ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ В АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

П.В. Поваляев[1], Е.В. Франция[2], В.В. Аркаченкова[3]
[1,2]Томский политехнический университет,
[1,2,3]Сургутский государственный университет
[1]ИШИТР, ОАР, А1-48, [2]ИШПР, ОХИ, научный сотрудник,
[3]ИЕиТН, аспирант кафедры химии

Асфальтены – наиболее тяжелые и высокомолекулярные компоненты сырой нефти, представляющие собой сложную смесь соединений, помимо нефти асфальтены также могут содержаться в углеродосодержащих материалах, например в угле [1, 2]. Скопления и отложения асфальтенов могут вызывать серьезные проблемы при разведке, добыче и химической переработке сырой нефти [1]. Отложения асфальтенов снижают продуктивность скважин (закупорка стволов скважин), а также загрязняют оборудование [3]. Асфальтены как побочный продукт добычи нефти имеет низкую рыночную стоимость, однако, известно о применении асфальтенов в дорожной промышленности, где данное соединение используется в качестве модификатора асфальта для высокомодульных асфальтобетонов [4]. Помимо утилизации асфальтенов, существует классификация их применения в различных отраслях промышленности: полимерная промышленность, синтез наноматериалов, электроника, эмульсии и интерфейсы [1]. Большие масштабы добычи нефти, и соответственно рост производства асфальтенов приводит к необходимости их утилизации. В большинстве случаев асфальтены утилизируются с использованием хвостохранилищ, что нередко вызывает экологические проблемы, в связи с чем возникла необходимость в поиске инновационных способов применения данного продукта или же его утилизации.

В предыдущих работах был исследован продукт плазменной переработки асфальтенов с получением углеродных наноструктур различной морфологии, а также определен оптимальный режим работы электродугового устройства для переработки асфальтенов [5]. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по переработке асфальтенов различного происхождения в плазме дугового разряда в открытой воздушной среде, с получением продуктов синтеза в виде твердой фазы углерода, а также формированием газовой среды, состоящей из метана и водорода.

Плазменная переработка асфальтенов проводилась в безвакуумном электродуговом реакторе постоянного тока горизонтального типа. Максимальное значение тока в данной конфигурации реактора составляет 200 А с напряжением холостого хода 80 В. Графитовый тигель с двумя сквозными отверстиями под электроды использовался для загрузки перерабатываемых асфальтенов. Графитовые электроды, выполняющие роль анода и катода, в реакторе такого типа располагаются горизонтально, электроды закрепляются в токоведущих держателях, к которым подсоединены выходы источника тока. Держатель анода перемещается в зону реакции с использованием ручного привода, после замыкания электродов и образования разрядного промежутка происходит инициация дугового разряда в результате чего происходит высокотемпературная переработка асфальтенов.

Для обработки использовались асфальтены полученные с использованием технологии сольвентной деасфальтизации (SDA), а также асфальтены выделенные из битума кармальского месторождения с использованием SARA-анализа с последующей отмывкой. Асфальтены были измельчены в агатовой ступке до однородного состояния, после чего засыпались в графитовой тигель для дальнейшей переработки (масса загрузки 1 гр.). Воздействию дуговым разрядом асфальтены подвергались в течении 30 секунд, с силой тока на источнике питания 100 А. Режим переработки асфальтенов, как было указано выше, был определен в предыдущей работе [5]. Полученные образцы были проанализированы методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 s, $\lambda = 1{,}54060$ Å, регистрация и

анализ газовой среды в процессе обработки материала проводилась с помощью поточного газоанализатора Бонер Тест-1. На рисунке 1а представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов, на рисунке 1б максимальная концентрация выделения метана и водорода в зависимости от типа перерабатываемого сырья.

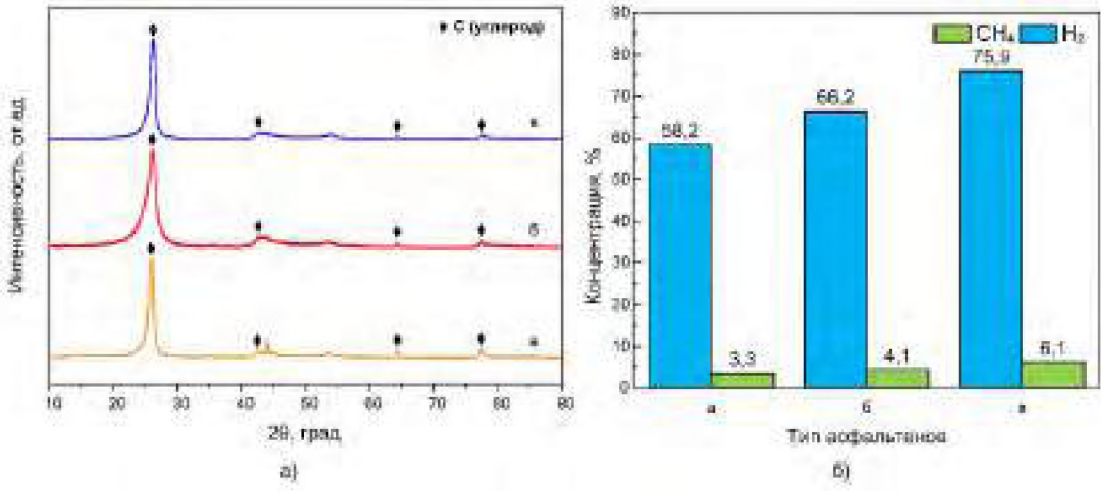

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов
а) рентгенограммы полученных углеродных материалов; б) максимальная концентрация метана и водорода в зависимости от типа исходного сырья

Данные, полученные в ходе экспериментов по переработке асфальтенов выделенных с использованием технологии SDA (б), а также асфальтены выделенные из битума кармальского месторождения с использованием SARA-анализа (в), сопоставлялись с результатами, полученными в процессе плазменного воздействия на асфальтены выделенные из битума природного происхождения (а). По результатам рентгеновской дифрактометрии полученные образцы имеют кристаллическую структуру, характерную для углеродных материалов с явно выраженным максимумом 26° на оси 2θ. Образец (б) имеет меньшую степень кристалличности, что может быть связано с неоднородностью перерабатываемого сырья. При анализе газовой среды, максимальный пик концентрации водорода и метана (75,9 % и 6,1 % соответственно) наблюдается у образца (в).

В результате проведенных экспериментальных исследований по переработке асфальтенов различного происхождения в плазме дугового разряда, была получена твердая фаза продукта. Полученный материал исследовался методом рентгеновской дифракции: продукт имеет характерные для графитоподобной структуры максимумы. При проведении анализа газовой среды подтверждено выделение водорода и метана, с разной концентрацией при различных типах асфальтенов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // Fuel. Elsevier, 2021. Vol. 285. P. 119272.
2. Zhang J., Wei Q., Zhu B., Wang W., Li L., Su Y., Wang P., Yan Y., Li J., Li Z. Asphaltene aggregation and deposition in pipeline: Insight from multiscale simulation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier, 2022. Vol. 649. P. 129394.
3. Salehzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions // Fuel. Elsevier, 2022. Vol. 324. P. 124525.
4. Ghassemirad A., Bala N., Hashemian L., Bayat A. Application of asphaltenes in high modulus asphalt concrete // Construction and Building Materials. Elsevier, 2021. Vol. 290. P. 123200.

5. 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.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, https://rscf.ru/project/22-13-20016/.

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак, доцент ОЭЭ ИШЭ ТПУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

А.С. Горшков[1,2], В.Е. Губин[1], К.Б. Ларионов[1,2]
[1]Томский политехнический университет
[2]Кузбасский государственный технический университет

Согласно данным Рослесхоза [1] в 2019 году на территории всех субъектов Российской федерации было заготовлено около 218 млн. м^3 древесины, причем треть этого объема приходится на Сибирский федеральный округ. При среднем и медианном значениях для отдельных субъектов 2,6 млн. м^3 и 0,6 млн. м^3 соответственно. Данный показатель для Томской области составляет 6,5 млн. м^3.

Благодаря каскадному использованию лесных ресурсов возможно оценить текущую и достижимую эффективность использования каждого конкретного вида продукта и вторсырья. Так, согласно, отчету Food and Agriculture Organization (FAO) [2] при производстве пиломатериалов 45–66 % объема круглого леса переходят в пиломатериал, около трети классифицируется как стружка и плита и примерно 10 % остается в качестве опилок.

Таким образом, оценочная величина ежегодного формирования отходов в форме опилок в нашем субъекте составляет около 1 млн. м^3.

Несмотря на достаточно широкий спектр применения данного материала как в строительстве, так и в химической промышленности, часть этих ценных отходов не находят своего потребителя. Стоит отметить подход, при котором опилки используют в шихте с твердым топливом или в качестве материала для пиролиза.

В данной работе приведена оценка возможности совместного пиролиза опилок сосны и нескольких достаточно распространенных и в недостаточной мере используемых отходов – отработанных шин и полиэтилена. Данное решение обусловлено относительно высокой температурой разложения резины и полиэтилена, добавление опилок позволяет нивелировать теплофизические свойства резины и полиэтилена, и проводить процесс в низкотемпературной области. В тоже время согласно некоторым исследованиям [3, 4] совместный пиролиз биомассы и отработанных шин позволяет увеличить выход жидких органических продуктов пиролиза и увеличить долю полиароматических углеводородов и олефинов в получаемом масле. Кроме того, представлены результаты разложения полиэтилена (ПЭ) как самостоятельно, так и в составах с представленными выше образцами. Авторами работы [5] установлено, что реализация совместного пиролиза биомассы и пластика позволяет увеличить выход неконденсируемых продуктов и улучшает их качество.

В качестве исходных образцов использовались гранулят резины и ПЭ, опилки березы, измельченные до фракции менее 1 мм.

Для определения и качественной оценки синергетического эффекта совместного пиролиза с энергетической точки зрения необходимо иметь представление о процессе разложения исходных образцов и их смесей. Обоснованной является и оценка эффекта по величинам кажущейся энергии активации. Для решения этих задач применяется термический анализ.