

**ВОВЛЕЧЕНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ В ПРОЦЕСС
ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

П.В. ПОВАЛЯЕВ^{1,2}, Е.В. ФРАНЦИНА^{1,2}, В.В. ЕГОРОВА², П.Н. ИВЛЕВ¹

¹Томский политехнический университет

²Сургутский государственный университет

E-mail: pvp13@tpu.ru

В последнее время активно развивается добыча высоковязкой нефти и природных битумов, что связано с истощением запасов легкой нефти. Высоковязкая нефть содержит в себе до 16-20 мас. % смол и асфальтенов. Асфальтены (высокомолекулярные соединения), наряду со смолами, составляют значительную часть тяжелой нефти, нефтяных и отходов. Наиболее распространенным методом утилизации данных отходов является метод захоронения асфальтенов на специализированных полигонах, что требует выделения дополнительных земельных участков и повышает вероятность нанесения вреда окружающей среде. Существуют и другие методы утилизации данного типа отходов, такие как сжигание, ультразвуковое облучение, пиролиз и др [1].

Предыдущие исследования авторов данной работы были посвящены разработке технологии переработки асфальтенов с использованием электродугового разряда постоянного тока в атмосфере воздуха. По результатам данного исследования была продемонстрирована возможность переработки асфальтенов при использовании дугового разряда, в результате чего были получены следующие продукты: углеродный материал (УМ) с различной морфологией (углеродные нанолуковицы и нанотрубки) и синтез-газ [2]. Использование синтез-газа возможно при производстве электрической и тепловой энергии, в свою очередь углеродный материал может использоваться для получения новых соединений, например карбидов. Известно множество работ с применением твердых остатков нефти или нефтяного кокса для получения карбидов титана, кремния, бора и др. [3,4].

В настоящей работе представлены результаты исследования по использованию углеродного материала из асфальтенов для получения порошка на основе карбида кремния. Получение карбида кремния реализовано при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока с вертикальным расположением электродов. Ранее авторами данного исследования была продемонстрирована возможность получения карбида хрома Cr_3C_2 при использовании УМ из асфальтенов.

Для газификации использовались асфальтены полученные методом сольвентной деасфальтизации, газификация осуществлялась при использовании горизонтального электродугового реактора постоянного тока. Режимы работы реактора для переработки данного сырья также определены ранее в исследовании [2]. В качестве источника кремния использовался промышленный кремний (чистота 99,9 %), а также золошлаковые отходы (ЗШО) из угля.

Полученный в результате газификации асфальтенов углеродный материал смешивался с промышленным кремнием в атомном соотношении $\text{Si}:\text{C} = 1:1$, при смешивании УМ с золошлаковыми отходами содержание углеродного материала повышалось в два раза, что вызвано повышенным содержанием оксидов в составе порошка. Смешивание исходных смесей осуществлялось на вибрационной мельнице Retsch MM 500 nano в течение 30 минут и частоте работы мельницы 20 Гц. Для гомогенизации смесь порошков помещалась в стальной помольный стакан, куда также помещались стальные помольные тела (шары).

Далее смесь порошков подвергалась нагреву при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока, на рисунке 1 представлена схема данного реактора.



Рисунок 1. Схема устройства реакционной зоны безвакуумного электродугового реактора

Предварительно подготовленная смесь порошков помещалась в полость графитового тигля и закрывалась защитным экраном из графитового войлока, установка защитного экрана обусловлена необходимостью в предотвращении попадания частиц графита, образующихся в результате разрушения графитового электрода, в продукт синтеза. Также установка графитового экрана предотвращает вылет смеси из реакционной зоны что связано с интенсивным горением дугового разряда. После загрузки смеси и подготовки графитового тигля к проведению эксперимента, осуществлялся запуск источника постоянного тока (ИПТ) и посредством шагового двигателя графитовый электрод перемещался до контакта с графитовым экраном. После кратковременного контакта графитового войлока и графитового электрода в системе возникает короткое замыкание, при медленном отведении электрода от экрана происходит инициирование дугового разряда. Поддержание горения дугового разряда происходит путем регулирования разрядного промежутка между электродом и войлоком. По завершении дуговой стадии электрод перемещается в начальное положение. Обработка смеси порошков кремния и углерода осуществлялась при силе тока, установленной на ИПТ, 200 А и времени дуговой стадии 60 с.

После полного остывания тигля до комнатной температуры порошок извлекался из тигля и отжигался в муфельной печи (ЭКПС – 10) для удаления примесей углерода. Время отжига составляло ~ 1 час при температуре 950 °С, затем полученный продукт исследовался методами рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000 s).

По результатам экспериментов получены три образца, которые исследовались методом рентгеновской дифрактометрии (рисунок 2): а) смесь порошка промышленного кремния и УМ полученного из асфальтенов без отжига, б) смесь порошка промышленного кремния и УМ полученного из асфальтенов после отжига, в) смесь золошлаковых отходов из угля и УМ полученного из асфальтенов после отжига. В полученных продуктах идентифицируются высокоинтенсивные фазы кубического карбида кремния SiC (JCPDS № 29-1129). В образцах (а) и (б) также идентифицированы следы исходного кремния Si (JCPDS № 27-1402), что может быть вызвано дефицитом углеродного материала в исходной смеси или малой площадью поверхности УМ (9,5 м²/г), что может снижать реакционную способность шихты.

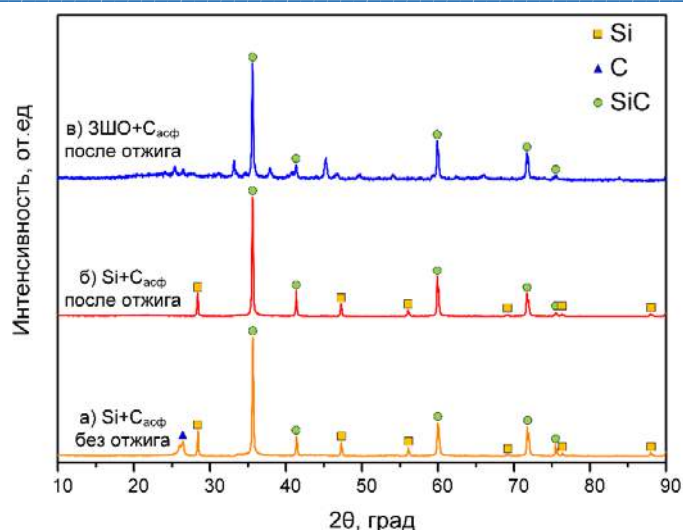


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков на основе карбида кремния

Также в образце (а) идентифицирован максимум графита, что может свидетельствовать как о наличии исходного углеродного материала в составе продукта, так и внесении частиц графита в образец при разрушении графитового электрода. После отжига образца (а) в муфельной печи удалось снизить концентрацию углерода в составе продукта до минимального значения (в пределах точности обнаружения углерода методом рентгеновской дифрактометрии), о чем свидетельствует картина рентгеновской дифракции образца (б).

Помимо максимумов карбида кремния в образце из ЗШО (образец в), в составе данного образца также идентифицируется множество малоинтенсивных максимумов, присутствие таких максимумов может быть вызвано наличием примесей оксидов металлов в составе золошлаковых отходов и углеродного материала. Определение элементного состава в образце (в) осуществлялось при использовании энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе (Vega 3 Tescan). Согласно данным энергодисперсионного анализа в составе продукта обнаружены спектры следующих элементов: Al, Fe, Ca, Ti, Zn, O и др элементов в меньшем количестве.

В результате проведенного исследования продемонстрирована возможность вовлечения вторичного углеродного сырья из асфальтенов и золошлаковых отходов из угля в процесс получения карбида кремния.

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

Список литературы

1. Murungi P.I., Sulaimon A.A. Petroleum sludge treatment and disposal techniques: a review // Environmental Science and Pollution Research. Springer. – 2022. – Vol. 29, № 27. – P. 40358–40372.
2. Petrova Y.Y., Frantsina E. V., Grin'ko A.A., Pak A.Y., Arkachenkova V. V., Povalyaev P. V. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communications. Elsevier. – 2022. – Vol. 33. – P. 104669.
3. Narciso-Romero F.J., Rodríguez-Reinoso F., Díez M.A. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide // Carbon. Elsevier. – 1999. – Vol. 37, № 11. – P. 1771–1778.
4. Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Ehsani N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method // Journal of the European Ceramic Society. Elsevier. – 2004. – Vol. 24, № 10–11. – P. 3227–3234.