

Вместе с тем, высокий коэффициент собственных нужд ($k_{сн}$) технологии Allam-Z обусловлен генерацией кислорода высокой чистоты (99,5 %) [3] и равен 27,5 %, что заметно уступает технологиям ПГУ, СКП и ССКП (рис. 2, а).

На рис. 2, б показано, что удельный расход условного топлива на отпуск электроэнергии для цикла Allam-Z сопоставим с технологиями СКП и ССКП ($b_{э,от} \approx 300$ гут/кВт·ч). Можно видеть, что и значительно превосходит показатель ПГУ.

Заключение

Затраты энергии на собственные нужды ($k_{сн} = 27,5$ %) делают технологию Allam-Z энергетически неэффективной по сравнению с другими представленными вариантами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00035, <https://rscf.ru/project/23-29-00035/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermodynamic features of the regenerative system of direct fired CO₂ power cycles with oxygen combustion of methane / I.S. Sadkin, P.A. Shchinnikov // Applied Thermal Engineering. – 2023. – Vol. 234. – Art. 121301.
2. Влияние термодинамических параметров на энергетические характеристики CO₂-циклов при кислородном сжигании метана / Алексеенко С.В., Щинников П.А., Садкин И.С. // Теплофизика и аэромеханика. – 2023. – Т. 30. № 1. – С. 89–98.
3. Влияние термодинамических параметров на мощность воздухоразделительной установки в цикле Аллама = Effect of thermodynamic parameters on the capacity of an air separation unit in the Allam cycle / П.А. Щинников, Е.М. Корепанова // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики = Power engineering: research, equipment, technology. – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 74–81. DOI 10.30724/1998-9903-2023-25-1-74-81

ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ В ПОЛЕЗНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.В. Егорова¹, П.В. Поваляев²

¹ Сургутский государственный университет

² Томский политехнический университет

Научные руководители: Ю.Ю. Петрова, к.х.н., доцент, СГУ;
Е.В. Францина, к.т.н., старший научный сотрудник, ТПУ

Одним из перспективных способов переработки отходов нефтяной промышленности, в которых высока доля асфальтенов, является высокотемпературная обработка в открытой среде под действием дугового разряда постоянного тока. Структура асфальтена – поликонденсированная нафтоароматическая система с включением гетероатомов, считается уникальным источником получения новых углеродных материалов: графены, фуллерены, наноразмерные материалы (нанотрубки, нанолуковицы) и др. [1–3].

Целью данной работы стала обработка асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей, в плазменном реакторе для решения рационального использования отходов нефтяной промышленности.

Асфальтены выделяли из тяжелых нефтей методом соосаждения. В качестве растворителя применяли гексан, отмывку асфальтенов проводили в аппарате Сокслета в течении 28 часов.

Обработку проводили в электродуговом реакторе открытого типа с горизонтальным расположением электродов при силе воздействия на образец 100 А в течении 30 с. Исходные асфальтены выделенные из нефтей АШН и АК месторождений, а также продукты их плазменной обработки СМASH и СМАК соответственно, исследовали методом рентгенофазового, термогравиметрического, рентгенофлуоресцентного анализов и ИК-Фурье-спектроскопией.

По результатам рентгеновской дифрактометрии образцы СМASH и СМАК имеют графитоподобную структуру без наличия аморфной фракции, что свидетельствует о полной переработке асфальтенов АШН и АК.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился в инертной среде (N_2) в диапазоне температур 30–1000 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Результаты термического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа в инертной среде (N_2)

Температурный интервал, °С	Потеря массы образцов, мас. %	
	АШН	АК
30–400	10.82	6.53
400–515	37.80	36.11
515–1000	26.63	39.48
30–1000	75.28	82.11

Термическое разложение асфальтенов АШН и АК приходится на низкотемпературный интервал 400–515 °С с максимумом при 455 °С (рис. 1). При такой температуре происходит разрушение углерод-углеродных и углерод-гетероатом взаимодействий в нафтоароматических ядрах молекул асфальтенов, что свидетельствует об их интенсивной деструкции [4, 5]. Потери массы асфальтенов АШН по результатам термогравиметрического анализа (табл. 1) составили 75,28 мас. %, а у асфальтенов АК 82,11 мас. %, из чего можно предположить, что асфальтены АШН более термически стабильны, что связано с их структурными особенностями.

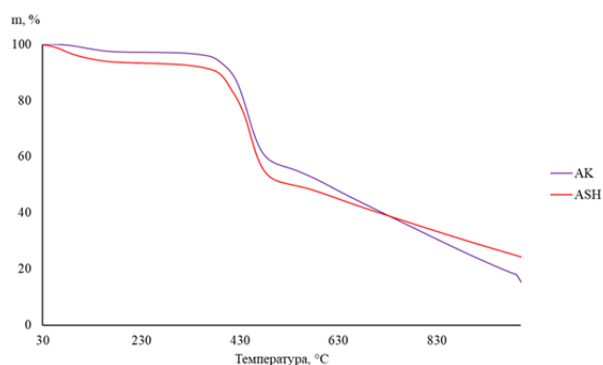


Рис. 1. ТГА кривые асфальтенов АШН и АК в инертной среде (N_2)

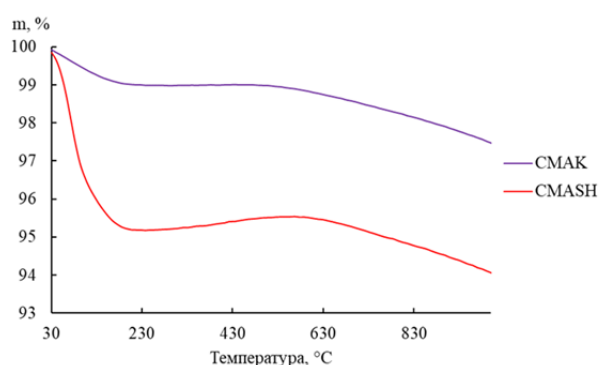


Рис. 2. ТГА кривые углеродного материала СМASH и СМАК в инертной среде (N_2)

Кривые ТГА углеродных материалов СМASH и СМАК представленные на рис. 2. Потери массы наблюдается на всем температурном интервале 30–1000 °С, при этом основная масса уходит до 230 °С, что вероятно связано с удалением легкой аморфной фракции гидроксильной группы. Общие потери массы углеродного материала составили: СМASH – 5,89 мас. % и СМАК – 2,49 мас. %, из чего следует, что более термически устойчивым является углеродный материал СМАК.

Для оценки элементного состава исследуемых образцов был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) под вакуумом, с применением метода фундаментальных параметров, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа исследуемых образцов

Элемент	Элементный состав, мас. %			
	АК	ASH	СМАК	СМASH
C	97,8	98,3	98,5	99,0
S	1,9	1,6	1,4	0,9
Al	0,005	0,004	0,006	0,003
Si	0,0001	0,0001	0,008	0,0001
Ca	0,003	0,002	0,011	0,005
V	0,029	0,021	0,064	0,05
Cr	–	0,0001	–	0,0001
Fe	0,001	0,001	0,006	0,002
Ni	0,005	0,004	0,008	0,011

По результатам РФА (табл. 2) содержание углерода в образцах ASH и АК возрастает на 0,71 и 0,72 мас. % соответственно. Повышение содержания углерода происходит за счёт разрушения углерод-углеродных и углерод-гетероатом связей, а так же удаления водорода и водородсодержащих соединений. Содержание серы понижается на ASH – 43,8 мас. % и АК – 26,3 мас. % соответственно. Уменьшение содержания серы связано с разрушением серосодержащих связей в молекулах асфальтенов (S-O, S-H) и образованием соответствующих газов SO₂, H₂S. Наличие других элементов согласуется с литературными данными по элементному составу смолисто-асфальтеновых веществ в нефти [6].

Исследование образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках KBr с массовой долей образца 0.6 мас. %. На рис. 3 представлены ИК-спектры исследуемых образцов.

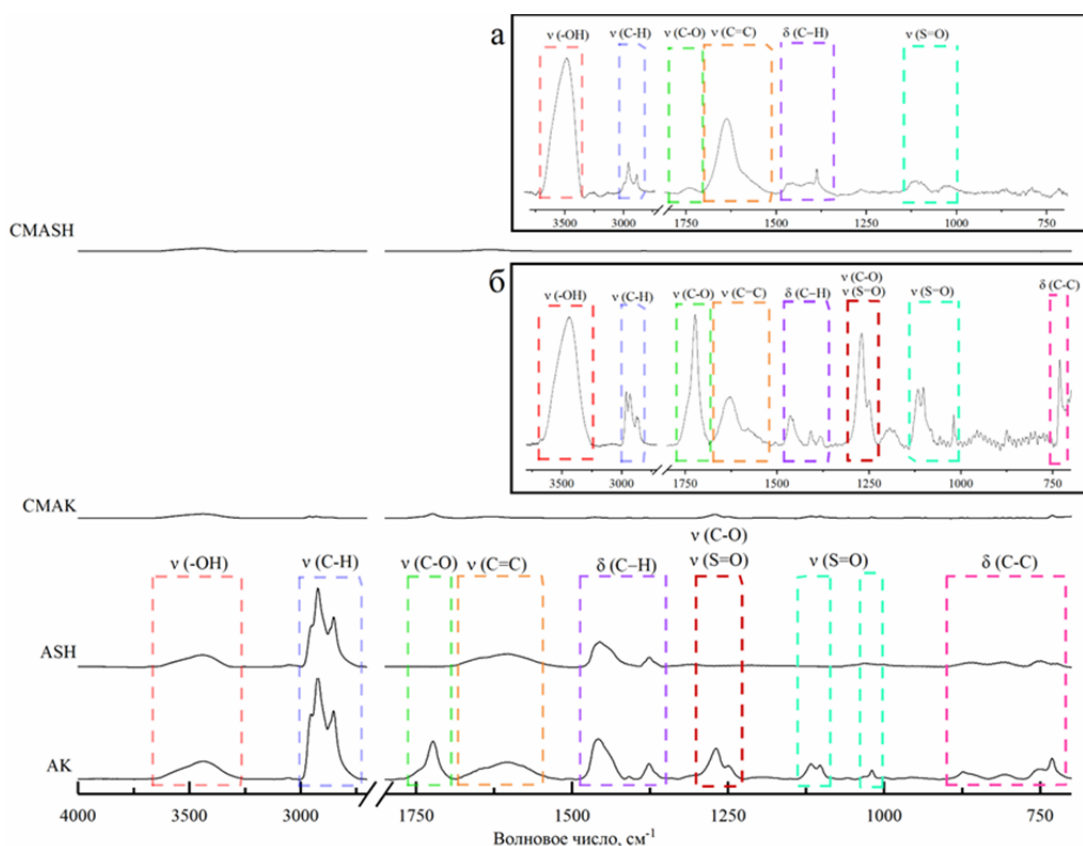


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов асфальтенов (АК, ASH) и продуктов их плазменной переработки (СМАК, СМASH); Врезка: а – ИК-спектр СМASH с увеличением интенсивности в 25 раз, б – ИК-спектр СМАК с увеличением интенсивности в 30 раз

В момент плазменной переработки асфальтенов, в структуре их молекул происходит деструкция, что подтверждается снижением интенсивности деформационных колебаний C–C ($880\text{--}700\text{ см}^{-1}$), валентных C–C в ароматических структурах ($1690\text{--}1550\text{ см}^{-1}$) и валентных симметричных и ассиметричных колебаний C–H ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) [7, 8]. Валентные колебания карбоксильной группы C=O присутствуют только на ИК-спектре образца АК (рис. 3, спектр АК), находящиеся в диапазоне $1780\text{--}1700, 1280\text{--}1210\text{ см}^{-1}$. Это обусловлено наличием кислородсодержащих мостиков в молекуле асфальтенов АК, что отличает данный образец от образца АШН и связано с особенностями генезиса исходной нефти. По результатам ИК-спектроскопии стоит отметить, что при плазменной обработке асфальтенов происходит деструкция нафтеноароматического каркаса с последующей перестройкой в графитоподобную структуру, а также наблюдаются процессы окисления при плазменной обработке образца АК.

Установлено, что плазменная обработка образцов асфальтенов АК и АШН сопровождается одновременными процессами графитизации и деструкции, в случае с асфальтенами АК происходит окислительная деструкция. С асфальтенами АШН окислительной деструкции не наблюдается, что предположительно связано с отсутствием кислорода в структурных фрагментах молекулы асфальтенов. Такие результаты могут подтверждать теорию об образовании вакуума из газов вокруг инициирования разряда в момент переработки, что не дает участвовать кислороду вне инициирования в процессе горения плазменного разряда. Основными общими стадиями превращений асфальтенов в плазме являются: а) разрушение лабильных углерод-гетероатомных связей (C–O и C–S); б) разрушение более прочных углерод-углеродных и углерод-гетероатомных связей в нафтеноароматических блоках молекул асфальтенов и их перегруппировка и трансформация в) образование других аллотропных модификаций углерода – нанолуковицы, нанотрубки.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение углеродных графитоподобных наноматериалов при переработке отходов на основе асфальтенов / А.Я. Пак, П.В. Поваляев, Е.В. Францина, А.А. Гринько, Ю.Ю. Петрова, В.В. Аркаченкова // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 19.
2. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Кавыев А. Г. и др. Особенности электропроводности и свойств аморфных полупроводников на основе асфальтенов // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2018. – № 3. – С. 6.
3. Petrova Yu.Yu., Frantsina E.V., Grin'ko A.A. et al. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communication. – 2022. – V. 33. – p. 25.
4. Grinko A.A. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions / A. A. Grinko, A. K. Golovko // Pet. Chem. – 2014. – V. 54. – P. 42–47.
5. Douda J. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene / J. Douda, E. Llanos, R. Alvarez, C. L. Franco et al. // J. Analytical and Applied Pyrolysis. – 2004. – 71. (2) – P. 601–612.
6. Ганиева Т.Ф. Высоковязкие нефти, природные битумы и битумоносные породы: учебное пособие / Т.Ф. Ганиева, В.К. Половняк. – Казань: Казанский нац. Исслед. технолог. унив., 2012. – С. 104.
7. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates // New York. – Т. III. – 2004. – P.362.
8. Asemani M., Rabbani A. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples // Geosciences J. – 2015. – P. 1–12.