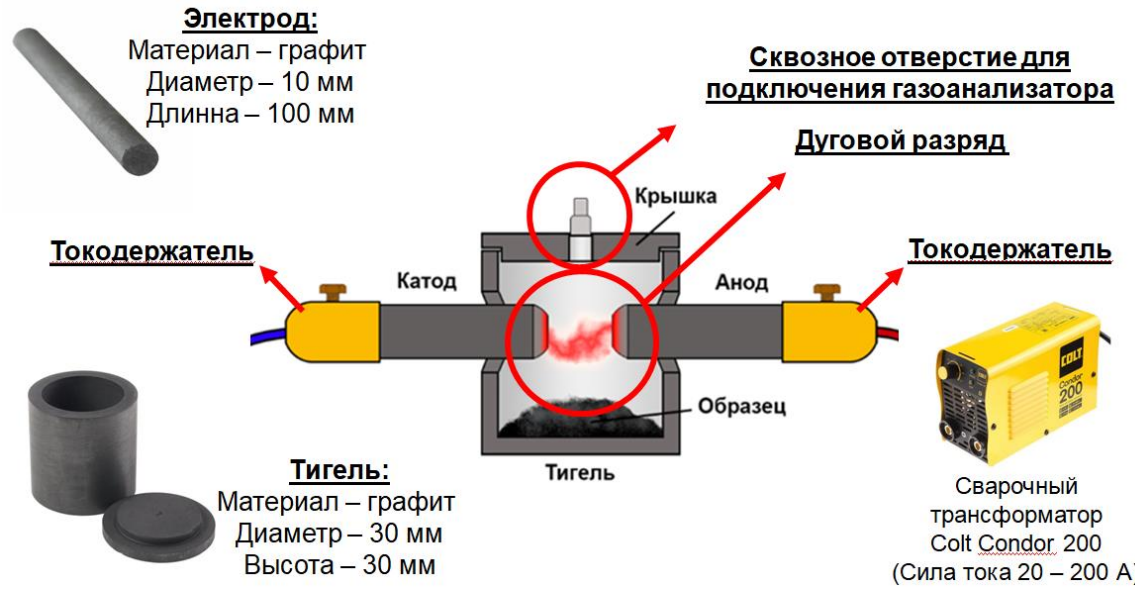


Рис. 1. Реактор переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в высокотемпературном поле электродугового разряда

Описан стандартный метод осаждения асфальтенов из нефти, метод их очистки, а также фракционирования технологического асфальта. Представлены принципы и условия

работы аналитического оборудования. Для анализа состава и структуры асфальтенов применяли: элементный CHNS/O-анализ, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭРФА), ИК-Фурье спектроскопию, структурно-групповой анализ (СГА). Для исследования структуры и термических свойств: рентгенофазовый (РФА) и термогравиметрический анализ (ТГА). Для изучения морфологии и дисперсности – лазерную дифракцию, сканирующую (СЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Для оценки электрохимического потенциала – электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Приведено подробное описание уникального безвакуумного электродугового реактора постоянного тока с горизонтальным расположением электродов (Рис. 1), включая схему, принцип инициирования дугового разряда и условия процесса (диапазон регулировки тока 20-200 А, время обработки, масса навески).

Описана процедура деминерализации (обеззоливание) полученного углеродного материала с использованием растворов HF, HCl и NaOH для удаления минеральных примесей и повышения чистоты продукта.

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования структуры, состава и физико-химических свойств асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов методами РФА, СГА, ТГА, ИК-Фурье спектроскопии, ЭРФА, CHNS/O-анализа, лазерной дифракции и ПЭМ. Установлены ключевые параметры, определяющие их реакционную способность при высокотемпературной конверсии.

На примере образцов асфальтенов выделенных из двух разных месторождений AS и AR показано различие в их структуре и строении. Образец AR характеризуется высокой степенью ароматичности f_a = 51.20 (Табл. 1), $f_{a.p.}$ = 0.57 и большим диаметром ароматического слоя (L_a = 38.77 Å, рис. 2), но меньшей высотой пачки (Lc = 11.54 Å). В противоположность этому, асфальтены AS f_a = 38.92 (табл. 2) $f_{a.p.}$ = 0.48 обладают развитой надмолекулярной организацией в виде пачечных слоев и большим количеством парафиновых цепей (M = 6.07 слоев в пачке).

Таблица 1. Результаты структурно-группового анализа асфальтенов AS и AR

Параметр	C_a	C_n	C_p	f_a	f_n	f_p	R_t	R_a	R_n	C*	C_p*	C_α*	C_γ*
AS	18.5	26.6	2.4	38.9	56.1	5.0	12.5	4.6	7.9	25.8	1.3	3.8	1.3
AR	61.2	54.4	4.0	51.2	45.5	3.3	29.2	15.4	13.8	47.8	1.6	6.6	1.6

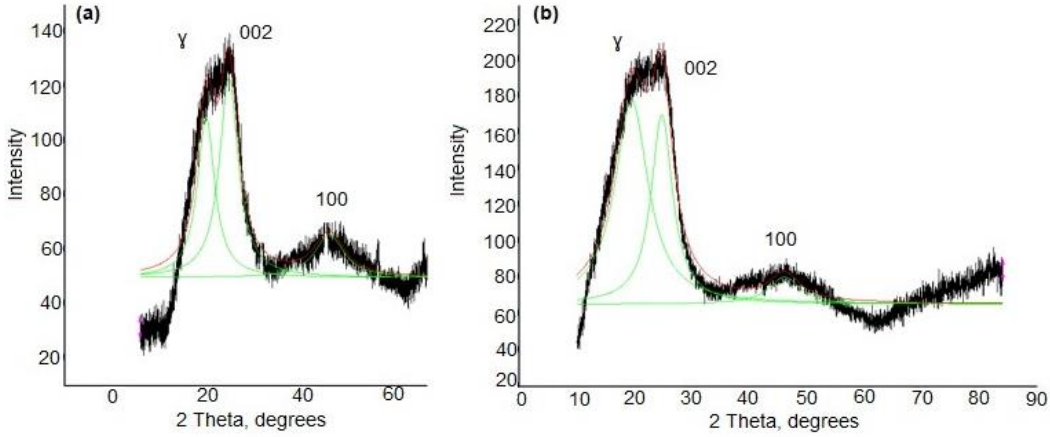


Рис. 2 Рентгенограммы исследуемых образцов асфальтенов: а) AS; б) AR

Результаты ПЭМ демонстрируют, что структура асфальтенов AS является более упорядоченной по сравнению с асфальтенами AR и содержит меньше аморфной фазы (Рис. 3), что также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, описанного выше.

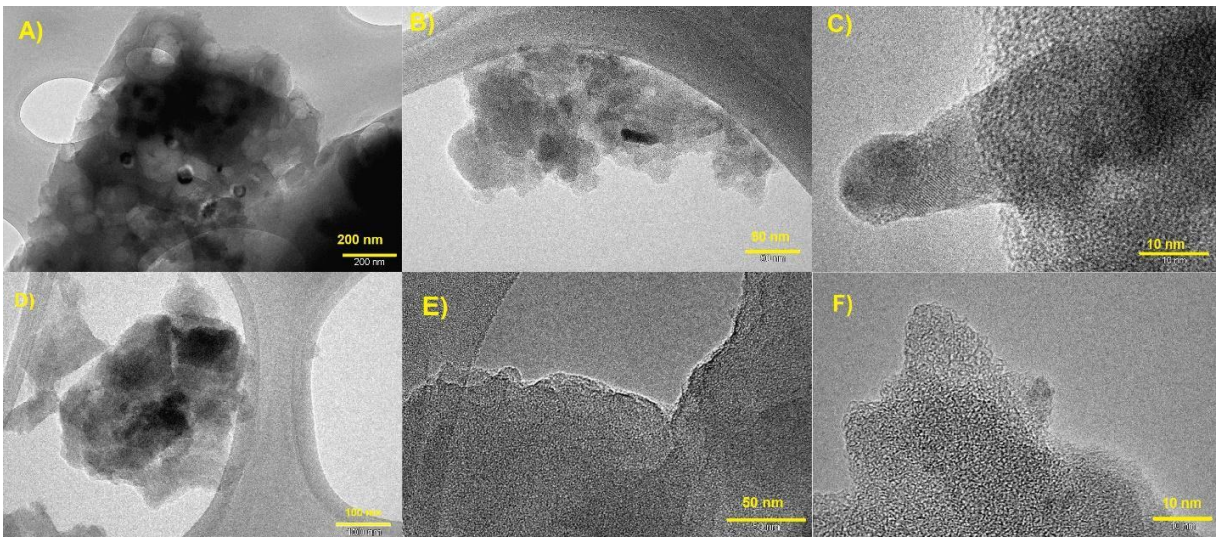


Рис. 3 Результаты ПЭМ-анализа асфальтенов AS (A, B, C) и AR (D, E, F):
A) 200 нм; B) 50 нм; C) 10 нм; D) 100 нм; E) 50 нм; F) 10 нм

Результаты ТГА в инертной среде (Табл. 2) показали четыре стадии конверсии асфальтенов: I (до 154 °C): удаление воды и летучих соединений, II (154–400 °C): начальная деструкция, III (400–515 °C): крекинг ароматических структур, IV (более 515 °C): поликонденсация и коксообразование. По значению общей потеря массы образца к 1040 °C асфальтены расположились в следующем ряду по уменьшению термостабильности: AA (53.1 масс. %) > AS (62.1 масс. %) > AV (64.1 масс. %) > ASA (69.5 масс. %) > ASH (75.3 масс. %) > AR (75.4 масс. %) > AK (82.1 масс. %).

Таблица 2. Результаты ТГА исследуемых образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в инертной среде (N_2)

Образец	I ступень разложения	II ступень разложения	III ступень разложения	IV ступень разложения	Общая потеря массы, масс. %
	30 – 154 °C	154 – 400 ºC	400 – 515 ºC	515 – 1040 ºC	
	Потеря массы, масс. % / min на кривой ДТА, ºC				
AS	0.4	12.8 / 195, 298, 371	32.7 / 422, 464	16.2	62.1
AR	10.2 / 226, 360		29.3 / 422, 464	35.8	75.4
ASH	5.7 / 81	5.16	37.8 / 422, 464	26.6	75.3
AK	2.1 / 133	4.40	36.1 / 453	39.5	82.1
ASA	7.8		50.5 / 464, 484	11.3	69.5
AV	3.8		41.0 / 453, 474	19.3	64.1
AA	4.3		34.2 / 453 (плечо 412)	14.6	53.1

Наибольший выход летучих на стадии крекинга ароматических структур (400–515 °C) показал образец ASA (50.5 масс. %), что коррелирует с его максимальным относительным содержанием сульфоксидных фрагментов (SO = 0.5) среди всех образцов по данным ИК-спектроскопии.

Методом ИК-Фурье спектроскопии были рассчитаны ИК-коэффициенты, которые более детально охарактеризовали структурные особенности молекулы асфальтенов. Показано, что большинство образцов обладают сбалансированным соотношением ароматических и алифатических фрагментов (Ar = 0.4-0.7), за исключением асфальта ASA с минимальной ароматичностью (Ar = 0.1). Все образцы имеют умеренно разветвленные алкильные цепи (Bn = 0.3-0.5). Степень окисления варьируется от следовых менее 0.0001

(ASH, AA) до высоких более 1.13 (ASA, AS), а значимое содержание сульфоксидных групп выявлено только в образце ASA (SO = 0.5).

Методом рентгенофлуоресцентного анализа и CHNS/O подтвердили, что все образцы являются высокоуглеродистыми, но с разнообразным содержанием гетероатомов (Табл. 3).

Таблица 3. 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. %							

Метод лазерной дифракции показал, что исходное сырье характеризуется полимодальным распределением частиц в широком диапазоне: от субмикронного для ASH (средний диаметр 0.5 мкм) до грубодисперсного для AK (104.3 мкм).

В результате комплексного исследования установлена зависимость термической стабильности асфальтенов от молекулярной структуры: образцы с более высокой ароматичностью ядра (fa, fa.p.) и большим диаметром ароматического слоя (La) при меньшей высоте пачки (Lc) (образец AR) демонстрируют более высокую термическую стабильность; тогда как образцы с развитой пачечной структурой (большее M) и значительной долей нафтено-парафиновых мостиков (fn, fp) (образец AS) начинают активно разрушаться при более низких температурах.

Комплексное физико-химическое исследование образцов асфальтенов и асфальтенсодержащих материалов выявило взаимосвязь между дисперсностью, морфологией и надмолекулярной организацией. Более упорядоченная пачечная структура молекулы асфальтена, соответствует большому размеру частиц и явно выраженной морфологии с меньшим содержанием аморфной фазы, что указывает на полную переработку образца в электродуговом ректоре открытого типа.

Таким образом, комплексное исследование исходных образцов асфальтенов, установило прямую корреляционную связь между структурными параметрами макромолекул асфальтенов (степень ароматичности, размер полиароматических кластеров, гетероатомный состав) и их термическим поведением, что является фундаментальной основой для прогнозирования путей и условий их целевой переработки.

В четвертой и пятой главах представлены результаты на основании предложенного подхода, переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих материалов с применением электродуговой плазмы в открытой воздушной среде при оптимальных режимах, позволяющих обеспечить полную конверсию сырья с минимальными энергозатратами и максимальным выходом водорода и углеродного материала с различными нанофазами (нанолуковицы, нанотрубки).

Определение оптимальных условий для переработки асфальтенов и асфальтенсодержащих материалов

Для оценки влияния режимов плазменной переработки на выход и структурные особенности углеродного материала провели комплекс экспериментов по переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих материалов при разной силе тока и времени обработки. Переработку природного асфальтита проводили при силе тока 50, 75, 100 и 125 А с временем обработки 30 с. Образец асфальтенов ASH перерабатывали при силе тока 100 А с разным временем обработки (10, 20, 30 и 40 с) и с временем обработки в 30 с при разной силой тока (75, 100 и 125 А).

При плазменной переработке обоих типов сырья наблюдалась схожая динамика выхода газовых компонентов от силы тока (Рис. 4 и 5). Для природного асфальтита и ASH максимум выхода водорода достигался при 100 А 30 с (0.05 л и 0.23 л соответственно), с последующим снижением при 125 А, что объясняется вторичным окислением H_2 в высокотемпературной зоне и удалением газов из реакционного пространства (Рис. 4). Концентрации CO и CO_2 монотонно росли с увеличением тока и времени, что связано с интенсификацией окисления углеродного материала (Рис. 5). Ключевое различие проявилось в поведении метана: для ASH при субоптимальных режимах (75 А, 30 с; 100 А, 20 с) фиксировалось повышенное содержание CH_4 (до 0.39 л), свидетельствующее о недостаточной температуре для его пиролиза, тогда как для природного асфальтита такой ярко выраженный пик не наблюдался. Выделение серосодержащих газов (H_2S, SO_2) снижалось с ростом тока для обоих образцов, что указывает на деструкцию лабильных связей C–S на ранних стадиях процесса.

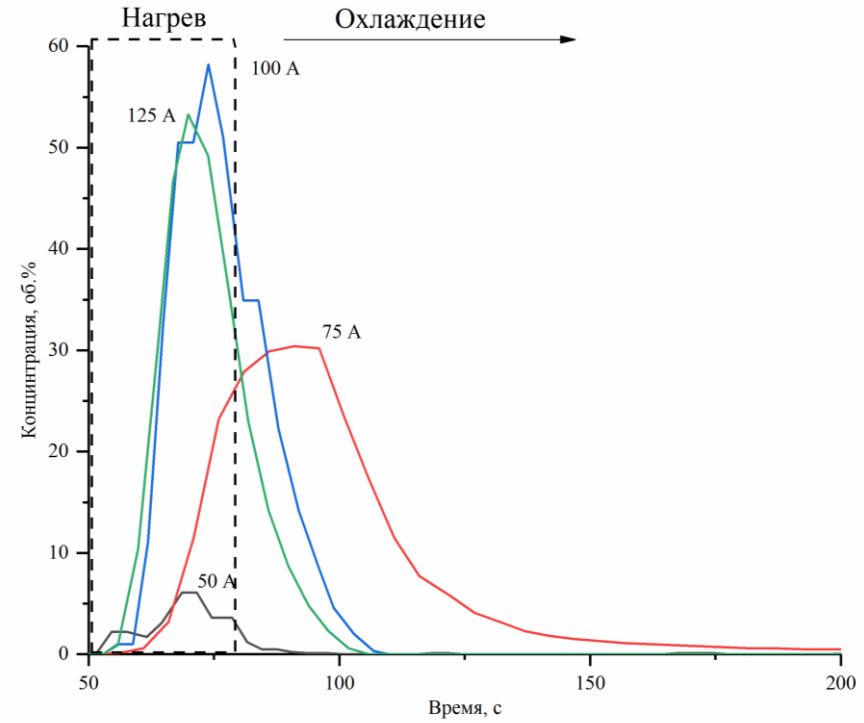


Рис. 4. Зависимость концентрации H_2 от времени при воздействии дугового разряда на природный асфальтит

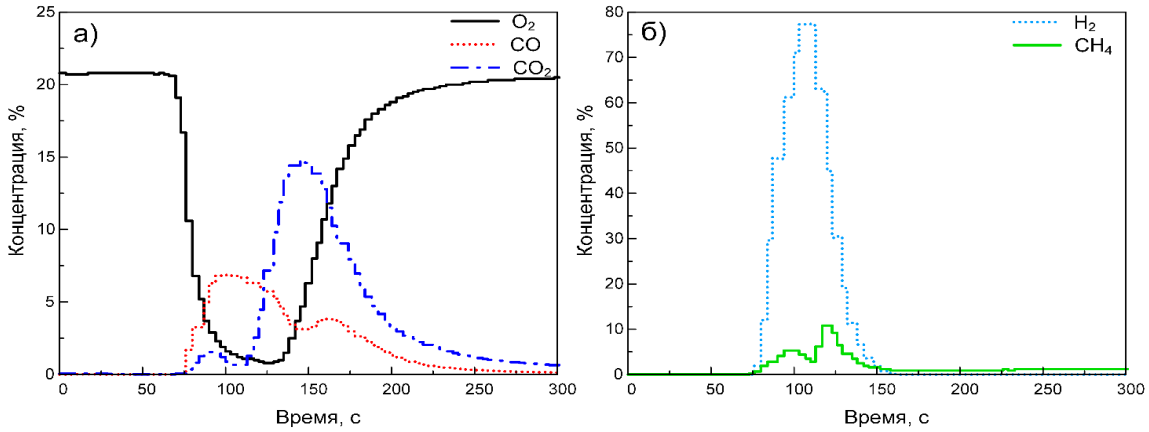


Рис. 5. Зависимость концентраций компонентов газовой смеси: а) CO, CO_2, O_2; б) H_2 и CH_4 от времени, при воздействии дугового разряда на ASH при силе тока 100 А

Результат рентгенофазового анализа исходных данных с данными углеродного материала природного асфальтита и асфальтенов ASH показывает, что материал характеризуется наличием смеси аморфной и графитоподобной структуры, что проявляется на дифрактограммах в виде широкого гало в области малых углов (20~25° 2Θ). В оптимальном режиме (100 А, 30 с) у обоих образцов формируется наиболее упорядоченная кристаллическая структура графита. На дифрактограммах четко проявляются рефлексы (002) и (100)/(101), соответствующие гексагональной решетке (Рис. 6). Параметры решетки типичны: a = 2.4 Å, c = 6.7 Å. С ростом энергии воздействия (увеличение силы тока от 50/75 А до 125 А или времени обработки) наблюдается усиление кристалличности: аморфное гало сужается и снижается по интенсивности, пики графита становятся более узкими и интенсивными. Для природного асфальтита уже при 100 А, 30 с фиксируется ярко выраженная структура графита. Для ASH достижение сопоставимой степени упорядочения также происходит в режиме 100 А, 30 с, однако при снижении времени обработки до 10 с (при том же токе) структура продукта остается полностью аморфной, что указывает на неполную переработку (Рис. 6). Данный режим 100 А, 30 с характеризуется средней мощностью ≈2.9 кВт и энергозатратами за рабочий цикл ≈123 кДж.

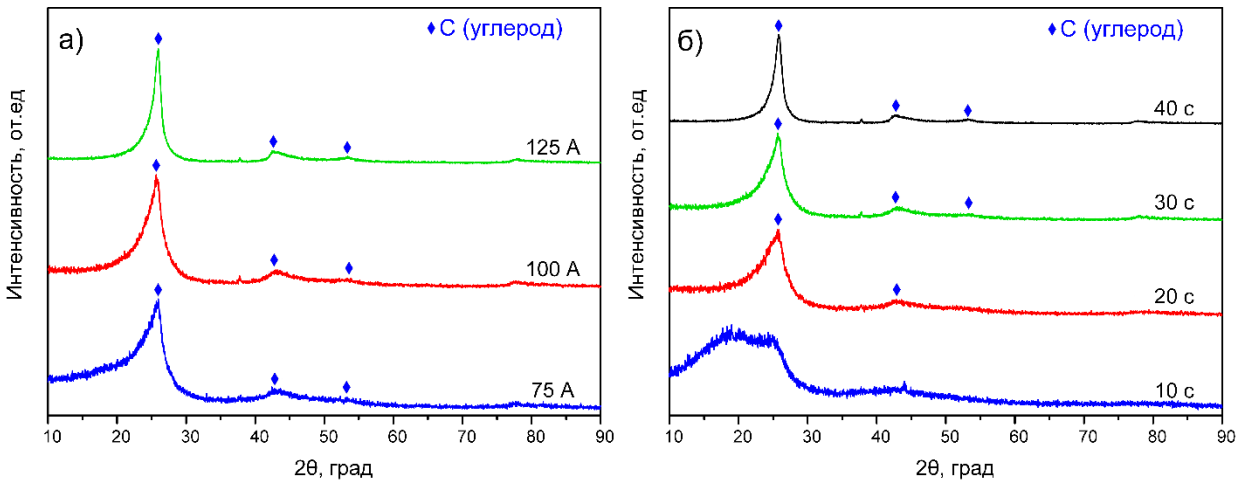


Рис. 6. Рентгенограммы УМ полученного при переработке ASH: а) образцы, полученные при изменении силы тока дугового реактора (t = 30 с); б) образцы, полученные при изменении времени дуговой стадии (I = 100 А)

Углеродный материал, полученный при оптимальном режиме, по результатам термогравиметрического анализа демонстрирует максимальную термическую стабильность для обоих видов сырья. Потери массы в инертной атмосфере до ~1040 °C минимальны: 1.4 масс. % для УМ из асфальтита и 2.2 масс. % для УМ из ASH. Снижение

энергии обработки снижает термостабильность УМ, особенно для ASH (потери до 55.0 масс. % при 100 А, 10 с), что свидетельствует о неполной конверсии сырья.

Элементный анализ показывает тенденцию повышения содержания углерода и снижение концентрации гетероатомов в углеродном материале после плазмы с ростом энергии воздействия. В оптимальном режиме достигается: углерод до 92.6-94.7 масс. % (по CHNS/O), водород 0.7-1.0 масс. %. Содержание гетероатомов: сера снижается до 2.8-4.3 масс. %, азот до 0.9-1.2 масс. % (для ASH). ЭРФА показывает содержание углерода более 98.0 масс. %, а также наличие микропримесей (V, Ni, Fe), унаследованных от исходного сырья, что указывает на прочные углерод-металл связи в составе углеродного материала.

Результаты ИК-Фурье спектроскопии подтверждают глубокую окислительную деструкцию исходного нафтеноароматического каркаса и формирование окисленной графитоподобной структуры. Интенсивность полос, характерных для алифатических фрагментов (C-H в области 2800-3000 $см^{-1}$), резко падает. Появляются или усиливаются полосы, отвечающие карбонильным (C=O, ~1720 $см^{-1}$) и другим кислородсодержащим группам.

Результаты ПЭМ показывают, что в материале присутствуют полиэдрический графит, углеродные нанолуковицы и нанотрубки (размеры ~20-100 нм). Снимки СЭМ подтверждают наличие агломератов частиц с пористой структурой (размер пор ~2-40 мкм).

Переработка асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в оптимальных условиях 100 А, 30 с

Плазменная переработка асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов при оптимальном режиме (***сила тока 100 А и время обработки 30 с)*** показала, что выход УМ варьируется от 36 до 66 масс. %, что коррелирует с химической неоднородностью исходных объектов. Рентгенофазовый анализ также показал различие в степени графитизации полученного углеродного материала, что подтверждается различной интенсивностью основного пика (~26° 2Θ) от минимального (~26° 2Θ=3150), до максимального (~26° 2Θ около 8150), что вероятно связано с различной морфологией и составом исходного сырья.

Термическая стабильность УМ, полученных из разного сырья (инертная среда до 1040 °C) существенно различается. Общая потеря массы составляет от 1.4 масс. % (CMAA) до 23.2 масс. % (CMAR). Для всех образцов характерен единый механизм двухстадийной деструкции: *стадия I (до 515 °C): начальная деструкция.* Происходит минимальная потеря массы до 0.6 масс. %, связанная с удалением легколетучих соединений (вода и низкомолекулярных углеводородов), CO_2 и разрывом слабых связей C–O, C–N, C–H и *стадия II (515–1040 °C): основной пиролиз.* Происходит ароматизация структуры с образованием полициклических соединений, а также формирование частично упорядоченного углеродного каркаса. Так термическая стабильность УМ увеличивается в ряду (в скобках указан общий % потери массы при *1040 °C*): *CMAR (22.6 масс. %) → CMAV (13.2 масс. %) → CMAS (5.8 масс. %) → CMASA (2.7 масс. %) → CMASH (2.2 масс. %) → CMAK (2.0 масс. %) →* ***CMAA (1.4 масс. %).***

Результаты элементного состава и ИК-Фурье спектроскопии подтверждают карбонизацию и деструкцию исходных образцов сырья. Содержание углерода в продукте достигает 99.7 масс. %, присутствуют гетероатомы (S, N, O) и металлы (V, Ni, Fe).

Гранулометрический состав УМ имеет полимодальный характер. После переработки асфальтенов в плазме дугового разряда для большинства образцов средний диаметр частиц полученных углеродных материалов возрастает в ряду ***CMASH (0.6 мкм)*** *→ CMAV (0.6 мкм) → CMAR (1.2 мкм) → CMAS (2.0 мкм) → CMASA (3.9 мкм) → CMAA (16.9 мкм) →* ***CMAK (88.2 мкм)***. На основании этих последовательностей, можно предположить, что с увеличением среднего диаметра частиц исходного образца асфальтенов будет возрастать 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.

Морфология УМ неоднородна и содержит фазы: *полиэдрический графит, углеродные нанолуковицы, нанотрубки и нановолокна (рис. 7 и 8).*

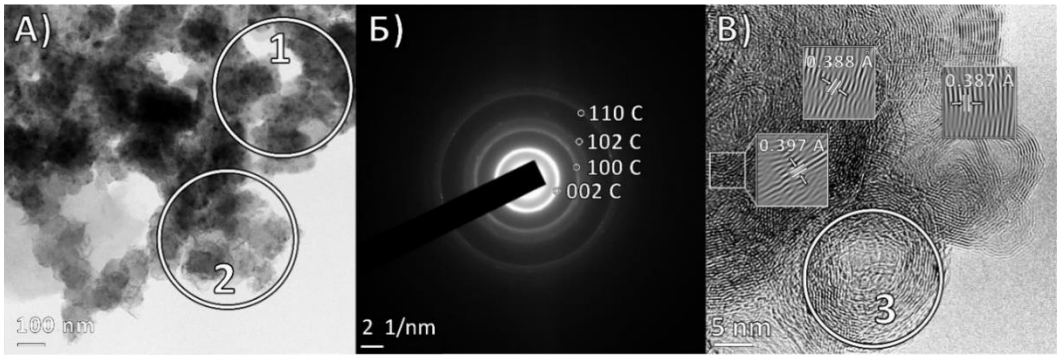


Рис. 7. Результаты просвечивающей микроскопии образца CMAK: а) обзорный светлопольный снимок; б) картина дифракции электронов; в) изображение частицы углеродного материала в режиме прямого разрешения, с обозначенными межплоскостными расстояниями

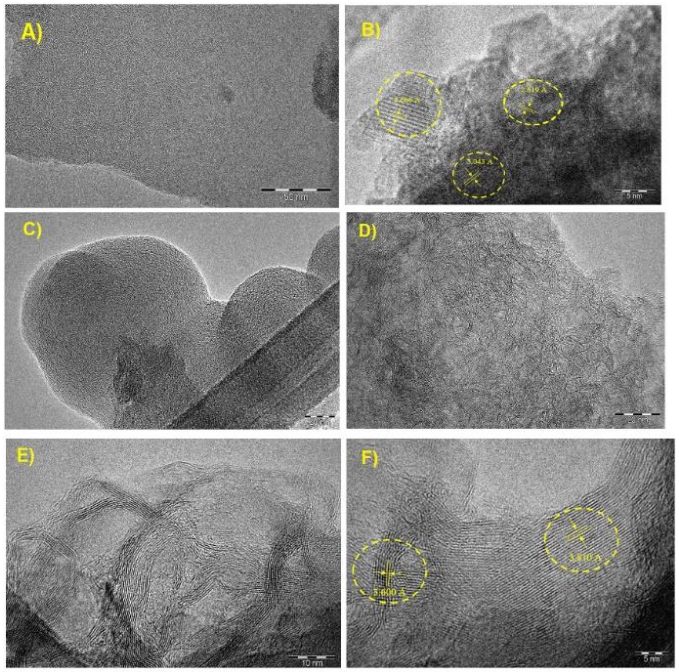


Рис. 8. Результаты просвечивающей электронной микроскопии CMAR: A) аморфная фаза (50 нм); B) графитовая фаза (5 нм); C–F) фаза нанолуковиц (20–5 нм)

В результате комплексного исследования влияния режимов электродуговой плазменной переработки (сила тока: 50-125 А, время обработки: 10-40 с) природного асфальтита и асфальтенов ASH на выход и качество УМ установлены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход водорода и формирование высококачественного графитоподобного продукта – сила тока 100 А при времени обработки 30 с. Данный режим характеризуется средней мощностью ≈2.9 кВт и энергозатратами за рабочий цикл ≈123 кДж.

Установлено, что при проведении плазменной переработки происходят последовательные стадии превращения исходного вещества:

Начальная деструкция и газообразование. На первом этапе разрушаются наиболее лабильные связи в асфальтенах, что сопровождается интенсивным газовыделением.

Установлена динамика выхода газов от режима: для обоих типов сырья максимум выхода водорода (0.05 л для асфальтита, 0.23 л для ASH) наблюдается при 100 А за 30 с. Дальнейшее повышение тока до 125 А снижает выход H_2 из-за его вторичного окисления в высокотемпературной плазме.

Графитизация углеродного каркаса. С ростом энергии (увеличение тока или времени) в твердом остатке происходит структурная конверсия от аморфного состояния к упорядоченной графитоподобной фазе. Оптимальный режим (100 А, 30 с) для обоих видов сырья приводит к формированию кристаллической структуры с параметрами решетки, характерными для графита ($a \approx 2.44$ Å, $c \approx 6.70$ Å). Снижение энергии приводит к неполной конверсии и сохранению полностью аморфного продукта.

Формирование термостабильного и чистого продукта. Максимальная термическая стабильность по результатам ТГА углеродного продукта достигается при оптимальном режиме, потери массы при нагреве до 1040 °C составляют лишь 1.4-23.2 масс. %, что на порядок ниже, чем при минимальной энергии 100 А 10 с (до 55 масс. %). Также достигается высокая степень карбонизации, когда содержание углерода возрастает до 92-95 масс. %, а концентрация водорода падает до ~1 масс. %, что подтверждает разрушение алифатических фрагментов и ароматизацию структуры.

Образование наноструктурированного материала. Конечный продукт представляет собой полидисперсный порошок с широким распределением частиц (от нанометров до микрометров). На микроуровне в УМ, полученном в оптимальном режиме, идентифицированы различные аллотропные формы углерода: *полиэдрические графитовые частицы, углеродные нанолуковицы и нанотрубки* (размером 20-100 нм), что свидетельствует о высокой температуре и сложных процессах перестройки в плазме. Материал имеет пористую структуру и склонен к агломерации.

Качественный и количественный состав асфальтенов является ключевым фактором, определяющим выход, степень упорядоченности, термическую стабильность и морфологические характеристики синтезируемых плазменным методом углеродных материалов. Наиболее чистые и термостабильные УМ образуются из асфальтенов с высокой начальной степенью ароматичности и минимальным содержанием гетероатомов и металлических примесей.

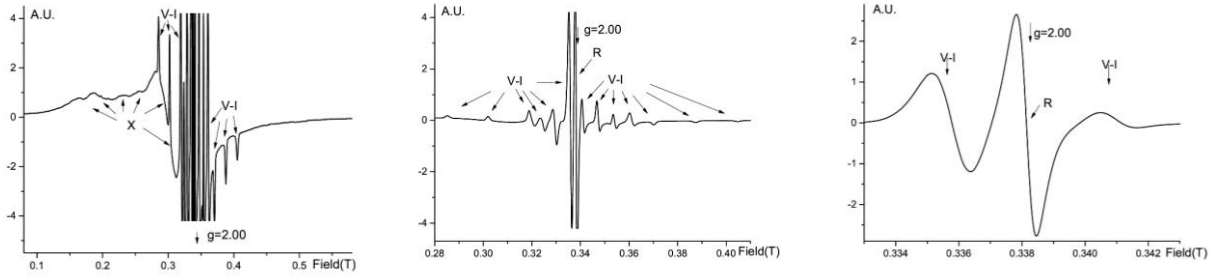
В шестой главе показана возможность использования углеродного материала, полученного плазменной переработкой технологического асфальта (ASA), в качестве электродного материала для *создания емкостного накопителя энергии.* Также в данной главе представлены результаты по применению углеродного материала в синтезе карбидов кремния и хрома.

Создание емкостного накопителя энергии

По результатам физико-химического анализа исходного ASA и УМ доказано сохранение и трансформация парамагнитных свойств, а также последующая деминерализация УМ позволила получить образец с оптимизированными характеристиками для электрохимического применения. Для анализа парамагнитных центров в ASA и CMASA применяли метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для высокопроводящего порошка CMASA разработаны и применены специальные методики измерения (использование кварцевых капилляров и разбавление карбонатом кальция), позволившие получить репрезентативные спектры.

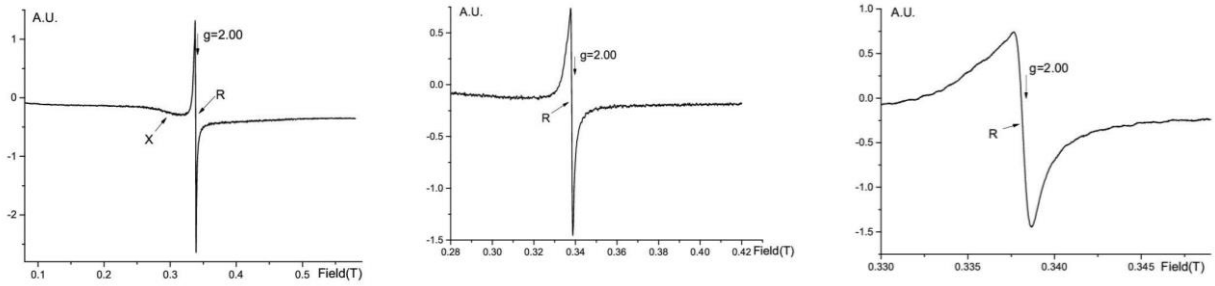
По результатам ЭПР у исходного образца ASA обнаружены интенсивные сигналы от стабильных органических радикалов (R-тип, g=2.0037), комплексов $V{=}O^{2+}$ и широкий ферромагнитный сигнал (X-тип) от наноразмерных примесей (Рис. 9). После плазменной переработки в спектрах ЭПР CMASA исчезает сигнал от комплексов ванадия, резко снижается интенсивность сигнала радикалов (с 3600 до 290 отн. ед.), увеличиваются их g-фактор (до 2.0047) и ширина линии (6.3-10.3). Ферромагнитный компонент сохраняется. Это свидетельствует о глубокой структурной перестройке (карбонизация/графитизация)

материала при плазменном воздействии, но также подтверждают наличие сохраненных электромагнитных свойств углеродного материала (Рис. 10).



В широком диапазоне магнитных полей | В среднем диапазоне развертки магнитных полей | В диапазоне развертки магнитного поля 100Гс

Рис. 9 Спектры исходного образца ASA



Изменение поля H 0.5T | Изменение поля H 0.14T | Изменение поля H 200Гс (0.02T)

Рис. 10 Спектры полученного образца CMASA

Для улучшения электрохимических характеристик материал CMASA провели кислотно-щелочную обработку с целью удаления металлических примесей (деминерализации), полученный образец обозначили $CMASA_{обез}$. После деминерализации подтверждено существенное снижение содержания металлов (V, Fe, Al, Ca и др.) и деструкция краевых кислород- и серосодержащих функциональных групп. По результатам ЭПР анализа после деминерализации интенсивность сигнала радикалов R-типа возрастает (до 700 отн. ед.), а g-фактор увеличивается до 2.0050, что указывает на химическую модификацию углеродной матрицы и появление новых парамагнитных центров, вероятно, за счет внедрения кислородсодержащих групп. Ферромагнитный сигнал ослабевает, что указывает на очистку от части металлических примесей.

Углеродный материал $CMASA_{обез}$ применили в создании *емкостного накопителя энергии* (Рис. 11, обозначен оранжевым). Конструкция накопителя вместе с корпусом представляет собой параллелепипед с габаритными размерами 56×46×20 мм, однако само устройство имеет размеры 30×30×4 мм.



а) нижняя часть конструкции | б) верхняя часть конструкции

Рис. 11 Составные части конструкции емкостного накопителя энергии

По результатам измерения электрических характеристик накопителя энергии отметили, что в процессе зарядки накопителя энергии напряжение увеличивается пропорционально, в то время как ток уменьшается без использования полной схемы обнаружения заряда (Рис. 12). Тогда как в процессе разрядки напряжение падает линейно (Рис. 13).

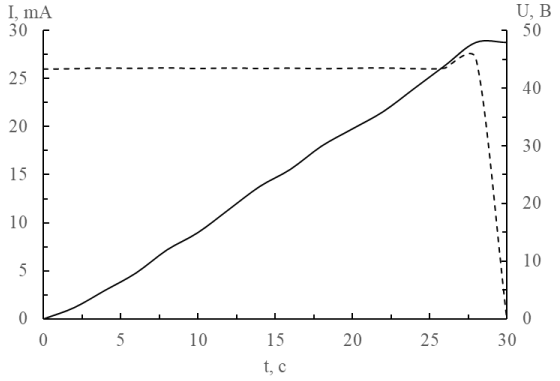


Рис. 12 Профиль заряда емкостного накопителя энергии: пунктирная линия – сила тока; прямая линия – напряжение

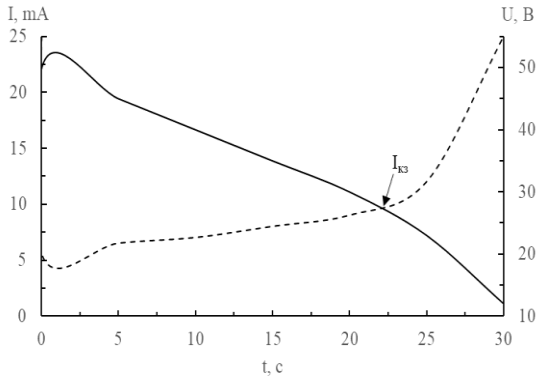


Рис. 13 Профиль разряда емкостного накопителя энергии: пунктирная линия – сила тока; прямая линия – напряжение

Определили основные параметры емкостного накопителя энергии:

$U_{раб}$=24 В; E=0.3 Дж; P=18 Вт; $R_{вн}$=1.0 Ом

Рабочее напряжение накопителя энергии составляет 24 В, ($U_{раб}$), повышение данного значения ведет к сокращению сроку службы прибора. Максимальная емкость накопителя энергии равная 1100 мкФ объясняется пористой структурой углеродного материала, что обеспечивает большую площадь поверхности. Из расчетов следует, что при использовании данного углеродного материала возможна работа накопителя энергии на его основе.

Таким образом, плазменная переработка технологического асфальта с последующей деминерализацией позволяет получить углеродный материал с необходимыми «чистыми» парамагнитными свойствами и пониженным содержанием примесей. На основе этого материала был создан рабочий прототип ***емкостного накопителя энергии*****,** который продемонстрировал способность к циклическому заряду-разряду и накоплению электрической энергии, что подтверждает его основную работоспособность.

В **Заключении** приводится анализ полученных результатов исследований и сформулированы следующие **выводы:**

Предложен подход к переработке асфальтенов и асфальтенсодержащих отходов в высокотемпературном поле электродугового разряда, с получением углеродного материала графитоподобной структуры с содержанием различных нанофаз: нанотрубок и нанолуковиц при оптимальных условиях работы реактора (*сила тока 100 А, время обработки 30 с*):

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 (fa = 0.60–0.82), соотношение H/C (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 C–H, C–C, 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 °C. Показано, что образцы на основе асфальтенов с низким содержанием кислородсодержащих групп (AA, ASH) проявляют более высокую термическую устойчивость по сравнению с материалами из кислородобогащенных 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 π-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 $CMASA_{обез}$, что предположительно связано с образованием новых радикальных центров вследствие химической модификации поверхности при кислотно-щелочной обработке.

6. Обеззоленный углеродный материал $CMASA_{обез}$ применен в качестве активного электродного материала для создания макетного емкостного накопителя энергии. Полученные электрические характеристики устройства (C = 1100 мкФ, $U_{раб}$ = 24 В, E = 0.31 Дж, P = 18 Вт, Rвн = 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 цитируемой литературы

1. Корнеев Д.С. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах / Д.С. Корнеев, Г.С. Певнева, Н.Г. Воронецкая, А.К. Головко // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 2. – С. 172-183.
2. Чешкова Т.В. Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии / Т.В. Чешкова, А.А. Гринько, Р.С. Мин, А.К. Головко // 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, no. 11. – P. 2447-2454.
4. Капустин В.М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В.М. Капустин, О.Ф. Глаголева // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 1. – С. 3-12.
5. Mishra D. Bitumen and asphaltene derived nanoporous carbon and nickel oxide/carbon composites for supercapacitor electrodes / Mishra D., Zhou R., Hassan M., Hu J., Gate I., Mahinpey N., Lu Q. //Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12, no. 1. – P. 4095.
6. Xu C. 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. Wu X. 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.
8. Petrova Yu.Yu. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes / Yu.Yu. Petrova, E.V. Frantsina, A.A. Grin'ko, A.Ya. Pak, V.V. Arkachenkova (V.V. Egorova), P.V. Povalyaev // Materials Today Communication –2022. – Vol. 33. – P. 25.
9. Fan Z. One-step high-value conversion of heavy oil into H_2, C_2H_2 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. Grin'ko A. A. 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. – Vol. 57, no. 3. – P.277-290.
11. Grinko A. 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. – 2025. – Vol. 10, no. 2. – P. 352-369.
12. Pak A.Y. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma / A.Y. Pak, K.B. Larionov, E.N. Kolobova, K.V. Slyusarskiy, S.D. Afonnikova, A.Y. Pak, V.E. Gubin // Fuel Processing Technology. – 2022. – Vol. 227. – P. 107111.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. **Егорова В.В.** Влияние режимов плазменного реактора на процесс переработки асфальтосмолопарафиновых отложений / В.В. Егорова, Е.В. Франция, Ю.Ю. Петрова, Д.О. Зеленцов, А.Я. Пак, П.В. Поваляев, И.А. Земцов // Химия высоких энергий. – 2025. – Т. 59, № 6. – С. 404-417. – https://doi.org/10.7868/S3034543X25060059
2. Grinko A. 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. – 2025. – Vol. 10, no. 2. – P. 352-369. – https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2024.10.003
3. Povalyaev P. V. Synthesis of chromium carbide powder by vacuum-free electric arc plasma method / P. V. Povalyaev, A. Y. Pak, E. V. Frantsina, Yu. Yu. Petrova, **V.V. Egorova** //

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – Vol. 123. – P. 106795. – https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106795
4. Zelentsov D. O. Plasma synthesis of Ti–O and carbon nanoparticles and their modification with an anionic surfactant to obtain stable dispersions / D. O. Zelentsov, Y. Y. Petrova, **V.V. Egorova**, P. V. Povalyaev, E. V. Frantsina, A. A. Ivanova, A. N. Cheremisin, A. A. Sivkov, I. I. Shanenkov, A. Nassyrbayev, D. S. Nikitin // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48, no. 31. – P. 14039-14048. – https://doi.org/10.1039/D4NJ01622J
5. Frantsina E.V. The influence of composition of asphaltenes of different genesis on the properties of carbon materials manufactured from them by plasma processing / E.V. Frantsina, Yu. Yu. Petrova, **V. V. Arkachenkova (V.V. Egorova)**, A. A. Grin'ko, A. Ya. Pak, P. V. Povalyaev, D. O. Zelentsov // Petroleum Science. – 2023. – Vol. 20. – I. 6. – P. 3830-3840. – https://doi.org/10.1016/j.petsci.2023.07.012
6. Grin'ko A. A. 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 (V.V. Egorova)**, K. A. Litvintseva // High Energy Chemistry. – 2023. – Vol. 57, no. 3. – P.277-290. – https://link.springer.com/article/10.1134/S0018143923030049
7. **Аркаченкова В.В. (Егорова В.В.),** Переработка отходов нефтяной промышленности в полезные углеродные материалы путем воздействия электродуговым разрядом / В.В. Аркаченкова, П. В. Поваляев, Д. О. Зеленцов, Е. В. Франция, А. А. Гринько, Ю. Ю. Петрова // АРКТИКА 2035: актуальные вопросы, проблемы, решения – 2023. – №2 (14). – https://arctic2035.ru/n14-p52
8. Petrova Yu.Yu. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes / Yu.Yu. Petrova, E.V. Frantsina, A.A. Grin'ko, A.Ya. Pak, **V.V. Arkachenkova (V.V. Egorova)**, P.V. Povalyaev // Materials Today Communication –2022. – Vol. 33. – P. 25. – https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104669
9. Пак А.Я. Получение углеродных графитоподобных наноматериалов при переработке отходов на основе асфальтенов Известия Томского политехнического университета / А. Я. Пак, П. В. Поваляев, Е. В. Франция, А. А. Гринько, Ю. Ю. Петрова, **В.В. Аркаченкова** (**В.В. Егорова)** // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, №12.– С. 25-36. – https://doi.org/10.18799/24131830/2022/12/3804

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю канд. тех. наук Франциной Е.В. за ценные советы и помощь при выполнении всей научной работы; канд. хим. наук Гринько А.А. и канд. хим. наук Чешковой Т.В. за ценные советы, замечания и помощь в изучении строения асфальтенов, химических закономерностях при их термическом превращении; д-ру тех. наук, директору Лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли ТПУ Паку А.Я и канд. тех. наук Поваляеву П.В. за ценные советы и помощь в проведении плазменного синтеза асфальтенов; канд. хим. наук, директору ИЕиТН СурГУ Петровой Ю.Ю. и канд. хим. наук, заведующей кафедрой химии ИЕиТН СурГУ Таныковой Н.Г. за ценные советы, замечания и помощь на всех этапах работы; а так же сотрудникам центра химического инжиниринга СурГУ за помощь в выполнении физико-химических исследований.