

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).

Список литературы

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. – М.: «Мир», 1974. – 288 с.

ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ В АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

В.В. АРКАЧЕНКОВА¹, П.В. ПОВАЛЯЕВ², Д.О. ЗЕЛЕНЦОВ¹, Е.В. ФРАНЦИНА²

¹Сургутский государственный университет,

²Томский политехнический университет

E-mail: arkachenkova_vv@surgu.ru

Спрос на нефтепродукты в последние десятилетия неуклонно растет и, соответственно, возрастает добыча нефти, при этом доля высоковязкой и тяжелой нефти увеличивается в общем объеме добычи. Вместе с этим возрастает объем нефтяных остатков и отходов нефтяной промышленности (НО). Переработка данного типа углеводородного сырья в новые полезные материалы является одним из важнейших направлений рационального подхода к использованию нефтяных ресурсов. Перспективным курсом в этом направлении является плазменная переработка углеводородного сырья. Разработка новых способов переработки, НО с целью получения углеродных материалов (УМ) предполагает комплексный подход по исследованию механизмов превращений отдельных компонентов, НО. Асфальтены являются высокомолекулярными гетероатомными компонентами нефти [1], слабо подверженными биоразложению [2], асфальтены наряду со смолистыми веществами составляют значительную часть в составе нефтяных остатков и отходов нефтепереработки. Существуют работы, направленные на переработку асфальтенов в материалы на основе графена [3-5]. В настоящей работе был исследован способ переработки асфальтенов природного асфальтита в УМ в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой среде. Асфальтены являются ключевыми компонентами нефтяного сырья, поэтому исследование их плазмохимической трансформации представляет особый интерес при разработке подходов по переработке НО.

Асфальтены выделялись из природного асфальтита методом SARA анализа. Далее из асфальтенов была получена высокомолекулярная фракция путем экстракции в ацетоне [6], которая впоследствии служила исходным материалом для плазменной обработки. Полученные высокомолекулярные асфальтены характеризуются высоким содержанием серы – 7,33% мас.

Обработку асфальтенов проводили в плазменном дуговом реакторе. С использованием поточного газоанализатора была зафиксирована концентрация газов в зоне реакции, в частности H_2 , CH_4 , CO и CO_2 . В таблице приведены максимальные значения концентрации газов, выделившихся за все время протекания реакции для каждого режима работы дугового реактора, а также массы исходного и полученного материала. Наиболее рентабельным по выходу газов и затрат энергии является режим с силой тока 100 А. В результате плазменной обработки получили порошкообразный полидисперсный углеродный материал, преимущественно состоящий из углерода.

Таблица – Параметры серии экспериментов плазменной обработки асфальтенов

№	Сила тока, заданная с инвертора, А	Время процесса, сек	Масса исходного материала, г	Масса полученного материала с тигля, г	Максимальная концентрация газов, % (об.)			
					H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
1	50	30	0.4092	0.3092	6.1	3.5	9.8	10.9
2	75		0.5201	0.2959	30.4	14.3	9.9	13.9
3	100		0.4056	0.2540	58.2	3.3	30.2	18.4
4	125		0.4068	0.2996	53.3	1.7	28.6	17.8

Образцы полученных УМ исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и термогравиметрического анализа.

Как следует из полученных рентгеновских дифрактограмм (см. рисунок 1) для всех образцов характерна графитоподобная структура, которая в случае образцов полученных при силе тока 100 и 125 А она является наиболее выраженной. Для образцов, полученных при силе тока 50 и 75 А характерно наличие аморфного гало, свидетельствующего о наличии рентгеноаморфной фракции.

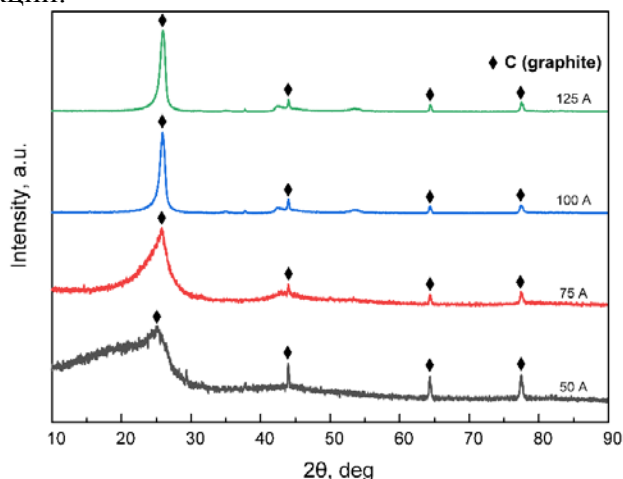


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных УМ

Термогравиметрический анализ проводили как в инертной (N₂), так и в окислительной (воздух) средах. В инертной среде потери массы для образцов УМ 50, 75, 100 и 125 составили 37, 8.4, 1.5 и 0.9% соответственно. Исходя из результатов рентгеновской дифракции, потерю массы можно отнести к разложению рентгеноаморфной фракции. В инертной среде для всех образцов наблюдали эндотермический эффект в диапазоне 400–500 °С, вероятно соответствующий термолизу рентгеноаморфной фракции. В окислительной среде все образцы практически полностью сгорают (потеря массы > 96%). По данным кривой ДСК максимумы в области 600-650 °С, для образцов 100 и 125 А, соответствуют разложению графитоподобной структуры в окислительной среде [7].

Съемку ИК-спектров с преобразованием Фурье проводили в режиме пропускания в таблетках бромида калия (массовая доля образца ~ 0,6%). В ИК-спектрах всех образцов наблюдали полосы валентных колебаний –ОН группы в области 3320-3560 см⁻¹, валентные ассиметричные и симметричные (2816-2992 см⁻¹) колебания С–Н связи, валентные колебания С=О (1000-1137 см⁻¹, 1726 см⁻¹) и =С–О–С (1215-1300 см⁻¹) групп, деформационные колебания С–Н (1387-1460 см⁻¹) и С–С (874 см⁻¹, 730 см⁻¹) связей. При повышении силы тока выше 100 А интенсивность валентных ассиметричных и симметричных колебаний С–Н, а также деформационных колебаний С–С связей снижается, вследствие увеличения степени окислительной деструкции асфальтенов при плазменной обработке [8].

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определили, что образцы состоят в основном из углерода (~98%). Остальная часть (2%) – это сера, ванадий, кальций, никель, железо и др. С увеличением силы тока содержание углерода возрастает (от 98,2% в исходных асфальтенах до 98,8%). Содержание серы снижается (от 1,68% в исходных асфальтенах до 0,91%) за счет разрушения серосодержащих функциональных групп в структуре молекул асфальтенов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что полученный плазменной обработкой материал образцов УМ содержит несколько различных фаз: нанотрубки, полиэдрический графит и нанолуковицы. Размеры частиц варьируются от 20 до 100 нм.

Методом лазерной дифракции получили распределения частиц образцов углеродных материалов по размерам в водной матрице. Образец измельчали в агатовой ступке, анализ проводили в присутствии олеата натрия в роли диспергатора. Образец УМ, полученный при силе тока 50 А имеет широкую фракцию частиц с размерами от 0,5 до 10 мкм и узкую в области 19 мкм. Однако, при увеличении силы тока в процессе плазменной обработки размер частиц увеличивается от 20 до 50 мкм, что связано с увеличением доли фазы графита в образцах и его гидрофобными свойствами.

Таким образом, в работе экспериментально была показана возможность переработки асфальтенов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. В результате получены потенциально полезные новые графитоподобные углеродные материалы, а также синтез-газ и метан. При этом синтезированные углеродные материалы, помимо фазы графита содержат фазы нанотрубок, нанолуковиц. Установлено, что с увеличением силы тока дугового реактора происходит усиление процесса графитизации асфальтенов с образованием твердого полидисперсного порошкообразного углеродного материала.

В дальнейших работах планируется получение углеродных материалов из асфальтенов различной природы, изучение их физико-химических характеристик и выявление зависимостей их свойств от природы и состава исходного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №22-13-20016.

Список литературы

1. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов / Наука, Новосибирск. – 1983. – с.238.
2. Strausz O.P. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown // Fuel. – V.71. – 1992. – P.1355–1363.
3. Губин С.П., Графен и материалы на его основе / С.П. Губин, С.В. Ткачев // Радиоэлектроника. – Т.1. – №1-2. – 2010. – С.99-137.
4. Xu C. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. / C. Xu, C. Ning, X. Zhu, G. Wang [et al.] // Carbon. – V.62. – 2013. – P. 213–221.
5. Wu X. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template. / X. Wu, B. Ma, Y. Xu, J. Xu [et al.] // J. Nanomater. – V.2019. – 2019. – p.6. <https://doi.org/10.1155/2019/2094723>.
6. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: Their composition and structure // Energy and Fuels. – v. 33.– 2019. – P.7971-7982
7. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates / New York. – Т.III. – 2004. – p.362.
8. Do T. Fully-Enclosed Ceramic Micro-burners Using Fugitive Phase and Powder-based Processing. / T. Do, C. Shin, P. Kwon, J. Yeom // Scientific Reports. – V.6. – 2016. – p.1-12. doi:10.1038/srep31336