

УДК 665.6-405

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ГРАФИТОПОДОБНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ

Пак Александр Яковлевич¹,
ayapak@tpu.ru

Гринько Андрей Алексеевич^{1,2},
grinko@tpu.ru; grinko_aa@surgu.ru

Поваляев Павел Вадимович^{1,2,3},
pvp13@tpu.ru

Петрова Юлия Юрьевна²,
petrova_juju@surgu.ru

Францина Евгения Владимировна^{1,2},
evf@tpu.ru

Аркаченкова Валентина Викторовна²,
arkachenkova@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Сургутский государственный университет,
Россия, 628403, г. Сургут, пр. Ленина, 1.

³ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650026, г. Томск, ул. Весенняя, 28.

Актуальность исследования обусловлена возрастанием потребления нефтепродуктов и увеличением количества нефтяных отходов и остатков, в составе которых могут содержаться значительные количества высокомолекулярных гетеросодержащих компонентов асфальтенов и смолы. Стоит отметить, что асфальтены слабо подвержены биоразложению. Традиционно во многих странах способом утилизации нефтесодержащих отходов является способ их захоронения, но такой способ утилизации нежелателен, так как требует использования новых земельных участков и в конечном счете может нанести вред окружающей среде. В связи с этим возникла необходимость в поиске нового способа утилизации нефтяных отходов с возможностью получения из них ценных продуктов, которые могут быть применены в различных областях промышленности и хозяйственной деятельности, что в конечном итоге увеличит глубину переработки нефти.

Цель: синтез углеродных графитоподобных наноматериалов методом плазменной переработки асфальтенов с получением потенциально полезной смеси газов, содержащей водород и метан.

Объекты: высокомолекулярная фракция асфальтенов, выделенных экстракцией горячим ацетоном из природного асфальтита.

Методы: плазменная переработка, рентгенофазовый анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Результаты. Представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных плазменной переработке асфальтенов (основных компонентов тяжелых и остаточных нефтей большинства нефтяных отходов), совмещенной с процессом получения углеродных графитоподобных микро- и наноструктур. В ходе плазменной переработки формируется углеродный материал со структурой графита. По данным просвечивающей электронной микроскопии в продуктах синтеза идентифицированы три основные наноразмерные морфологические типа: углеродные нанотрубки, полиэдрический графит и луковичные структуры. Таким образом, работа вносит вклад в развитие технологий декарбонизации в жизненном цикле углеродных отходов и технологий получения углеродных наноматериалов.

Ключевые слова:

Асфальтены, плазменная обработка, рентгенофазовый анализ, углеродные наноструктуры, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Введение

В настоящее время растет интерес к исследованию асфальтенов в качестве потенциального сырья для производства углеродных материалов. Известен ряд работ, посвященных изучению угольных асфальтенов [1–3] в качестве исходного сырья для получения углеродных наноструктур [4], которые могут быть использованы как компоненты накопителей энергии [5]. Нефтяные асфальтены [1, 6, 7] тоже могут рассматриваться как потенциальное сырье для получения востребованных углеродных материалов. В частности, могут быть получены кристаллические наноструктуры для электроники на основе графена [4, 7]. Оксид графена (а также восстановленный оксид графена) взаимодействует с асфальтенами (π - π взаимодействие,

адсорбция), тем самым дестабилизируя водонефтяные эмульсии [8–10]. На основе этого явления могут быть разработаны деэмульгаторы нефти и составы для увеличения нефтеотдачи пласта при ее добыче. Тематика получения полезных продуктов из асфальтенов является относительно малоизученной [11, 12]. При этом объемы выработки асфальтенов в мире значительны, поскольку асфальтены являются одними из ключевых компонентов нефтяных остатков и отходов.

В настоящей работе предложен способ плазменной переработки асфальтенов с получением потенциально полезной в энергетическом плане смеси газов, содержащей водород и метан, и графитоподобных углеродных кристаллических фаз. Плазменные методы в настоящее время характеризуются недостаточным для повсеместного использования в технологиях пе-

переработки отходов и низкосортного сырья уровнем развития. При этом среди достоинств плазменных методов переработки следует отметить высокие температуры и скорости нагрева, позволяющие реализовывать термическое разложение широкого спектра органических и неорганических отходов [13, 14]. Среди недостатков следует отметить относительно высокую энергоемкость процесса плазменной переработки, сложность конструкции плазменных реакторов и методик работы с ними [15]. В последние несколько лет активно развивается так называемый безвакуумный электродуговой метод переработки отходов и низкосортного сырья, суть которого заключается в исключении вакуумно-газового оборудования из состава плазменного реактора, что существенно улучшает его характеристики, а именно, снижает массу, уменьшает ресурсоемкость, повышает энергоэффективность, повышает производительность [16, 17]. Первые работы в этой области были посвящены вопросам синтеза углеродных ультрадисперсных материалов с использованием коммерческого исходного сырья [16, 18]. Эти работы показали, что дуговой разряд создает вокруг себя автономную газовую среду, состоящую из газов CO и CO₂, образующихся за счет окисления кислородом воздуха материала графитовых электродов раз-

рядного контура [19]. Позже этот метод был адаптирован к процессам переработки автомобильных покрышек и стеклоотходов с получением полезных продуктов [20, 21]. Однако безвакуумный электродуговой метод ранее не применялся к задаче получения углеродных наноструктур различной морфологии в процессе переработки асфальтенов.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовалась высокомолекулярная фракция асфальтенов, выделенных из асфальтита природного происхождения. Выделение асфальтенов производилось экстракцией горячим ацетоном в соответствии с известной процедурой [22–25]. Полученные асфальтены характеризуются относительно высоким содержанием серы (7,33 % мас.) и азота (2,35 % мас.).

Экспериментальные исследования по переработке асфальтенов проводились на плазменном электродуговом реакторе, принцип действия которого в вопросах переработки отходов обсуждался ранее [20, 21]. В рассматриваемой серии экспериментов использовался реактор с горизонтальным расположением электродов (рис. 1), такая конфигурация установки предполагает образование дугового разряда между двумя графитовыми стержнями – катодом и анодом.

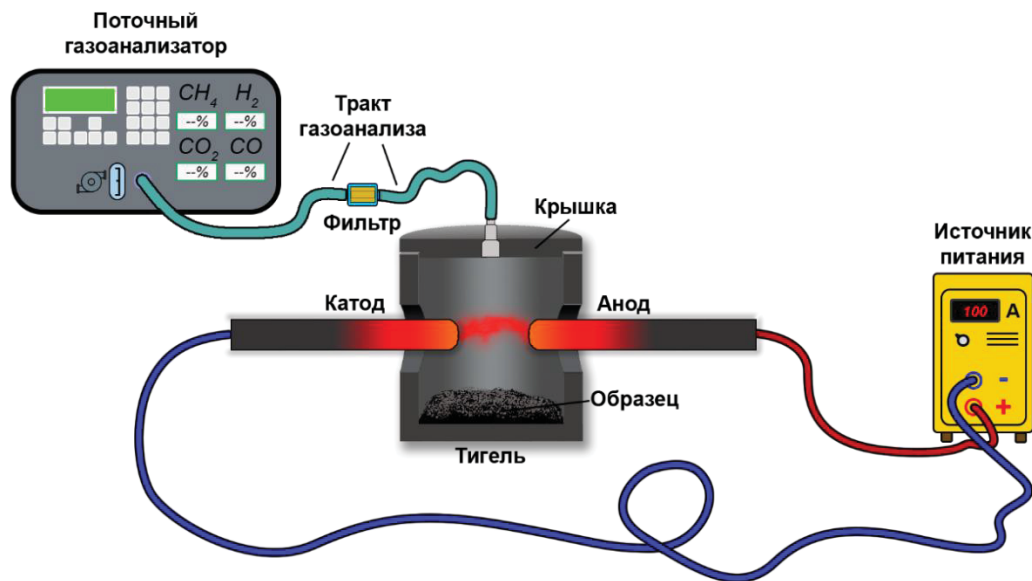


Рис. 1. Безвакуумный электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов
Fig. 1. Vacuumless DC electric arc reactor with horizontal electrode arrangement

Инициация разряда происходит внутри графитового тигля со сквозными отверстиями для ввода электродов, на дно которого помещался образец асфальтенов в количестве до 0,5 гр. Positionирование анода производилось вращением подвижного держателя, катод закреплялся неподвижно в держателе. Источником постоянного тока в такой системе выступает выпрямительно-инверторный преобразователь с возможностью регулирования тока в диапазоне от 20 до 200 А. Создание экспериментальных образцов из асфальтенов производилось при изменении силы тока (50, 75, 100 и 125 А) и времени воздействия на образец 30 сек. Забор газов из зоны реакции осуществлялся

через тракт газоотвода, установленного на графитовой крышке, закрывающей тигель с исходным образцом. Отобранный газ из зоны реакции перекачивался насосом в поточный газоанализатор (ГЕСТ-1, Бонэр).

Исходя из данных анализа газовой среды, полученных в предварительно проведенной серии пусконаладочных работ, 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 газовыделением и переработкой асфальтенов практически

во всем объеме используемого тигля (диаметром 30 мм). Средняя мощность дуги, рассчитанная из полученных вольтамперных характеристик (рис. 2, А), при таком режиме работы составляет $\approx 2,9$ кВт, а энергия, выделившаяся в ходе рабочего цикла реактора, составляет до ≈ 140 кДж (рис. 2, Б). Следует отметить, что в ходе предварительно проведенной серии экспериментов увеличение силы тока до 125 А и выше не

приводит к заметным положительным эффектам при имеющейся конфигурации разрядного контура, следовательно, в целях энергосбережения повышение силы тока не целесообразно; кроме того, уменьшение силы тока до 75 А и ниже не позволяет производить переработку сырья во всем объеме используемого графитового тигля ввиду значительного градиента теплового поля.

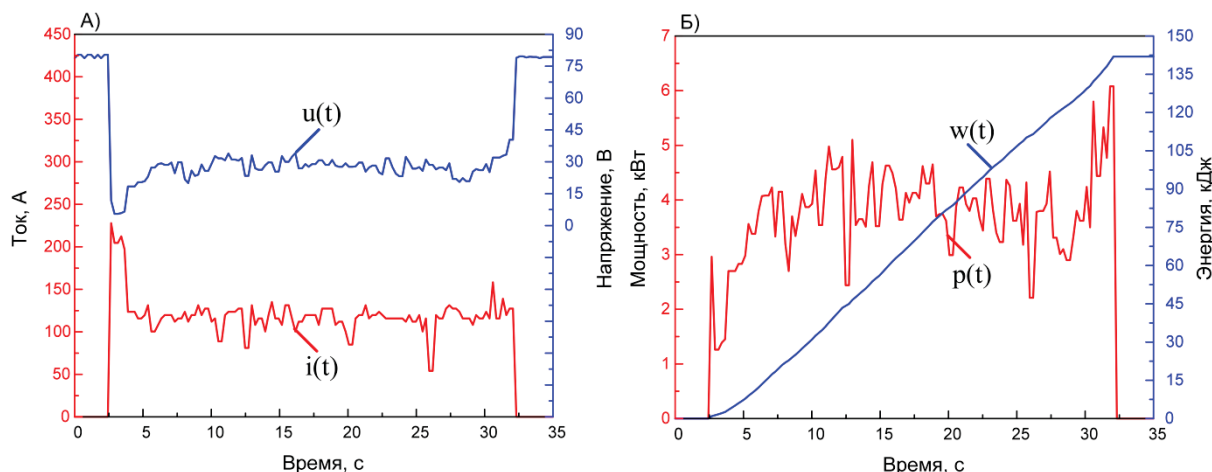


Рис. 2. Типичные осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ (А), показатели мощности $p(t)$ и энергии $w(t)$ процесса (Б)
Fig. 2. Typical oscillograms of current $i(t)$ and voltage $u(t)$ (A), power $p(t)$ and energy $w(t)$ of the process (B)

Рентгенофазовый анализ исходных асфальтенов асфальтита и асфальтенов, подвергнутых плазменной обработке, выполняли на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (Cu K α излучение, $\lambda=0,154184$ нм), оснащённом 2D детектором. Съёмка дифрактограммы проводилась в интервале углов 2θ от 5 до 80 градусов при комнатной температуре. Структурные параметры вычисляли при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. Для идентификации фаз применялась база данных PDF.

Полученные образцы также исследовали методами ИК и спектроскопии комбинационного рассеяния. Запись спектров выполняли на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700, соединённом с модулем Raman (длина волны лазера 1064 нм). Образцы также анализировались методами растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100F).

Результаты и обсуждение

Анализ состава формирующейся в процессе горения дугового разряда газовой среды показывает, что во всех случаях термическая конверсия отходов обеспечивает выделение газов CO, CO $_2$, CH $_4$ и H $_2$. Следует отметить, что на датчики газового анализатора наряду с генерирующимся потоком газов попадает и атмосферный воздух ввиду конструкции используемого плазменного реактора и наличия воздуха в газовом тракте на начальных этапах процесса, поэтому в данном случае следует говорить о качественном составе газовой среды. Тем не менее, в сериях экспериментов были зафиксированы показатели, согласно которым концентрационный максимум водорода достигает

58,3 % (при доле CH $_4$ 1,1; CO 9,4 %; CO $_2$ 1,5 %); при этом с ростом мощности наблюдается снижение концентрационного максимума метана. В целом состав формирующихся газов можно считать приемлемым для их дальнейшего использования. Наибольшее значение концентрационного максимума водорода достигается при протекании через силовой разрядный контур силы тока 100 А. Такой режим был принят основным режимом для переработки асфальтенов в рассматриваемых сериях экспериментов.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов плазменной обработки асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита.

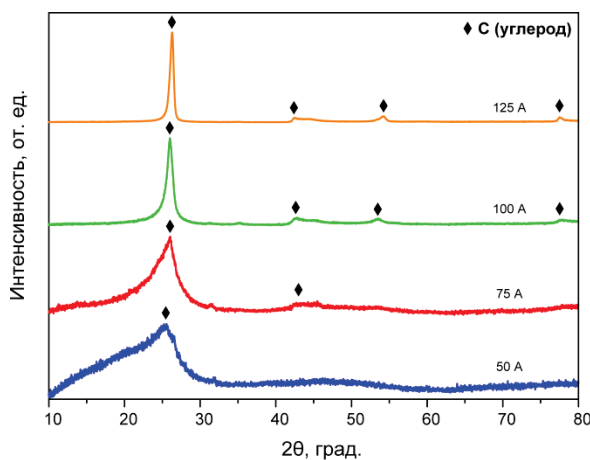


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов плазменной обработки, полученных из асфальтенов
Fig. 3. X-ray diffractograms of plasma treatment products obtained from asphaltene

В соответствии с работами [26, 27] определялись следующие параметры макроструктуры исследуемых веществ (табл. 1).

Как видно из рис. 3, на рентгенограммах в образцах А50 и А75 имеется широкая полоса в области $2\Theta=19^\circ$ (γ -полоса), относящаяся к наличию в них насыщенных структур, и две полосы в районе $2\Theta=26^\circ$ и 45° (002- и 100-полоса), обозначающие присутствие конденсированных ароматических уровней. Интенсивность γ -полосы снижается в следующей последовательности $A>A50>A75$, в случае интенсивности 002-полосы прослеживается обратный тренд, при

этом данная полоса становится более узкой и более симметричной, т. е. происходит постепенная графитизация (особенно при переходе к образцам А100 и А125); интенсивность полосы 100 также возрастает, она приобретает более четкий и симметричный характер при переходе к образцам А100 и А125. На дифрактограммах видно, что данные образцы (А100 и А125) содержат только одну фазу, кристалличность для образца А100 равна 60,3 %, размер кристаллитов 95,3 Å; для образца А125 кристалличность равна 80,5 %, размер кристаллитов составляет 158,6 Å.

Таблица 1. Коэффициенты, характеризующие макроструктуру исходных асфальтенов и углеродных материалов, полученных в результате плазменной обработки, по данным рентгенофазового анализа

Table 1. Coefficients characterising the macrostructure of original asphaltenes and plasma treated carbon materials according to X-ray diffraction analysis

| Образец Sample | I, A | d_m , Å | d_γ , Å | L_c , Å | M | L_a , Å | NO_a | $f_{a.p.}$ | f_o | φ_a |
|-------------------------------|------|--|----------------|-----------|-------|-----------|--------|------------|-------|-------------|
| Асфальтены Asphaltenes (A) | – | 3,53 | 4,56 | 21,24 | 7,01 | 11,24 | 4,21 | 0,36 | 0,12 | 0,25 |
| A50 | 50 | 3,53 | 4,40 | 21,58 | 7,11 | 24,13 | 9,05 | 0,45 | 0,12 | 0,34 |
| A75 | 75 | 3,45 | 3,86 | 34,99 | 11,14 | 31,33 | 11,75 | 0,47 | 0,09 | 0,37 |
| A100 | 100 | Кристалл. структура Crystal structure | –/– | | | | | | | |
| A125 | 125 | | | | | | | | | |

Примечание: d_m – расстояние между ближайшими ароматическими слоями в единице упаковки (пачке) (вычисляется в соответствии с формулой Брэгга: $d_m=\lambda/2\sin\Theta_{002}$); d_γ – расстояние между насыщенными элементами структуры (ближайшими алифатическими цепочками или нафтеновыми циклами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; NO_a – среднее число ароматических циклов в слое; $f_{a.p.}$ – степень ароматичности молекул асфальтенов; f_o – степень перекрытия 002- и γ -полос; $\varphi_a=f_{a.p.}-f_o$; I, A – сила тока инвертора, установленная во время экспериментальной плазменной обработки асфальтенов.

Note: d_m – distance between the closest aromatic layers in a unit of a package (pack) (calculated in accordance with the Bragg formula: $d_m=\lambda/2\sin\Theta_{002}$); d_γ – distance between the saturated structure elements (the closest aliphatic chains or naphthenic cycles) in the packs; L_a – average diameter of the aromatic layer; L_c – average height of the pack of aromatic layers; M – number of aromatic layers in the pack; NO_a – average number of aromatic cycles in the layer; $f_{a.p.}$ – degree of aromaticity of asphaltene molecules; f_o – degree of overlap of 002- and γ -bands; $\varphi_a=f_{a.p.}-f_o$; I, A – inverter current set during the asphaltene plasma treatment experiment.

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о возрастании количества ароматических структурных фрагментов при переходе от исходных асфальтенов к продуктам их плазменной переработки (образцы А50 и А75) и в целом указывают на упорядочивание структуры исследуемых образцов (графитизация).

В частности, степень ароматичности $f_{a.p.}$ исследуемых образцов увеличивается от 0,36 (в исходных асфальтенах) до 0,47 в ряду $A<A50<A75$. Необходимо добавить, что при вычислении значений $f_{a.p.}$ по данным РФА рассматриваются только те атомы углерода в ароматических структурных единицах, которые входят в состав только графитоподобных структур. Количество атомов углерода, располагающихся в пачках, увеличивается от образца А к образцу А75 (см. значения параметра φ_a : от 0,25 до 0,37), также возрастает диаметр ароматических слоев в пачках L_a (от 11,24 до 31,33 Å) и содержание ароматических циклов в слое (параметр NO_a : от 4,21 до 11,75). Наряду с этим происходит увеличение толщины слоев ароматических пачек (L_c) и количества слоев в составе пачки (M).

Интересно отметить, что в асфальтенах – продуктах переработки того же асфальтита в сверхкритической воде [27] – наблюдается обратная картина: уменьшение значений высоты пачки (L_c) и содержания слоев в пачке (M) при росте всех остальных параметров.

Величина расстояния между слоями в пачках d_m несколько уменьшается (от 3,53 до 3,45 Å), расстояние между насыщенными фрагментами d_γ также уменьшается (от 4,56 до 3,86 Å). Все это свидетельствует об уплотнении и упорядочивании структуры образцов при увеличении силы тока во время плазменной обработки, то есть о происходящих процессах графитизации.

Методика, использованная для расчетов параметров макроструктуры исходных асфальтенов и образцов УМ, полученных при силах тока 50, 75 А (1 и 2) не может быть применена к образцам А100 и А125, т. к. на рентгенограммах этих образцов отсутствует γ -полоса (19°), а полоса 002 имеет несколько иную форму. Используемая методика применима для расчета структуры отдельных конденсированных пачек и

не применяется для материалов, упорядоченных по своей макроструктуре в виде графитоподобных слоев [28–30]. В то же время образцы, полученные при большей силе тока, могут быть охарактеризованы как графитоподобные: явно выражен дифракционный максимум 002, система практически однофазная, очевидно, возрастает степень кристалличности. При большей мощности дугового разряда повышаются

энергетические характеристики дугового реактора, согласно диаграмме состояний углерода, это должно приводить к формированию кристаллической решетки графита, что и наблюдается в проведенной серии экспериментов.

На рис. 4 представлены КР-спектры исходного асфальтена, а также продуктов переработки асфальтенов при различной силе тока (50, 75, 100, 150 А).

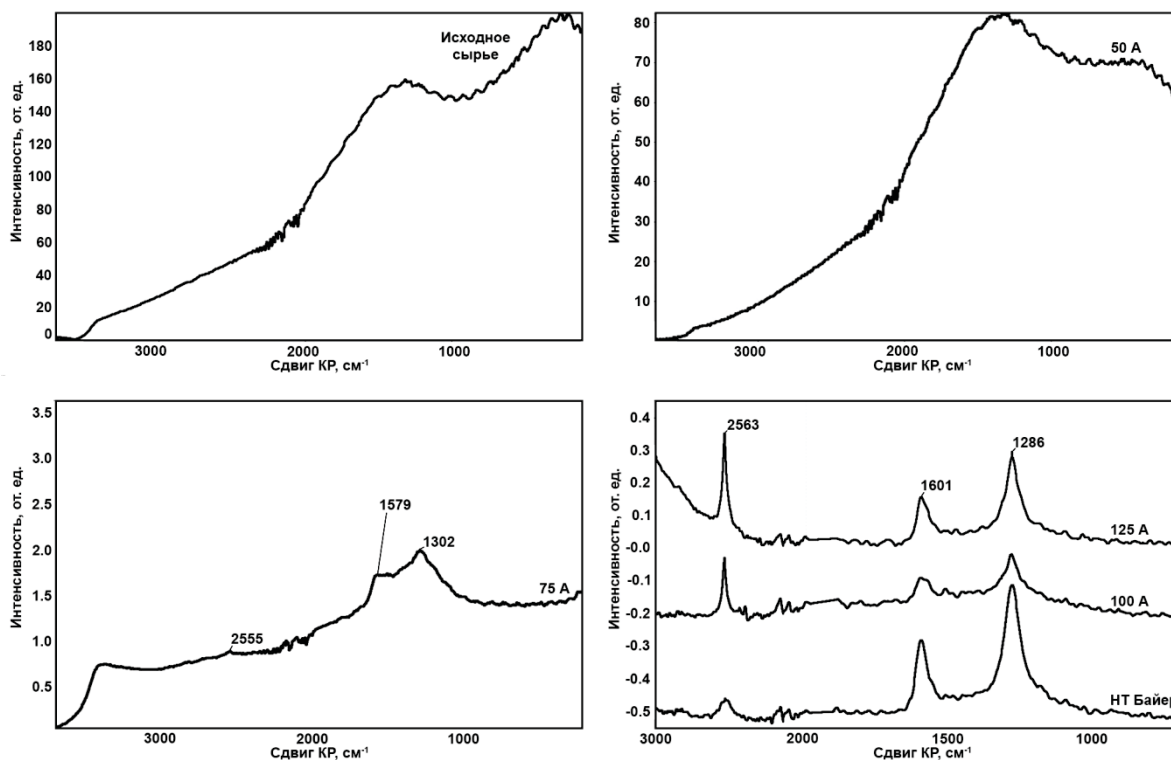


Рис. 4. КР-спектры исходного сырья (асфальтенов) (А), а также продуктов переработки, полученных при различной силе тока (А): Б) 50; В) 75; Г) 100 и 150

Fig. 4. Raman spectrum of the feedstock (asphaltenes) (A) as well as of the refined products obtained at different current strengths (A): Б) 50; В) 75; Г) 100 and 150

Исходные асфальтены сильно флуоресцировали на данной длине волны (рис. 4, А), образец, полученный при силе тока 50 А также характеризовался высокой степенью флуоресценции, четких полос на спектре не наблюдалось (рис. 4, Б). На фоне флуоресценции для образца, полученного при силе тока 75 А, наблюдаются две полосы – G и D (дефекты) – и слабо интенсивная полоса G' (рис. 4, В). Полосы G и D уширены и плохо разрешены, наиболее вероятно, по причине наличия большого количества аморфного углерода и непереработанных асфальтенов, что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. В образцах, полученных при силе тока 100 и 125 А (рис. 4, Г), наблюдаются ярко выраженные полосы G' (2563 см⁻¹), G (1601 см⁻¹) и D (1286 см⁻¹). В качестве стандарта ультрадисперсного графитоподобного углеродного материала для сравнения был взят коммерческий порошок (фирмы Bayer) с доминированием фазы углеродных нанотрубок. По форме, положению и интенсивности основных полос спектры образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А, имеют высокую степень сходства со спектром ком-

мерческого образца графитоподобного наноматериала (рис. 4, Г; табл. 2). Видно, что отношение полос D/G для коммерческого образца близко к таковому отношению образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А. Различие наблюдается только в интенсивности полосы G' (интенсивность максимума коммерческого образца ниже). По форме и интенсивности полосы G' можно предположить, что в полученных при силе тока 100 и 125 А образцах наряду с углеродным графитоподобным материалом присутствует значительное количество двумерного графеноподобного материала.

Таблица 2. Таблица сравнения интенсивностей полос G', G и D для образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А и коммерческого образца

Table 2. Comparison of the G', G and D intensities for samples obtained at 100 and 125 A and a commercial sample

| Образец/Sample | G'/G | D/G |
|-------------------------|-------|------|
| A100 | 2,46 | 1,83 |
| A125 | 2,31 | 1,68 |
| Коммерческий/Commercial | 0,297 | 1,54 |

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 5, А, Б) частицы полученного материала, размером от ~30 до ~3500 мкм, агломерированы, как это видно на обзорных снимках. На снимках, полученных при большем увеличении (рис. 5, В, Г), прослеживается пористая и однородная структура агломератов, размер пор в данном случае составляет от ~2 до ~40 мкм. В ходе исследования проведен энергодисперсионный анализ, определен элементный состав полученного материала (по данным не менее 10 измерений), на основе чего можно утверждать, что продукт содержит ~97,43 % углерода, ~1,16 % кислорода,

~1,05 % серы, ~0,09 % кремния, ~0,04 % алюминия, ~0,01 % никеля и суммарно до ~0,22 % прочих химических соединений (ванадий, железо, молибден). Наличие кислорода в составе продукта является нормальным ввиду хранения синтезированного порошка в воздушной среде. Наличие серы и различных металлов в составе синтезированного порошка можно считать нормальным, так как асфальтены – это вещество, полученное из природных ископаемых (нефти), и соответственно при их выделении возможно присутствие практически любых химических элементов в небольших количествах.

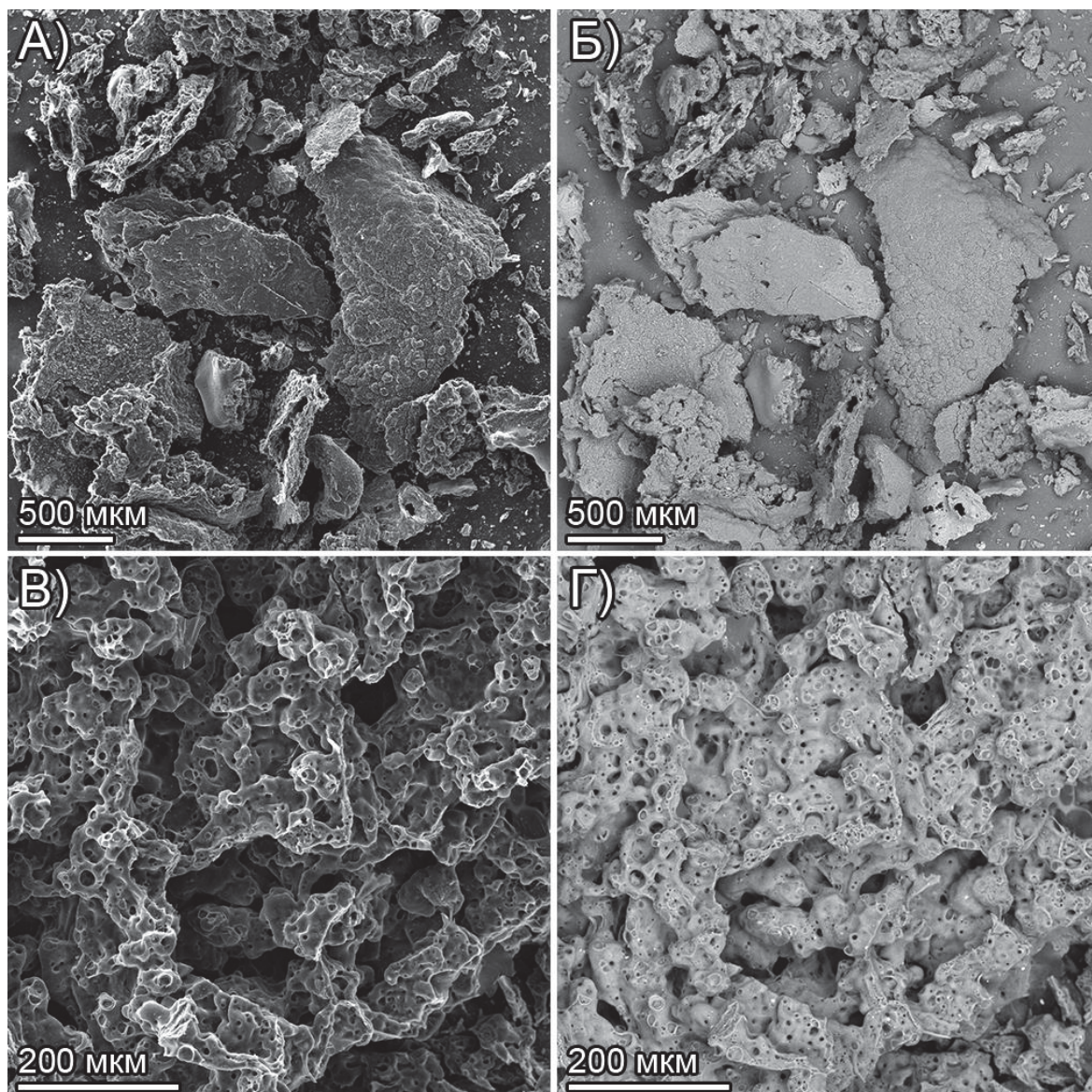


Рис. 5. Результаты электронной микроскопии: А) обзорное SE-изображение с растрового электронного микроскопа; Б) обзорное BSE-изображение с растрового электронного микроскопа; В) SE-изображение при большем увеличении; Г) BSE-изображение при большем увеличении

Fig. 5. Electron microscopy results: А) scanning SE-image with scanning electron microscope; Б) scanning BSE-image with scanning electron microscope; В) SE-image at higher magnification; Г) BSE-image at higher magnification

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6, А) исследуемый материал характеризуется присутствием нескольких кристаллических углеродных наноструктур: нанотрубок (1), полиэдриче-

ского графита (ПГ) (2) и нанолуковиц (3). Типы частиц идентифицированы в соответствии с известными представлениями о данных морфологических типах [31–34].

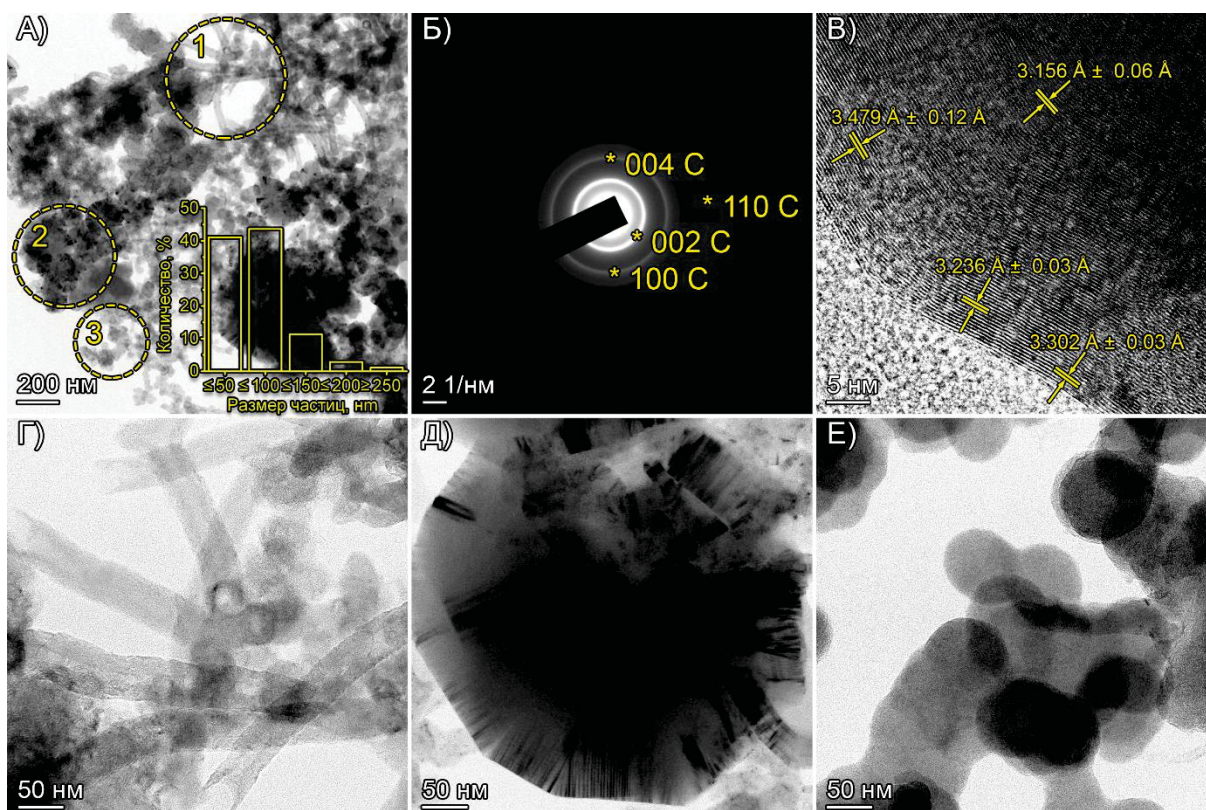


Рис. 6. Результаты просвечивающей микроскопии: А) обзорный светлопольный снимок; Б) картина дифракции электронов; В) изображение частицы с обозначенными в режиме прямого разрешения межплоскостными расстояниями; Г) снимок углеродных нанотрубок; Д) снимок полиэдрического графита; Е) снимок нанолуковиц

Fig. 6. Results of transmission microscopy: А) light-field image; Б) electron diffraction pattern; В) particle image with interplanar distances marked in direct resolution mode; Г) image of carbon nanotubes; Д) image of polyhedral graphite; Е) image of nanoonions

Размер частиц варьируется в широком диапазоне, однако наибольшую долю (судя по снимкам с просвечивающего электронного микроскопа) занимают частицы размерами от ~20 до ~100 нм. Картина дифракции электронов (рис. 6, Б) представляет собой набор тонких концентрических колец откуда следует, что материал имеет поликристаллическое состояние. В табл. 3 сведены межплоскостные расстояния и установленные для дифракционных колец индексы Миллера (HKL).

Таблица 3. Межплоскостные расстояния, идентифицированные по данным картин электронной дифракции

Table 3. Interplanar distances identified from electron diffraction patterns

| № кольца Ring no. | Межплоскостное расстояние d, Å Interplanar distances d, Å | Индекс Миллера (HKL) Miller Index (HKL) |
|----------------------|---|---|
| 1 | 3,652 ± 0,14 | 002 |
| 2 | 2,188 ± 0,03 | 100 |
| 3 | 1,179 ± 0,03 | 004 |
| 4 | 1,263 ± 0,01 | 110 |

Межплоскостные расстояния и структура колец в пределах допустимых погрешностей соответствуют графитоподобной структуре, но отличаются от типичной структуры графита, что нередко встречается в других исследованиях углеродных наноструктур как

для нанолуковиц [35], так и для нанотрубок [36], что связано с тепловым режимом обработки материала в процессе синтеза и с другими его особенностями. На снимке прямого разрешения частицы ПГ (рис. 6, В) хорошо различаются прямые 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 [33]. Как отмечалось ранее, полученный образец неоднороден и содержит частицы с различной морфологией, что видно на снимках прямого разрешения (рис. 6, Г–Е). Стоит отметить, что, вероятно, ввиду наличия множества химических элементов и их неоднородного распределения в объеме исходного сырья (асфальтенов), а также значительного градиента теплового поля в процессе электродугового воздействия формируется одновременно несколько типов углеродных наноструктур.

Рассмотрим причины появления углеродных наноструктур. В ходе переработки асфальтенов были получены нанотрубки (рис. 6, Г), синтез такого типа углеродной структуры возможен при плазменной обработке в атмосфере воздуха без введения катализаторов и дополнительных примесей, это известно из работ Yanjie Su [16] и Jiang Zhao [17], и, соответственно,

появление углеродных нанотрубок при обработке асфальтенов плазмой электродугового реактора в конечном продукте возможно. Получение полиэдрического графита (рис. 6, Д), как отмечает Н. Okuno и А. Palmichenko в своей работе [37], происходит при введении катализатора, например Ni–Co, что приводит к росту кристаллов ПГ, неоднородность и наличие примесей в исходной смеси не исключает возможности образования такой структуры в конечном продукте. Также известно, что температурный режим и способ охлаждения могут повлиять на тип формируемых наноструктур [33] и конструктивные особенности электродугового реактора, на котором были синтезированы образцы, могут привести к неравномерному распределению температурного поля, а соответственно, и к различным продуктам синтеза, в том числе и к образованию ПГ ввиду того, что температура в месте инициации разряда намного выше, чем температура у стенок тигля. Наибольшее количество синтезированных частиц представляют из себя нанолуковицы (рис. 6, Е). Образование таких частиц происходит при относительно невысоких температурах, например, известно о формировании углеродных луковиц при температуре $\sim 500 \pm 10$ °C [38], что позволяет утверждать о возможности формирования нанолуковиц в плазме дугового разряда лабораторного реактора, где достигаются температуры более 2000 °C. Высокие температуры, в свою очередь, способствуют формированию лучшей структуры луковиц, но существует вероятность дефекта формы [39].

Термическая переработка углеводородного сырья, например нефтяных остатков, отходов из пластика, резинотехнических отходов, сопровождается формированием углеродных наноструктур различной морфологии, механизмы образования которых в настоящее время не установлены, но активно исследуются и обсуждаются во многих работах. В случае плазменной переработки отходов на основе асфальтенов механизм роста углеродных наноструктур обусловлен, видимо, рядом факторов и условий. Во-первых, плазменные методы синтеза характеризуются неоднородностью создаваемого теплового поля, что определяет существенно различную температуру обработки исходного сырья в отдельных частях реакционной зоны. Во-вторых, выделенные из нефти асфальтены содержат множество химических элементов (как и любое ископаемое сырье), частицы которых в процессе плазменной обработки могут являться центрами кри-

сталлизации и катализаторами для формирования тех или иных кристаллических структур. В-третьих, процесс переработки асфальтенов сопровождается выделением различных газов, в частности метана, который может разлагаться под воздействием высоких температур, образуя также определенные углеродные наноструктуры.

Таким образом, плазменная переработка асфальтенов представляет собой серию сложных физико-химических превращений, включающих как минимум процессы термического разложения конденсированных и газообразных углеводородных фаз с выделением водорода и углеродных графитоподобных наноструктур, многообразие которых обусловлено множеством примесей в исходном сырье ископаемого происхождения, а также множественностью примесей.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, которые показывают, что можно совместить процесс электродуговой переработки сырья, обогащенного асфальтенами, и синтеза углеродных наноструктур. В работе были получены углеродные нанотрубки, полиэдрический графит, а также фаза углеродных нанолуковиц. Все полученные материалы относятся к классу углеродных графитоподобных материалов. Многообразие полученных частиц объясняется неоднородностью исходного сырья и наличием в нем различных примесей, а также значительным градиентом температур в реакционной зоне.

В работе определены параметры дугового реактора, позволяющие одновременно минимизировать энергопотребление (в пределах используемого оборудования) и при этом обеспечивать режим, при котором формируется автономная квазистационарная газовая среда, содержащая водород, метан, оксид углерода и диоксид углерода. Смесь формирующихся газов является ценным продуктом переработки отходов и остатков, обогащенных асфальтенами, а также служит буферным слоем между кислородом воздуха и реакционной зоной, ограничивая окислительные процессы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular size determination of coal-derived asphaltene by fluorescence correlation spectroscopy / A.B. Andrews, W.C. Shih, O.C. Mullins, K. Norinaga // *Applied Spectroscopy*. – 2011. – V. 65. – № 12. – P. 1348–1356.
2. Barraza J., Muñoz N., Barona L. Asphaltenes and preasphaltenes from coal liquid extracts: Feedstocks to obtain carbon mesophase // *Revista Facultad de Ingeniería*. – 2014. – № 70. – P. 99–107.
3. Structural and compositional evolution of coal tar toluene insoluble during slurry-phase hydrocracking / J. Du, W. Deng, J. Li, C. Li, F. Du, Z. Zhang, T. Yang, Q. Sun, X. Cao // *Fuel*. – 2017. – V. 203. – P. 352–359.
4. 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. – V. 2019. – Article ID 2094723. – P. 1–6.
5. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors / W.H. Qu, Y.B. Guo, W.Z. Shen, W.C. Li // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120 / – № 28. – P. 15105–15113.
6. Farooq U., Lædre S., Gawel K. Review of asphaltenes in an electric field // *Energy & Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 9. – P. 7285–7304.
7. 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. Qian, F. Wei // *Carbon*. – 2013. – V. 62. – P. 213–221.
8. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets / H. Wang, J. Liu, H. Xu, Z. Ma, W. Jia, S. Ren // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – № 108. – P. 106297–106307.

9. 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.F. Irfan, A. Dollah, N.H. Halim // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 458. – № 1. – P. 12023.
10. Asphaltene and maltene adsorption into graphene / E. Rogel, M.E. Moir, M. Hurt, T. Miao, E. Lee // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 10. – P. 9538–9545.
11. Jung H., Bielawski C.W. Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations // Communications Chemistry. – 2019. – V. 2. – № 1. – P. 1–9.
12. Петров А.М. Электропроводящие композиты на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена (получение и свойства): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2019. – 24 с.
13. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal / L. Tang, H. Huang, H. Hao, K. Zhao // Journal of Electrostatics. – 2013. – V. 71. – № 5. – P. 839–847.
14. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review / E. Gomez, D.A. Rani, C.R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, A.R. Boccacini // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 2–3. – P. 614–626.
15. Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: an overview / J. Li, K. Liu, S. Yan, Y. Li, D. Han // Waste Management. – 2016. – V. 58. – P. 260–269.
16. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge / Y. Su, H. Wei, T. Li, H. Geng, Y. Zhang // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 50. – P. 23–25.
17. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air / J. Zhao, L. Wei, Z. Yang, Y. Zhang // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2012. – V. 44. – № 7–8. – P. 1639–1643.
18. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism / N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu // Carbon. – 2010. – V. 48. – № 5. – P. 1580–1585.
19. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – V. 93. – P. 105343.
20. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / A.Y. Pak, Z. Bolatova, D.S. Nikitin, A.P. Korchagina, N.A. Kalinina, A.S. Ivashutenko // Waste Management. – 2022. – V. 144. – P. 263–271.
21. 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, J. Bolatova, S.A. Yankovsky, V.O. Stoyanovskii, Y.Z. Vassilyeva, V.E. Gubin // Fuel Processing Technology. – 2022. – V. 227. – P. 107111.
22. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 7971–7982.
23. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil / V.P. Sergun, T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 1. – P. 10–15.
24. Influence of fractions isolated from crude oils and refined petroleum product on decomposition process of methane hydrate / A.S. Stoporev, A.A. Sizikov, T.V. Cheshkova, A.O. Loskutova, A.A. Grinko, E.A. Yarkova, A.P. Semenov, A.Y. Manakov, V.A. Vinokurov // Energy & Fuels. – 2018. – V. 32. – № 11. – P. 11279–11288.
25. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating crude oils by SARA analysis // SPE/DOE improved oil recovery symposium. – Tulsa, Oklahoma, April 2002. – SPE 75228. – P. 1–7.
26. Антипенко В.Р., Гринько А.А. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолита смол и асфальтенов Усинской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 4. – С. 123–131.
27. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. – № 7. – P. 787–793.
28. Ebert L.B. Comment on the study of asphaltenes by X-ray diffraction // Fuel science & technology international. – 1990. – V. 8. – № 5. – P. 563–569.
29. An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: a case of study / H. Díaz-Sánchez, J.B. Rojas-Trigos, C. Leyva, F. Trejo-Zárraga // Petroleum Science and Technology. – 2017. – V. 35. – № 13. – P. 1415–1420.
30. Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F. Structural characterization of asphaltenes derived from nigerian bitumen using the x-ray diffraction technique // Petroleum Science and Technology. – 2017. – V. 35. – № 16. – P. 1667–1672.
31. 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. Wang, Y. Zhang // Carbon. – 2013. – V. 58. – P. 92–98.
32. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure / F. Liang, T. Shimizu, M. Tanaka, S. Choi, T. Watanabe // Diamond and Related Materials. – 2012. – V. 30. – P. 70–76.
33. Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – № 26. – P. 4781–4783.
34. Unexpected hydrogenation process in the formation of hydrogenated carbon nano-onions / C. Zhai, X. Kong, K. Hu, L. Wang, X. Fan // Chemical Physics Letters. – 2020. – V. 738. – P. 136866.
35. 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. – V. 472. – № 1–2. – P. 230–233.
36. Bagautdinov B., Ohara K., Babaev A.A. High-energy X-Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process // Carbon. – 2022. – V. 191. – P. 75–83.
37. Synthesis of graphite polyhedral crystals using a combustion flame method / H. Okuno, A. Palmichenko, J.F. Despres, J.P. Issi, J.C. Charlier // Carbon. – 2005. – V. 43. – № 4. – P. 692–697.
38. Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes / S.Y. Sawant, R.S. Somani, A.B. Panda, H.C. Bajaj // Materials Letters. – 2013. – V. 94. – P. 132–135.
39. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high-performance energy storage material / V. Dhand, M. Yadav, S.H. Kim, K.Y. Rhee // Carbon. – 2021. – V. 175. – P. 534–575.

Поступила 09.08.2022 г.

Прошла рецензирование 17.10.2022 г.

Информация об авторах

Пак А.Я., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Поваляев П.В., инженер научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0» Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; младший научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета; научный сотрудник Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

Францина Е.В., кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета;

ведущий научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Гринько А.А., кандидат химических наук, инженер Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; ведущий научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Петрова Ю.Ю., кандидат химических наук, доцент кафедры химии, директор Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Аркачenkova В.В., лаборант кафедры химии Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

UDC 665.6-405

OBTAINING CARBON GRAPHITE-LIKE NANOMATERIALS IN ASPHALTENE-BASED WASTE RECYCLING

Alexander Ya. Pak¹,
ayapak@tpu.ru

Pavel V. Povalyaev^{1,2,3},
pvp13@tpu.ru

Evgeniya V. Franzina^{1,2},
evf@tpu.ru

Andrey A. Grinko^{1,2},
grinko@tpu.ru; grinko_aa@surgu.ru

Yuliya Yu. Petrova²,
petrova_juju@surgu.ru

Valentina V. Arkachenkova²,
arkachenkova@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Surgut State University,
1, Lenin avenue, Surgut, 628403, Russia.

³ Kuzbass State Technical University,
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650026, Russia.

The relevance of the study is caused by the increasing consumption of petroleum products and increasing amount of oil waste, which contains asphaltenes, the heaviest components of oil. Asphaltenes are poorly biodegradable. In many countries landfill is traditionally the method of oily waste disposal, but this method of disposal is undesirable as it requires the use of new land and may ultimately be harmful to the environment. The need has therefore arisen to find a new way of disposing oil waste, with the possibility of obtaining valuable products from it that can be used in various industrial and economic activities, which will ultimately increase the depth of oil processing.

The main aim of the research is to synthesize carbon graphite-like nanomaterials by plasma recycling of asphaltenes to produce a potentially useful gas mixture containing hydrogen and methane.

Objects: high molecular weight fraction of asphaltenes isolated by hot acetone extraction from natural asphaltite.

Methods: plasma recycling, X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

Results. This paper presents the results of experimental studies on plasma recycling of asphaltenes (the main components of heavy and residual oils, most oil wastes) combined with obtaining carbon graphite-like micro- and nanostructures. In the course of plasma processing, carbon material with graphite structure is formed. Based on the data of transmission electron microscopy, three main nanoscale morphological types are identified in the synthesis products: carbon nanotubes, polyhedral graphite and onion-like structures. In this way, the work contributes to the development of decarbonization technologies in the life cycle of hydrocarbon wastes and technologies for the production of carbon nanomaterials.

Key words:

Asphaltenes, plasma treatment, X-ray phase analysis, carbon nanostructures, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

This work was carried out using a grant of the Russian Science Foundation (Project no. 22-13-20016) at Surgut State University and National Research Tomsk Polytechnic University.

REFERENCES

- Andrews A.B., Shih W.C., Mullins O.C., Norinaga K. Molecular size determination of coal-derived asphaltene by fluorescence correlation spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2011, vol. 65, no. 12, pp. 1348–1356.
- Barraza J., Muñoz N., Barona L. Asphaltenes and preasphaltenes from coal liquid extracts: Feedstocks to obtain carbon mesophase. *Revista Facultad de Ingeniería*, 2014, no. 70, pp. 99–107.
- Du J., Deng W., Li J., Li C., Du F., Zhang Z., Yang T., Sun Q., Cao X. Structural and compositional evolution of coal tar toluene insoluble during slurry-phase hydrocracking. *Fuel*, 2017, vol. 203, pp. 352–359.
- Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J., Zhai H., Xiong Z., Liao X., Shi X., Chen X. Preparation of Three-Layer Graphene Sheets from Asphaltenes Using a Montmorillonite Template. *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, Article ID 2094723, pp. 1–6.
- Qu W.H., Guo Y.B., Shen W.Z., Li W.C. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 28, pp. 15105–15113.
- Farooq U., Lædre S., Gawel K. Review of asphaltenes in an electric field. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no. 9, pp. 7285–7304.
- Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Liu X., Gao J., Zhang Q., Qian W., Wei F. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. *Carbon*, 2013, vol. 62, pp. 213–221.
- Wang H., Liu J., Xu H., Ma Z., Jia W., Ren S. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 108, pp. 106297–106307.
- Othman N.H., Jahari A.F., Alias N.H., Jarni H.H., Shahrudin M.Z., Irfan M.F., Dollah A., Halim N.H. Demulsification of Crude Oil in Water (O/W) Emulsions Using Graphene Oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 458, no. 1, pp. 12023.
- Rogel E., Moir M.E., Hurt M., Miao T., Lee E. Asphaltene and maltene adsorption into graphene. *Energy & Fuels. ACS Publications*, 2019, vol. 33, no. 10, pp. 9538–9545.
- Jung H., Bielawski C.W. Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations. *Communications Chemistry*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 1–9.
- Petrov A.M. *Elektroprovodyashchie kompozity na osnove kontsentratsionov asfaltanov i polietilena (poluchenie i svoystva)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Electrically conductive composites based on asphaltene and polyethylene concentrates (production and properties). Cand. Diss. Abstract]. Ufa, 2019. 24 p.

13. Tang L., Huang H., Hao H., Zhao K. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal. *Journal of Electrostatics*, 2013, vol. 71, no. 5, pp. 839–847.
14. Gomez E., Rani D.A., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, no. 2–3, pp. 614–626.
15. Li J., Liu K., Yan S., Li Y., Han D. Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: an overview. *Waste Management*, 2016, vol. 58, pp. 260–269.
16. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 50, pp. 23–25.
17. Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2012, vol. 44, no. 7–8, pp. 1639–1643.
18. Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z., Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 5, pp. 1580–1585.
19. Pak A.Y., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 93, pp. 105343.
20. Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271.
21. Pak A.Y., Larionov K.B., Kolobova E.N., Slyusarskiy K.V., Bolatova J., Yankovsky S.A., Stoyanovskii V.O., Vassilyeva Y.Z., Gubin V.E. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 227, pp. 107111.
22. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982.
23. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15.
24. Stoporev A.S., Sizikov A.A., Cheshkova T.V., Loskutova A.O., Grinko A.A., Yarkova E.A., Semenov A.P., Manakov A.Y., Vinokurov V.A. Influence of fractions isolated from crude oils and refined petroleum product on decomposition process of methane hydrate. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, no. 11, pp. 11279–11288.
25. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating crude oils by SARA analysis. *SPE/DOE improved oil recovery symposium*. Tulsa, Oklahoma, April 2002. SPE 75228, pp. 1–7.
26. Antipenko V.R., Grinko A.A. Parameters of macrostructure of insoluble products obtained by thermolysis of resins and asphaltenes of the usinskaya oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 4, pp. 123–131. In Rus.
27. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 7, pp. 787–793.
28. Ebert L.B. Comment on the study of asphaltenes by X-ray diffraction. *Fuel science & technology international*, 1990, vol. 8, no. 5, pp. 563–569.
29. Díaz-Sánchez H., Rojas-Trigos J.B., Leyva C., Trejo-Zárraga F. An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: a case of study. *Petroleum Science and Technology*, 2017, vol. 35, no. 13, pp. 1415–1420.
30. Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F. Structural characterization of asphaltenes derived from nigerian bitumen using the x-ray diffraction technique. *Petroleum Science and Technology*, 2017, vol. 35, no. 16, pp. 1667–1672.
31. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties. *Carbon*, 2013, vol. 58, pp. 92–98.
32. Liang F., Shimizu T., Tanaka M., Choi S., Watanabe T. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure. *Diamond and Related Materials*, 2012, vol. 30, pp. 70–76.
33. Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 26, pp. 4781–4783.
34. Zhai C., Kong X., Hu K., Wang L., Fan X. Unexpected hydrogenation process in the formation of hydrogenated carbon nanoions. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 738, pp. 136866.
35. He C.N., Zhao N.Q., Shi C.S., Du X.W., Li J.J. Effect of annealing on the structure of carbon onions and the annealed carbon coated Ni nanoparticles fabricated by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 472, no. 1–2, pp. 230–233.
36. Bagautdinov B., Ohara K., Babaev A.A. High-energy X-Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process. *Carbon*, 2022, vol. 191, pp. 75–83.
37. Okuno H., Palnichenko A., Despres J.F., Issi J.P., Charlier J.C. Synthesis of graphite polyhedral crystals using a combustion flame method. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 692–697.
38. Sawant S.Y., Somani R.S., Panda A.B., Bajaj H.C. Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes. *Materials Letters*, 2013, vol. 94, pp. 132–135.
39. Dhand V., Yadav M., Kim S.H., Rhee K.Y. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high- performance energy storage material. *Carbon*, 2021, vol. 175, pp. 534–575.

Received: 9 August 2022.

Reviewed: 17 October 2022.

Information about the authors

Alexander Ya. Pak, Cand Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Pavel V. Povalyaev, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; junior researcher, Surgut State University; researcher, Kuzbass State Technical University.

Evgeniya V. Franzina, Cand Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University; leading researcher, Surgut State University.

Andrey A. Grinko, Cand Sc., engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; leading researcher, Surgut State University.

Yuliya Yu. Petrova, Cand Sc., director of the Institute of Natural and Technical Sciences, Surgut State University.

Valentina V. Arkachenkova, laboratory assistant, Surgut State University.