

УДК 66.081.63

## МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ БАРОМЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ НЕФТИ СМОЛИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АСФАЛЬТЕНОВ

© 2025 г. А. П. Небесская\*, Ю. В. Шворобей, А. В. Балынин,  
А. Ю. Канатьева, А. А. Юшкин, А. В. Волков

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия*

*\*E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 31.07.2025 г.

После доработки 13.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В работе исследовано влияние модификации ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила (ПАН) различными углеродными частицами на эффективность баромембранного выделения тяжелых соединений, таких как асфальтены и смолы, из нефти и нефтепродуктов. В качестве наполнителя использовали четыре типа частиц: оксид графена (ОГ), наноалмазы (НА), углеродные нанотрубки и пористые углеродные частицы из ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН). Показано, что при фильтрации разбавленных растворов нефти в толуоле (10 и 100 г/л) мембраны, модифицированные НА, ОГ и ИК-ПАН, демонстрировали увеличение проницаемости по сравнению с исходной ПАН-мембраной. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность всех ПАН-мембран составляла более 95%. Газохроматографический анализ подтвердил селективность исследуемых мембран по отношению к углеводородам: пермеат обогащается более легкими фракциями, в то время как тяжелые алканы, смолы и асфальтены преимущественно задерживаются. В ходе исследования было установлено, что модификация ПАН-мембран наноалмазами является наиболее перспективным подходом для выделения тяжелых соединений из нефтяных растворов, поскольку обеспечивает оптимальное сочетание высокой проницаемости, селективности по асфальтенам и устойчивости к загрязнению. Полученные результаты подтверждают потенциал ультрафильтрационных мембран на основе модифицированного ПАН для эффективного концентрирования тяжелых нефтяных остатков из вязких нефтяных сред.

**Ключевые слова:** ультрафильтрационная мембрана, полиакрилонитрил, нефть, тяжелые нефтяные остатки, баромембранное концентрирование, модификация, углеродные частицы, наноалмазы

**DOI:** 10.7868/S3034562625060045

Несмотря на попытки перехода на возобновляемые источники энергии мировое энергоснабжение по-прежнему в значительной степени зависит от ископаемого топлива, которое продолжает доминировать в мировом энергетическом балансе. На ископаемые виды топлива, включая сырую нефть, природный газ и уголь, в настоящее время приходится более 80% мирового потребления первичной энергии [1]. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность традиционно относится к чис-

лу наиболее ресурсоемких и сложных отраслей. Ежедневно в мире нефтеперерабатывающие заводы перерабатывают около 90 млн баррелей сырой нефти. На такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии [2–4]. Уже сейчас мировая нефтеперерабатывающая промышленность вступает в важную эпоху вследствие истощения запасов легкой нефти [5]. Тяжелая нефть, добываемая на поздних этапах разработки месторождений, характеризуется высоким содержанием тяже-

лых фракций — смол и асфальтенов, что приводит к увеличению ее вязкости [6]. Смолисто-асфальтеновая фракция содержит значительное количество азота, серы, тяжелых металлов (V, Fe, Ni и др.), поэтому переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков (вакуумные гудроны, деасфальтизаты и др.) сопряжена со множеством технологических и экологических проблем [6–10]. Одна из таких ключевых технологических проблем — дезактивация катализаторов при переработке тяжелой нефти вследствие отравления активных центров примесями, а также блокировки пор коксом и металлическими отложениями [11–14]. Поэтому для снижения экономических затрат и обеспечения эффективности и устойчивости процессов гидрокрекинга и гидроочистки в нефтепереработке тяжелой нефти и нефтяных остатков необходимы технологии выделения и регенерации катализаторов [1].

В связи с этим актуальные направления исследований в настоящее время — разработка энергоэффективных масштабируемых методов разделения нефти и нефтяных остатков, а также выделения катализаторов нефтехимического синтеза из продуктов реакции. Одним из перспективных подходов является использование отличающихся высокой энергоэффективностью, безопасностью и экологической чистотой баромембранных процессов разделения, очистки и концентрирования жидкостных смесей [15–17]. Процессы микро-, ультра- и нанофильтрации обеспечивают непрерывный режим разделения веществ в сравнительно мягких условиях [4].

Одно из первых, упоминаемых в научной литературе, исследований возможности применения мембранной фильтрации для деасфальтизации и деметаллизации нефти было проведено в 1980-х гг. канадской компанией Mydale. В серии работ была исследована фильтрация нефти при повышенной температуре (60°C) и трансмембранном давлении до 1,5 МПа [9, 18–19]. Было показано, что мембранная фильтрация подходит для удаления соединений азота, серы, металлов и асфальтенов из дизельного топлива, отработанного смазочного масла, сырой нефти, тяжелых масел и битума. Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [20], использование мембранной фильтрации актуально и при переработке легких сортов нефти, как это было показано в работе [21]. Использование мембран с различной величиной молекулярной массы отсечения (Molecular weight

cut-off — MWCO) позволило выделять различные фракции нефти с целью получения сырья высокого качества.

Тем не менее, несмотря на значительный потенциал метода, применение мембранной фильтрации ограничено низкой производительностью мембран и высокой склонностью нефти и тяжелых остатков к загрязнению мембран. Высокая вязкость нефти и темных нефтепродуктов является основным препятствием для применения процессов фильтрации. Следствием высокой вязкости разделяемой среды является крайне низкая проницаемость мембран. Для решения этой проблемы выделяют два подхода. Первый подход основан на фильтрации при повышенных температурах [9, 22, 23]. В этом случае, как правило, используются керамические мембраны, так как благодаря высокой термической и химической стабильности их можно эксплуатировать в тяжелых условиях, включая высокие температуры, необходимые для снижения вязкости разделяемой среды.

Был предложен способ [23] регенерации отработанных масел и удаления асфальтенов из тяжелых нефтяных остатков посредством высокотемпературной ультрафильтрации (УФ) при температуре 100–350°C и давлении 0,1–2 МПа с помощью неорганических мембран, покрытых смесью оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ ). Показано, что в процессе фильтрации вакуумного остатка нефти при температуре 330°C производительность мембраны составила 27,8 л/(ч·м<sup>2</sup>). При этом происходит снижение содержания асфальтенов с 6,3 до 4,14% и содержание ванадия с 128 до 90 ppm. Высокотемпературный режим фильтрации позволяет увеличить производительность мембраны за счет снижения вязкости разделяемой жидкости. Однако обратной стороной данного решения является то, что повышение температуры также способствует снижению растворимости асфальтенов в легких алифатических углеводородах. Это приводит к засорению поверхности мембраны [10, 22] и, как следствие, падению производительности.

Альтернативный подход для увеличения производительности мембранной фильтрации вязких сред заключается в разбавлении разделяемой смеси низкомолекулярными растворителями [18, 21, 24–26]. Этот способ позволяет использовать полимерные мембраны, которые существенно дешевле керамических мембран. Так, компа-

ния Exxon Research & Engineering Company [25] предложила процесс удаления порфириновых и полярных соединений из тяжелой нефти или нефтяных остатков, включающий растворение в легком неполярном органическом растворителе, таком как хлороформ или толуол, с последующей ультрафильтрацией через полимерную мембрану при комнатной температуре. В качестве мембранного материала рекомендовано использовать модифицированную целлюлозу или поливинилиденфторид (ПВДФ), что обеспечивает эффективное удаление асфальтенов, металлоорганических соединений (в частности, ванадия и никеля) и коксообразующих фракций и приводит к получению очищенного пермеата, пригодного для дальнейшей переработки. Метод обеспечивает улучшение качества тяжелой нефти без термического разрушения компонентов и способствует увеличению выхода ценных легких фракций.

Схожий способ изложен в патенте [24], где выделение отработанного катализатора после переработки нефтяных остатков осуществляется с помощью мембранной фильтрации с предварительным разбавлением и последующим отстаиванием. Данный способ позволяет разрушить коллоидную суспензию и снизить вязкость смеси, что значительно улучшает эффективность фильтрации. Сочетание нескольких стадий отстаивания и мембранной фильтрации обеспечивает удаление до 99% нефти из твердого катализатора. При этом, как указано в патенте, разбавление способствует существенному снижению засорения мембран.

В работе [18] показано, что разбавление нефти нефтью позволяет снизить ее вязкость с 968 мПа·с до 10 мПа·с, что делает полученную смесь приемлемой для применения мембранной фильтрации. Однако в работе были использованы полисульфоновые мембраны, что сопряжено с ограничением термобарических условий, при которых может производиться фильтрация; дело в том, что содержащиеся в разделяемой смеси ароматические соединения при повышении температуры свыше 70°C приводят к набуханию мембраны. Данный пример указывает на необходимость тщательного подбора полимерного материала, который бы в условиях проведения процесса не набухал при контакте с разделяемой смесью тяжелой нефти или нефтепродуктов и растворителя.

С этой точки зрения значительный интерес представляет материал полиакрилонитрил (ПАН), который отличается высокой устойчивостью к органическим растворителям, обладает хорошими гидрофильными свойствами, поэтому, как следствие, мембраны на его основе менее подвержены засорению органическими веществами по сравнению с другими материалами, такими как ПВДФ, полисульфон и полиэфирсульфон [27–29]. Данный факт обуславливает высокую перспективность использования ПАН в качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран, предназначенных для разделения нефти и ее производных [30–33].

Так, в работе [30] было изучено селективное баромембранное разделение агрегатов асфальтенов типа «континент» с помощью ПАН-мембран. В качестве разделяемых систем использовали модельные растворы асфальтенов и мазута в толуоле с концентрациями 2 и 10 г/л. Было установлено, что при фильтрации через исследуемые мембраны при относительно низком общем коэффициенте задерживания (35–67%), агломерированные асфальтены задерживались с эффективностью до 90%. Однако в течение первых двух часов фильтрации модельных растворов наблюдалось существенное снижение проницаемости до 65–80% от исходного уровня, что свидетельствовало о засорении мембраны асфальтенами.

Перспективность применения ПАН-мембран для разделения нефтяных систем была продемонстрирована в исследовании [34], где показана их высокая селективность при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле. Установлено, что мембраны с размером пор в диапазоне 21–27 нм обеспечивают практически полное задерживание асфальтенов (до 99,9%), и, кроме того, частично задерживают более легкие компоненты нефти. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале ПАН-мембран для фракционирования нефтяных сред и открывают возможности для детального изучения механизмов задерживания не только крупных асфальтеновых агрегатов, но и более мелких углеводородных соединений, чьи размеры существенно меньше номинального диаметра пор. В то же время засорение мембраны является существенной проблемой при фильтрации нефти через эти мембраны, то есть для эффективного применения ПАН-мембран необходима их модифика-

ция с целью повышения устойчивости к засорению [35].

Одним из важных факторов, оказывающих влияние на засорение мембран, является гидрофильность/гидрофобность поверхности или, применительно к засорению углеводородами, более корректно говорить об олеофобности, хотя данные параметры обычно взаимосвязаны. Мембраны с гидрофобной поверхностью легко адсорбируют органические загрязняющие вещества, тогда как гидрофильные поверхности отталкивают их, предотвращая образование отложений на поверхности мембраны [33].

Существует много методов модификации мембран. Их можно разделить на три основных метода: модификация поверхности мембраны [36–37], химическая модификация [38–39], а также внедрение различных наполнителей [33, 40]. Наиболее популярно для повышения устойчивости к засорению — внедрение наполнителей, что связано с большим разнообразием возможных решений [40–42]. В качестве наполнителей используют широкий спектр материалов — неорганических и углеродсодержащих. К неорганическим материалам относят, в частности, соли серебра [43–44] и меди [45], диоксид титана [46–47], диоксид кремния [48], оксид алюминия [38] и оксиды железа [49]. В последнее время все большую популярность приобретают различные углеродные наноматериалы, такие как оксид графена (ОГ) [50–51], фуллеренол [52–53], углеродные нанотрубки [54–55], активированный углерод [56] и наноалмазы (НА) [40, 57]. Такие материалы обладают развитой удельной поверхностью и высокой химической стабильностью.

Важно отметить, что и наночастицы оксидов металлов и углеродные наночастицы способны ингибировать процесс агрегирования асфальтенов в нефти [58–60]; при этом частицы выступают в качестве адсорбционных центров, связывающих асфальтены. С другой стороны, на поверхности таких частиц могут присутствовать отрицательно заряженные функциональные группы, например карбоксильные, присутствие которых на поверхности и в порах мембраны, наоборот, должно способствовать гидрофилизации ее поверхности и, как следствие, увеличению отталкивания молекул полярных смол и асфальтенов, что должно способствовать снижению их адсорбции на поверхности мембраны и прохождению внутрь пор.

Цель работы — проведение исследований по добавлению в полимерную матрицу из полиакрилонитрила (ПАН) частиц различного типа, геометрии и размера. Все исследуемые частицы (кроме нанотрубок) содержат на поверхности карбоксильные группы, способствующие отталкиванию молекул асфальтенов и тем самым снижению засорения мембран.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы мембраны из коммерческого сополимера поли(акрилонитрила-со-метилакрилата) с молекулярной массой  $M_w = 85\,000$  г/моль и соотношением мономеров 93,6 : 6,4, приобретенный у компании Haihang Industry Co., LTD (Китай). В качестве модифицирующего наполнителя при получении мембран использовали четыре типа частиц: оксид графена (ОГ) [61], наноалмазы детонационного синтеза (НА) [62], углеродные нанотрубки (НТ) [63] и пористый активированный углеродный материал на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН) [64]. Удельная площадь поверхности ОГ составляет  $23\text{ м}^2/\text{г}$ , НТ —  $158\text{ м}^2/\text{г}$ , НА —  $286\text{ м}^2/\text{г}$ , ИК-ПАН —  $2121\text{ м}^2/\text{г}$ . Исследуемые частицы отличаются по размеру и геометрии: НА представляют собой кристаллы размером 4–5 нм, что позволяет рассматривать их как точечные частицы, НТ — линейные структуры с диаметром от 20 до 70 нм, ОГ — двумерные объекты размером около 100 нм, сформированные его монослоем, ИК-ПАН — разветвленные трехмерные объекты сложной геометрии с размерами от 500 до 800 нм.

В рамках данного исследования был приготовлен ряд формовочных растворов с одинаковой концентрацией полимера 20 мас.% в N-метил-2-пирролидоне (НМП). Четыре формовочных раствора содержали помимо полимера 1 мас.% частиц, а пятый раствор — не содержал добавок (табл. 1). Выбор данной концентрации частиц связан с тем, что при большей концентрации в процессе приготовления формовочных растворов происходила их агломерация.

В связи с этим в исследовании использован подход, аналогичный описанному в работах [65–67], где продемонстрирована возможность получения устойчивых 1 мас.%-ных дисперсий однослойных углеродных нанотрубок с использованием ультразвуковой обработки. Показана также возможность диспергирования

**Таблица 1.** Составы формовочных растворов, исследованных в работе

Обозначение	Концентрация ПАН, мас.%	Концентрация углеродных частиц, мас.%				Концентрация НМП, мас.%
		НА	НТ	ОГ	ИК-ПАН	
ПАН	20	—	—	—	—	80
ПАН+НА	20	1	—	—	—	79
ПАН+НТ	20	—	1	—	—	79
ПАН+ОГ	20	—	—	1	—	79
ПАН+ИК-ПАН	20	—	—	—	1	79

детонационных наноалмазов в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и деионизированной воде (в количестве до 1 мас.%) [68]. При этом отмечается, что выбор диспергирующей среды не оказывает существенного влияния.

Для приготовления формовочного раствора углеродные частицы помещали в колбу, после чего добавляли растворитель и перемешивали с использованием магнитной мешалки (IKA C-MAG HS10) в течение 1–2 ч. Далее раствор подвергали обработке в ультразвуковой ванне (35 кГц, мощность 90%, температура 25°C) Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин для эффективного диспергирования частиц. После этого в колбу добавляли ПАН. Полученную смесь перемешивали на верхнеприводной мешалке Heidolph RZR2041 (Германия) со скоростью 50 об/мин в течение 72 ч при комнатной температуре (20–25°C). По истечении этого времени раствор дополнительно подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. В процессе перемешивания приготовленных растворов завершенность процесса растворения полимера оценивали по отсутствию неоднородностей вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield DV III-Ultra (Brookfield Engineering Labs, США), а отсутствие агрегации углеродных частиц контролировали с помощью оптического микроскопа Micromed R-1, оснащенного цифровой камерой (HiROCAM MA88, США). Готовый раствор хранили в герметично закрытой емкости при комнатной температуре и относительной влажности не более 25%.

Мембраны получали методом погружения в осадитель (NIPS), в качестве которого использовали дистиллированную воду. Для этого полимерный раствор наносили на очищенное ацетоном стекло с помощью ракля слоем толщиной

200 мкм. Нанесение осуществляли при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с нанесенным раствором быстро погружали в ванну с дистиллированной водой. После завершения процесса формирования мембраны образцы переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой, где выдерживали в течение 24 ч. Сформированную мембрану по 24 ч последовательно отмывали этанолом и изобутанолом. По окончании обработки изобутанолом избыток жидкости удаляли с поверхности мембраны с помощью фильтровальной бумаги, после чего мембрану оставляли в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20% до полного высыхания. Структуру полученных мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением установки «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США); подробное описание методики приведено в работах [34–35]. Размер пор определяли методом жидкостной порометрии с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Методика определения размера пор мембраны описана в [69].

Для всех составов формовочных растворов были получены не менее трех растворов, из которых в идентичных условиях были получены мембраны. Для всех исследований представленные результаты являются средними значениями, независимо полученными не менее чем для трех мембран в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составляет 87–95%. Порометрию образцов проводили как минимум для трех образцов, вырезанных из каждой полученной мембраны, что в сумме дает не менее девяти измерений для одного состава формовочного раствора.

Фильтрационные исследования мембраны проводили в тупиковом режиме фильтрации. Ак-

тивная площадь мембраны составляла 16,6 см<sup>2</sup>, объем жидкости, заливаемой в ячейку, составлял 900 мл. Для снижения эффекта концентрационной поляризации в процессе фильтрации разделяемых смесей осуществляли постоянное перемешивание со скоростью 600 об/мин. В работе измеряли проницаемость по чистым растворителям — воде и толуолу, а также по растворам нефти в толуоле (1, 10 и 100 г/л), использовали нефть Олимпийского месторождения Оренбургской области, которая, по данным Росгеолфонда [70] содержит 7,3% смол и 4,35% асфальтенов. Дополнительно проводили фильтрацию модельной смеси парафинов в толуоле. Для получения данной смеси использовали лабораторный парафин (ч., АО РЕАХИМ, Россия), который представлял собой смесь парафинов C<sub>17</sub>—C<sub>33</sub>. Парафин растворяли в толуоле с концентрацией 100 г/л.

Трансмембранное давление поддерживали на уровне 3 атм для фильтрации чистых растворителей и растворов парафинов и на уровне 15 атм при разделении растворов нефти в толуоле. Фильтрацию растворителей проводили до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. В случае фильтрации модельных растворов парафинов отфильтровывали фиксированный объем пермеата 100 мл. Фильтрацию растворов нефти в толуоле завершали при достижении степени отбора пермеата 30–35 мас.% от исходного раствора.

Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta p}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса пермеата, прошедшего через мембрану площадью  $S$  в течение времени  $\Delta t$ , а  $\Delta p$  — трансмембранное давление. Для определения проницаемости каждой мембраны брали пять последних значений, измеренных после достижения постоянных значений потока. Для исследования задерживающей способности мембран в ходе каждого фильтрационного эксперимента отбирали не менее трех образцов пермеата для последующего анализа.

Оценку задерживающей способности мембран проводили спектрофотометрически. Оптическую плотность ( $A$ ) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (PromEcoLab, Китай). В качестве раствора сравнения использовали толуол. Для определения концентрации

высокомолекулярных компонентов (асфальтенов и смол) использовали метод, подробно описанный в статье [71]. Задерживающую способность мембраны ( $R$ ) по тяжелым компонентам нефти (смолам и асфальтенам) определяли, исходя из оптической плотности жидкости в ячейке ( $A_p$ ) и пермеате ( $A_f$ ) [30, 72]:

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f}\right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для расчета задерживающей способности мембран использовали значения оптической плотности растворов до и после мембраны на длине волны 365 нм — в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 490 нм — в случае исходной концентрации нефти 10 г/л и 900 нм — для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л.

Для оценки состава фракций нефти в пермеате, ретентате и исходной смеси был использован метод газовой хроматографии (ГХ); методика анализа детально описана в работе [71]. Для проведения ГХ-анализа растворов парафинов использовали газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке (полидиметилсилоксан HP-5MS, 15 м × 0,250 мм × 1,00 мкм, Agilent). Режим работы: температура термостата колонок 50°C (1 мин), нагрев со скоростью 15°C/мин до 300°C, далее изотерма, температура инжектора 250°C, температура детектора 300°C. Для обработки полученных хроматограмм использовали ПО «Хромос» (Россия).

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры [30, 34, 72–74]: коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio — TFR), коэффициент обратимого загрязнения (Reversible fouling ratio — RFR), коэффициент необратимого загрязнения (Irreversible fouling ratio — IFR) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio — FRR). Параметры засорения рассчитывали следующим образом:

$$\text{TFR} = \left(\frac{J_1 - J_s}{J_1}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$\text{RFR} = \left(\frac{J_2 - J_s}{J_1}\right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$\text{IFR} = \left( \frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$\text{FRR} = \frac{J_2}{J_1} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где  $J_1$  — исходный поток чистого растворителя (толуола);  $J_s$  — поток фильтруемого раствора;  $J_2$  — поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации растворов нефти мембрану.

Степень очистки ( $\eta_c$ ) мембран рассчитывали с помощью следующего выражения [68]:

$$\eta_c = \frac{(J_2 - J_s)}{(J_1 - J_s)} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для изучения морфологии поверхности пленок в микро- и нанометровых масштабах использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе Smart SPM (Франция) в полуконтактном режиме. Применяли кремниевые кантилеверы NSG30 «Гольден» (Швейцария) с радиусами кривизны конца зонда (данные производителя) 5–10 нм (для получения статистических параметров). Peak-to-peak амплитуда колебаний кантилевера вдали от поверхности образца составляла 20–25 нм. Перед исследованиями из пленок вырезали фрагменты и крепили на держателях образцов микроскопа с помощью двустороннего скотча. Предварительно осуществляли оптическую визуализацию пленок на оптическом микроскопе АСМ. АСМ-исследования производили на всех пяти образцах как минимум в трех разных точках поверхности. Размеры сканирований составляли от 0,20 мкм<sup>2</sup> до 5 мкм<sup>2</sup>. Визуализация и обработка полученных АСМ-изображений осуществляли с помощью программы обработки данных АСМ Gwyddion (Czech Metrology Institute).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были исследованы ПАН-мембраны с добавлением 1 мас.% различных углеродных частиц. Были получены СЭМ-изображения поперечного скола мембран (рис. 1). Все мембраны обладали асимметричной пористой структурой с тонким, плотным верхним слоем и структурой с большим количеством вытянутых пальцевидных макропустот. Такая структура хоть и отличается несколько меньшей прочностью

по сравнению с губчатой структурой, однако обеспечивает более высокую проницаемость.

Несмотря на идентичность условий формирования (время экспозиции, температура и состав осадителя) и концентрации полимера в растворе, общая толщина полученных мембран варьируется от 83 до 114 мкм, а толщина скин-слоя изменяется в диапазоне от 3,8 до 11,4 мкм (табл. 2). Более толстый поверхностный слой, с одной стороны, снижает вероятность образования дефектов, а с другой — приводит к более низкой проницаемости.

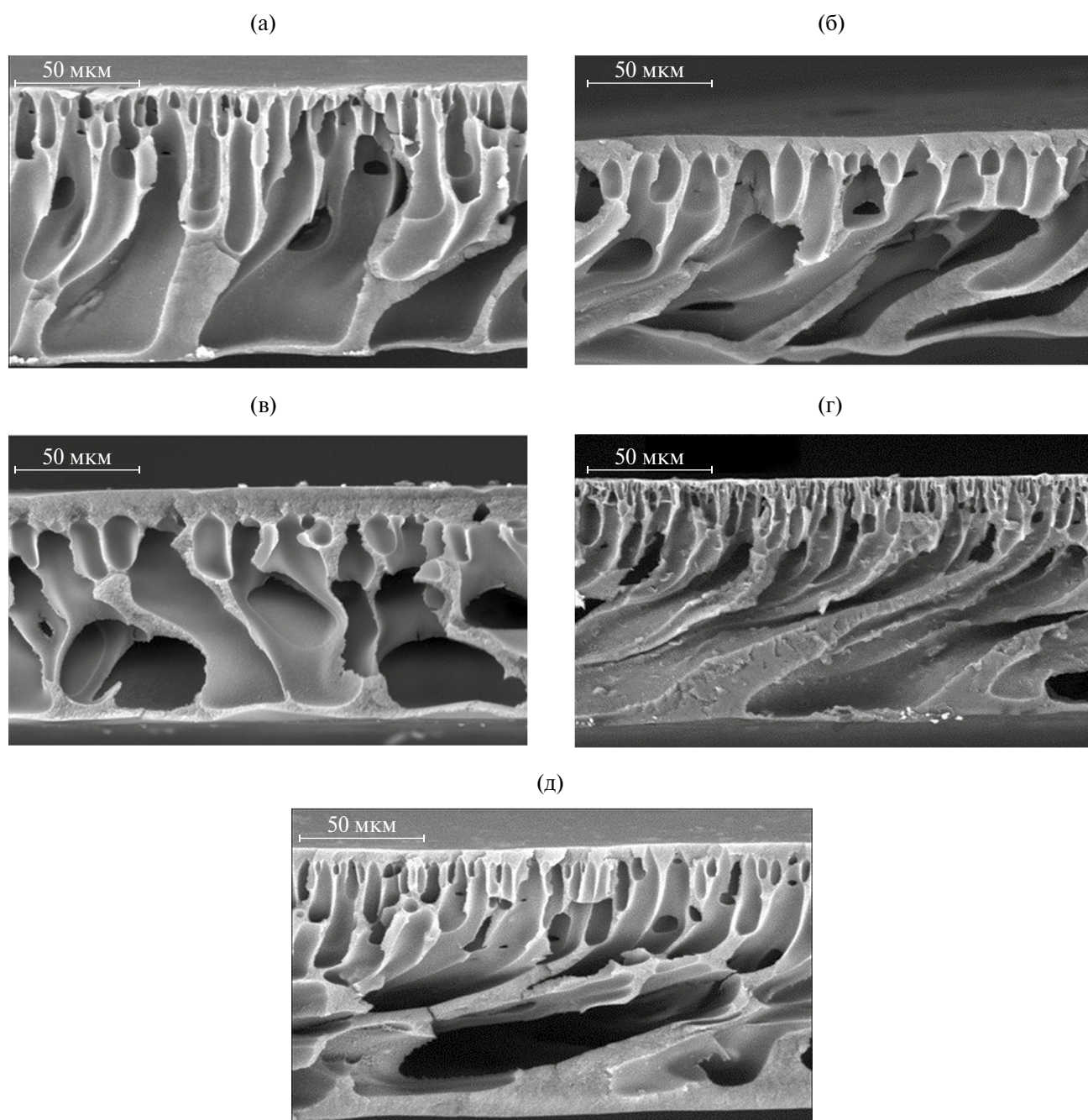
Проведено исследование морфологических особенностей поверхности ПАН-мембран методом АСМ (рис. 2). На изображениях хорошо видно, что микроструктуры мембран ПАН, ПАН+ОГ, ПАН+ИК-ПАН визуально похожи, в то время как для ПАН+НА- и ПАН+НТ-поверхность заметно отличается. Морфология поверхности мембраны ПАН+НА имеет заметно более выраженный рельеф. Отличия могут быть связаны с особенностями геометрии частиц и их распределением между поверхностью и объемом мембраны.

Измерения размера пор полученных мембран показали, что средний размер пор (MFP) снижался при добавлении углеродных частиц с 17,5 до 11,4–15,5 нм (табл. 3). По всей видимости присутствие наполнителя влияет на формирование полимерной матрицы во время фазового распада за счет появления гетерогенных центров нуклеации, ускоряя локальное разделение фаз между полимером и нерастворителем. С другой стороны, величина наибольшей поры ( $d_{\max}$ ) при добавлении частиц увеличивалась на 26–37% (табл. 3), при этом максимальное увеличение величины  $d_{\max}$  достигается при добавлении НТ и ИК-ПАН, что, вероятно, связано с большим размером этих

**Таблица 2.** Состав формовочных растворов и параметры структуры полученных ПАН-мембран

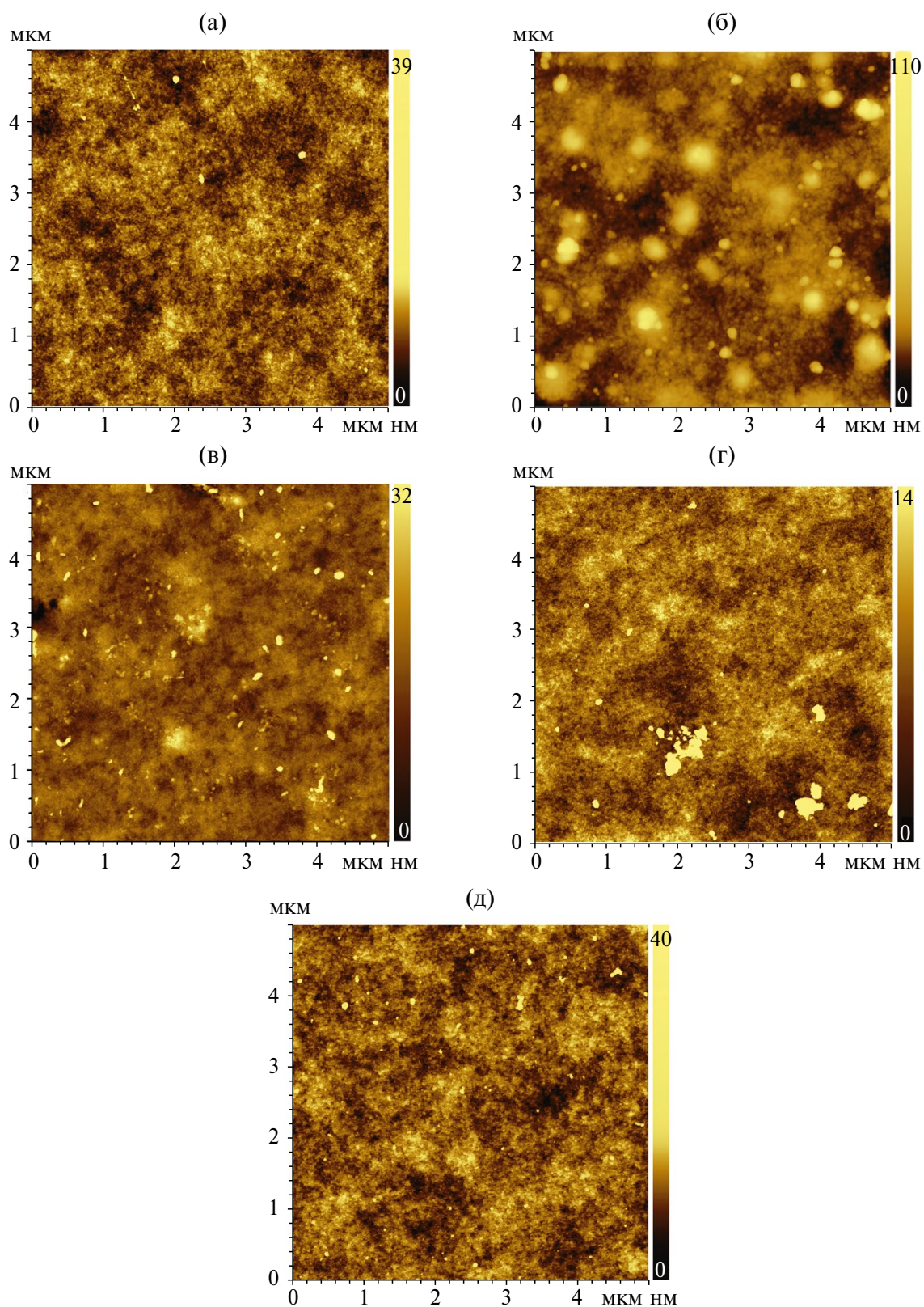
Обозначение	Общая толщина мембран, мкм	Толщина скин-слоя, мкм
ПАН	113±2	3,8±0,8
ПАН+НА	83±3	6,9±1,7
ПАН+НТ	94,4±1,6	11,4±2,2
ПАН+ОГ	97,7±1,3	3,1±0,5
ПАН+ИК-ПАН	114,4±1,1	5,4±1,3





**Рис. 1.** СЭМ-изображения бокового скола исследуемых мембран: (а) — ПАН; (б) — ПАН+НА; (в) — ПАН+НТ; (г) — ПАН+ОГ; (д) — ПАН+ИК-ПАН.





**Рис. 2.** Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ-изображения) поверхности мембран размером 5 мкм × 5 мкм: (а) — ПАН; (б) — ПАН+НА; (в) — ПАН+НТ; (г) — ПАН+ОГ; (д) — ПАН+ИК-ПАН.

**Таблица 3.** Изменение размера пор и фильтрационных характеристик ПАН-мембран, модифицированных различными типами углеродных частиц

Мембрана	Диаметр пор, нм		Проницаемость, кг/(м <sup>2</sup> ·ч·атм)	
	MFP	$d_{\max}$	вода	толуол
ПАН	17,5±1,1	86±4	157±7	54±3
ПАН+НА	15,2±0,4	108±3	71±4	19,8±1,2
ПАН+НТ	15,5±0,3	118±5	70±5	13,6±0,9
ПАН+ОГ	14,8±0,4	116±3	96±6	16,7±1,2
ПАН+ИК-ПАН	11,4±0,6	118±5	102±8	22,1±1,3

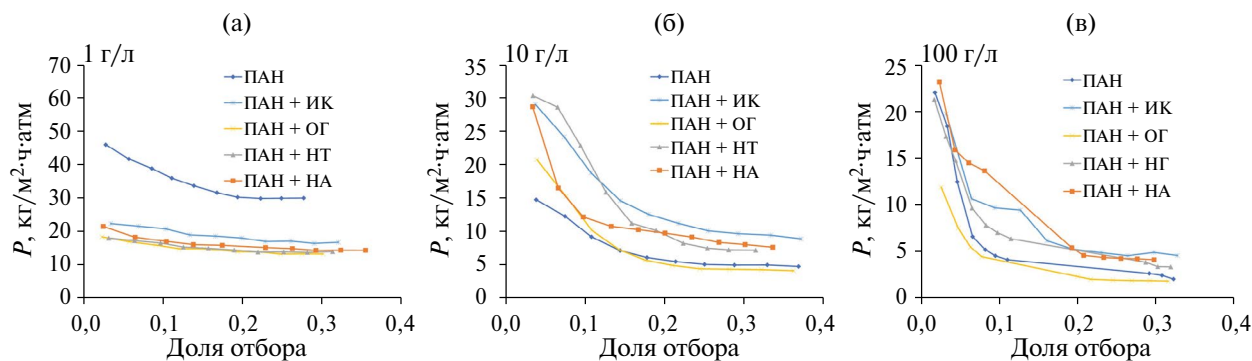
частиц. Результаты порометрии показали отсутствие в мембранах значительных дефектов, а доля потока, проходящего через самые большие поры, была пренебрежимо мала, что важно для достижения высокой селективности.

Для полученных мембран были определены также проницаемости по воде и толуолу (табл. 3). Добавление углеродных частиц приводит к снижению проницаемости мембран на 35–55%

по воде и на 59–63% по толуолу с немодифицированной мембраной. Уменьшение проницаемости является следствием уменьшения размера пор. В то же время в случае добавления НА и НТ проницаемость снижалась сильнее, чем в случае более крупных частиц ИК-ПАН, хотя у последних размер пор был ниже. Данный эффект демонстрирует влияние диаметра наибольшей поры на фильтрационные характеристики полученных мембран.

Разделительную способность мембран оценивали при фильтрации модельных растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 1, 10 и 100 г/л (рис. 3).

При увеличении концентрации нефти в растворе наблюдалось снижение проницаемости в начальный момент времени, при фильтрации раствора 10 г/л проницаемость уменьшалась на 67–80% по мере выхода на стационарный режим, а при концентрации 100 г/л — на 77–88%. При этом происходит повышение задерживающей способности исследуемых мембран по асфальтенам (табл. 4), что, вероятно, связано с ростом размеров ассоциатов асфальтенов при их

**Рис. 3.** Изменение проницаемости исследуемых мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле от доли отбора с содержанием нефти: (а) — 1 г/л; (б) — 10 г/л; (в) — 100 г/л.**Таблица 4.** Сравнение проницаемости и задерживающей способности исследуемых мембран при фильтрации растворов нефти различной концентрации

Мембрана	Проницаемость, кг/(м <sup>2</sup> ·ч·атм)			Задерживание асфальтенов и смол, %		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	1 г/л	10 г/л	100 г/л
ПАН	30,0±1,5	4,9±0,3	2,5±0,2	31,3±1,7	66,3±3,9	99,4±0,5
ПАН+НА	16,9±0,9	9,9±0,6	4,9±0,4	42,1±2,4	84,3±3,7	99,9±0,3
ПАН+НТ	13,5±0,7	4,3±0,3	2,0±0,2	35,6±2,2	82,5±2,8	97,9±0,2
ПАН+ОГ	14,0±0,9	7,3±0,4	3,6±0,2	38,1±2,3	76,4±1,5	97,6±0,7
ПАН+ИК-ПАН	14,5±1,1	8,6±0,5	4,3±0,3	44,5±2,7	89,7±5,1	95,7±0,9

более высокой концентрации в растворе. При фильтрации раствора с концентрацией 1 г/л модифицированные мембраны не показывали значительного снижения проницаемости на протяжении всего периода фильтрации и демонстрировали низкие значения величины задерживания асфальтенов, что указывает на то, что при таких степенях разбавления свойства жидкости близки к толуолу, а содержащиеся в нефти асфальтены находятся в неассоциированном виде, благодаря чему могут свободно проходить через мембрану. Полученные результаты согласуются с данными предыдущих исследований, в которых также отмечалась тенденция увеличения задерживающей способности мембран с ростом содержания асфальтенов в исходной смеси [34, 71, 73].

Согласно данным табл. 3, в случае фильтрации раствора нефти 1 г/л добавление частиц снижает проницаемость мембраны с 30,0 до 13,5–16,9 кг/(м<sup>2</sup>·ч·бар) соответственно, что коррелирует с изменением проницаемостей по воде и толуолу (табл. 3). Однако при фильтрации более концентрированных растворов проницаемость модифицированных мембран увеличивается по сравнению с исходной ПАН-мембраной: с 4,9 до 7,3–9,9 кг/(м<sup>2</sup>·ч·бар) для раствора 10 г/л и с 2,5 до 3,6–4,9 кг/(м<sup>2</sup>·ч·бар) для раствора 100 г/л. При этом в процессе фильтрации растворов нефти было установлено, что добавление углеродных компонентов приводит к увеличению задерживающей способности мембран с 31,3% до 35,6–44,5% для раствора 1 г/л и с 66,3% до 76,4–89,7% для раствора 10 г/л. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность мембран составляла более 95%, что указывает на высокую эффективность применения исследуемых ПАН-мембран для баромембранного выделения асфальтенов и смол из нефти и нефтяных остатков.

Наибольшей проницаемостью обладала мембрана, модифицированная наноалмазами, в то время как самые низкие проницаемости демонстрировала мембрана, содержащая нанотрубки. Это связано с тем, что модификация ПАН-мембран наноалмазами, оксидом графена и ИК-пиролизированным ПАН повышает гидрофильность их поверхности, что снижает адгезию асфальтенов и других полярных компонентов нефти как на поверхности мембраны, так и внутри пор. В результате уменьшается скорость загрязнения, что компенсирует первоначальное

снижение проницаемости, вызванное изменением морфологии мембраны. В то же время введение углеродных нанотрубок, обладающих выраженной гидрофобностью, увеличивает склонность мембраны к адсорбции асфальтенов и смол, что ускоряет закупорку пор и приводит к более интенсивному снижению проницаемости по сравнению с исходной мембраной.

Для определения углеводородного состава фильтруемой нефти и изменения состава в результате фильтрации использовали газохроматографический метод в сочетании с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). ГХ-ПИД — важный качественный метод, часто используемый в качестве первоначального инструмента скрининга для идентификации различных типов нефти и оценки степени выветривания.

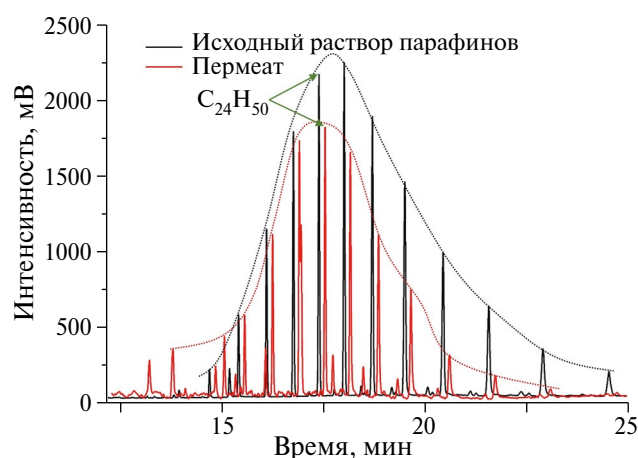
Таблица 5 содержит данные по соотношению площадей пиков пристан и фитан к площадям соответствующих им линейных алканов, а также отношению исследуемых изопреноидов. Показано, что значения данных параметров в ретентате и пермеате после мембранного разделения остаются неизменными в пределах погрешности, как и в работе [71]. Это исключает искажение состава легкой фракции, подтверждает эффективность мембран в удалении асфальтенов и смол и способствует их долговременной стабильной работе.

Для оценки возможности реализации баромембранного разделения на исследуемых мембранах было проведено разделение модельной смеси, представляющей собой раствор парафинов C<sub>17</sub>–C<sub>33</sub> в толуоле. Для этого через исследуемые мембраны проводили фильтрацию модельного раствора парафинов.

Исходный раствор парафинов в толуоле и пробы, отобранные в различные моменты времени в ходе получения пермеата, были проанализированы с использованием метода газовой хроматографии с оценкой количества целевых компонентов методом добавки тетрадекана в качестве стандарта. На рис. 4 показан пример хроматограммы раствора до и после фильтрации через модифицированную мембрану ПАН+ОГ. Видно, что в результате баромембранного разделения происходит смещение молекулярно-массового распределения (ММР) через мембрану ПАН+ОГ в сторону более легких углеводородов.

**Таблица 5.** Соотношения площадей пиков изопреноидов и линейных алканов в растворе нефти 100 г/л, пермеате и ретентате

Мембрана	Образец	$S(\text{Pr})/S(\text{C}_{17}\text{H}_{36})$	$S(\text{Ph})/S(\text{C}_{18}\text{H}_{38})$	$S(\text{Pr})/S(\text{Ph})$
ПАН	Исходный раствор	$0,42 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,2$
	Пермеат	$0,49 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,02$
	Ретентат	$0,49 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,3$
ПАН+НА	Исходный раствор	$0,40 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,07$
	Пермеат	$0,43 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,06$
	Ретентат	$0,41 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,1$	$0,61 \pm 0,03$
ПАН+НТ	Исходный раствор	$0,49 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,06$
	Пермеат	$0,50 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$
	Ретентат	$0,52 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,05$
ПАН+ОГ	Исходный раствор	$0,47 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$
	Пермеат	$0,48 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,01$
	Ретентат	$0,48 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,1$
ПАН+ИК-ПАН	Исходный раствор	$0,41 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
	Пермеат	$0,40 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,05$
	Ретентат	$0,44 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$

**Рис. 4.** Пример хроматограммы исходного раствора парафинов и пермеата, полученного при фильтрации через модифицированную мембрану ПАН+ОГ.

На основании полученных хроматограмм были рассчитаны концентрации парафинов в растворе до и после баромембранного разделения. Для каждого из индивидуальных парафинов в смеси был рассчитан коэффициент обогащения, представляющий собой отношение концентрации компонента в исходном растворе к концентрации его в пермеате; значения приведены на примере фильтрации модельного раствора

парафинов через модифицированную мембрану ПАН+ОГ и показаны в табл. 6.

В ходе газохроматографического анализа было установлено, что при фильтрации раствора парафинов  $\text{C}_{17}$ – $\text{C}_{33}$  в толуоле через мембраны наблюдается смещение ММР-смеси в сторону более легких углеводородов. Для  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$  коэффициенты обогащения превышают 1, тогда как для более тяжелых алканов ( $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  и выше) коэффициенты снижаются ниже 1, что указывает на их преимущественную задержку мембраной. Обогащение пермеата легкими углеводородами и высокое задерживание тяжелых компонентов свидетельствуют о возможности баромембранного фракционирования легкой фракции нефти в пермеате и концентрирования тяжелой фракции, в том числе смол и асфальтенов, в ретентате с помощью ультрафильтрационных ПАН-мембран. Оценка изменения состава смеси при фильтрации через другие исследуемые мембраны также подтвердила данное утверждение.

С целью оценки воздействия модификации ПАН-мембран углеродными частицами на их склонность к засорению были рассчитаны параметры засорения, значения которых представлены в табл. 7.

**Таблица 6.** Оценка изменения состава смеси по парафинам после фильтрации через мембрану ПАН+ОГ

Углеводород	Концентрация в исходном растворе, мг/г	Концентрация в пермеате, мг/г	Коэффициент обогащения
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,044±0,006	0,13±0,01	3,02±0,06
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,048±0,05	0,119±0,004	2,47±0,02
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,19±0,04	0,286±0,006	1,50±0,05
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,64±0,09	0,95±0,02	1,49±0,03
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	1,8±0,3	2,46±0,07	1,34±0,04
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	3,7±0,6	5,08±0,05	1,36±0,03
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	6,1±1,0	8,1±0,3	1,32±0,03
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	7±1	9,6±0,5	1,32±0,03
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	8±1	9±2	1,13±0,05
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	8±1	8±2	1,01±0,08
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	7±1	6±2	0,8±0,2
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	4,5±0,6	3±2	0,6±0,2
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	3,2±0,4	1,7±0,8	0,6±0,1
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	1,8±0,2	1,0±0,2	0,55±0,04
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0,93±0,12	0,8±0,7	0,8±0,7
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	0,50±0,12	0,6±0,7	1±2
C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	0,22±0,06	0,3±0,4	1±3

**Таблица 7.** Параметры засорения исследуемых ПАН-мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле

Параметры засорения	Раствор	ПАН	ПАН+НА	ПАН+НТ	ПАН+ОГ	ПАН+ИК-ПАН
TFR	1 г/л	46±2	18,9±0,6	8,6±0,5	21,4±0,7	38,3±1,8
	10 г/л	91±3	53±5	55±3	59±2	63±2
	100 г/л	96±5	76±4	87±4	80±4	82±3
RFR	1 г/л	44±2	17,2±0,5	2,7±0,1	9,5±0,4	18,7±1,3
	10 г/л	87±2	49±3	46,3±1,3	15,0±0,9	11,9±0,5
	100 г/л	79±4	66±3	29,2±1,6	11,3±0,5	6,5±0,3
IFR	1 г/л	2,0±0,1	1,7±0,2	5,9±0,4	11,5±0,6	19,6±0,8
	10 г/л	3,9±0,2	4,0±0,3	8,7±0,5	44±2	51±3
	100 г/л	16,5±0,7	10,7±0,3	58±3	68±3	75±2
FRR	1 г/л	98±6	98±7	94±4	88±5	80±3
	10 г/л	96±5	96±3	91±5	56±3	49±2
	100 г/л	84±5	89±5	43±2	31,6±1,2	24,8±0,8



Как видно из табл. 3 и 6, поток пермеата снижался с увеличением концентрации нефти для всех мембран, что подтверждается ростом параметра общего засорения (TFR) при концентрировании раствора. При этом у модифицированных мембран общее засорение для каждого фильтруемого раствора ниже, чем у исходной ПАН-мембраны. Более того, модификация ПАН-мембран наноалмазами обеспечивает наилучшую устойчивость к загрязнению при фильтрации концентрированных растворов нефти в толуоле. При концентрации нефти 100 г/л мембрана ПАН+НА демонстрирует наименьшее необратимое засорение ( $IFR = 10,7\%$ ) и наибольшую степень восстановления потока ( $FRR = 89\%$ ), превосходя как исходную ПАН-мембрану, так и другие модифицированные аналоги. В то же время модификация оксидом графена и ИК-ПАН приводит к резкому росту необратимого загрязнения и снижению  $FRR$  до 25–32% при фильтрации раствора 100 г/л, что указывает на высокую склонность к необратимой закупорке пор внутри мембран. Мембрана с нанотрубками показывает промежуточные характеристики при средних концентрациях, однако при 100 г/л ее  $FRR$  падает до 43% из-за значительного увеличения  $IFR$ .

Таким образом добавление углеродных частиц в ПАН-мембраны в 1,5–2 раза увеличивает проницаемость мембран при разделении растворов нефти. Кроме того, при добавлении наноалмазов происходит существенное снижение как общего засорения, так и необратимого засорения, что свидетельствует о том, что данный тип частиц позволяет снизить адсорбцию асфальтенов к поверхности мембраны.

Была исследована степень очистки ( $\eta_c$ ) мембран прямой промывкой толуолом (рис. 5). Мембраны ПАН и ПАН+НА показали эффективность прямой промывки после фильтрации растворов нефти в толуоле, равные 82–96% и 86–91% соответственно. Это указывает на меньшую адсорбцию нефтяных загрязнений на поверхности мембраны и внутри пор.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что наиболее перспективной углеродной добавкой для модификации ПАН-мембран являются наноалмазы. Мембрана ПАН+НА продемонстрировала не только повышенную проницаемость при фильтрации растворов нефти в толуоле с концентрациями 10 и 100 г/л,

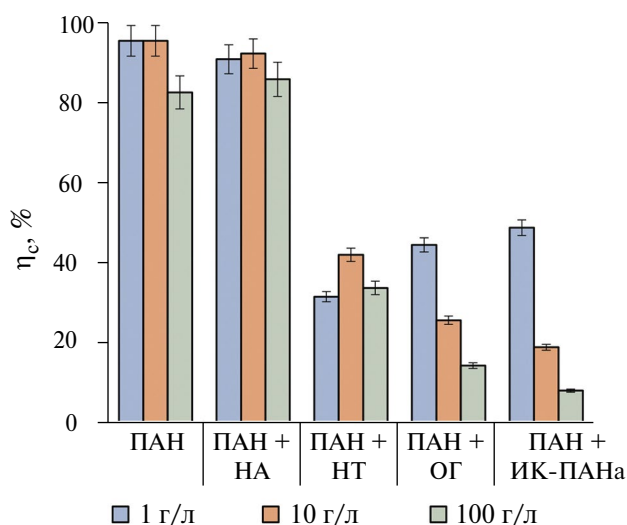


Рис. 5. Степень очистки исследуемых мембран при фильтрации растворов 1, 10 и 100 г/л нефти в толуоле.

но и наилучшую устойчивость к загрязнению тяжелыми компонентами нефти, что делает наноалмазы наиболее эффективным модификатором ПАН-мембран для баромембранного концентрирования тяжелых нефтяных остатков из нефти и нефтепродуктов.

Таким образом, в данной работе проведена оценка эффективности модификации ультрафильтрационных ПАН-мембран различными углеродными частицами (наноалмазами, углеродными нанотрубками, оксидом графена и активированным углем) для их применения в процессе баромембранного выделения тяжелых соединений, таких как асфальтены и смолы, из нефти и нефтепродуктов. Показано, что модификация мембран приводит к изменению морфологии их поверхности, толщины скин-слоя и размера пор, что напрямую влияет на разделительные свойства и устойчивость к засорению. Фильтрация разбавленных нефтяных растворов (10 и 100 г/л) показала, что модификация ПАН-мембран наноалмазами, оксидом графена и ИК-ПАН способствует повышению их проницаемости относительно исходной ПАН-мембраны, что обусловлено снижением адгезии асфальтенов и других полярных компонентов как на поверхности, так и в порах мембраны. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность исходной и модифицированных ПАН-мембран составляла более 95%, что указывает на высокий потенциал для исследуемых ультрафильтрационных мембран для выделения

тяжелых нефтяных остатков из нефти и нефтепродуктов. Наиболее оптимальный эффект модификации наблюдался для мембраны, полученной с добавлением наноалмазов, которая продемонстрировала наилучшую устойчивость к необратимому загрязнению и высокую степень восстановления потока ( $FRR = 89\%$  при  $100 \text{ г/л}$ ). Для оценки возможности реализации баромембранного фракционирования на исследуемых мембранах было проведено разделение модельной смеси парафинов  $C_{17}$ – $C_{33}$  в толуоле и определены концентрации каждого углеводорода в исходном растворе и пермеате по данным газохроматографического анализа. Оценка концентраций алканов до и после ультрафильтрации через ПАН-мембраны подтвердила селективность исследуемых мембран по отношению к углеводородам: пермеат обогащается более легкими фракциями ( $C_{17}$ – $C_{25}$ ), в то время как тяжелые алканы, смолы и асфальтены преимущественно задерживаются. Отсутствие значимых изменений в соотношениях биомаркеров нефти (пристан и фитан) к соответствующим им *n*-алканам в ретентате и пермеате указывает на то, что поверхность мембран не подвергается модификации тяжелыми компонентами нефти, что подтверждает перспективность данных мембран для селективного удаления асфальтенов при сохранении ценной фракции.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИНХС РАН.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы углеродных частиц сотрудникам следующих организаций: М.Н. Ефимову и Д.Г. Муратову (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН), Ю.С. Ерёмину (Национальный исследовательский ядерный университета «МИФИ») и С.А. Баскакову (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Небесская Александра Павловна*, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

*Шворобей Юлия Вадимовна*, ст. лаб., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

*Балынин Алексей Викторович*, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4764-8643>

*Канатьева Анастасия Юрьевна*, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1633-0197>

*Юшкин Алексей Александрович*, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

*Волков Алексей Владимирович*, д.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pham P.T.H., Pham C.Q., Dam T.-T., Nguyen Q.-A., Nguyen T.M.* A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydro-processing // *Fuel Process. Technol.* 2025. V. 267. ID 108170. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2024.108170>
2. *Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B.* A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining // *Fuel*. 2015. V. 157. P. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>
3. *Sholl D.S., Lively R.P.* Seven chemical separations to change the world // *Nature*. 2016. V. 532. № 7600. P. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>
4. *Небесская А.П., Балынин А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Волков В.В.* Ультрафильтрационное разделение нефти и отработанных масел // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14. № 5. С. 422–430. <https://doi.org/10.31857/S2218117224050073>  
[*Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Yushkin A.A., Markelov A.V., Volkov V.V.* Ultrafiltration separation of crude oil and waste oil // *Membr. Membr. Technol.* 2024. V. 6. P. 350–356. <https://doi.org/10.1134/S2517751624600821>]



5. *Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S.* Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.067>
6. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. № 10. ID 993. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
7. *Ali S.I., Lalji S.M., Haneef J., Ahsan U., Tariq S.M., Tirmizi S.T., Shamim R.* Critical analysis of different techniques used to screen asphaltene stability in crude oils // *Fuel*. 2021. V. 299. ID 120874. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120874>
8. *Hassanzadeh M., Abdouss M.* A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods // *J. Pet. Sci. Eng.* 2022. V. 208. Pt. D. 109611. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109611>
9. *Ramirez-Corredores M.M.* Asphaltenes. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. In: *The Science and Technology of Unconventional Oils*. Academic Press, 2017. P. 41–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801225-3.00002-4>
10. *Mohammed I., Mahmoud M., Al Shehri D., El-Husseiny A., Alade O.* Asphaltene precipitation and deposition: A critical review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 197. ID 107956. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>
11. *Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J.* Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 10. P. 6306–6316. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01451>
12. *Ancheyta J., Betancourt G., Centeno G., Marroquín G., Alonso F., Garciafigueroa E.* Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions // *Energy Fuels*. 2002. V. 16. № 6. P. 1438–1443. <https://doi.org/10.1021/ef020045g>
13. *Furimsky E., Massoth F.E.* Deactivation of hydroprocessing catalysts // *Catal. Today*. 1999. V. 52. № 4. P. 381–495. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
14. *Maity S.K., Blanco E., Ancheyta J., Alonso F., Fukuyama H.* Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.017>
15. *Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsufov E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I.* Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions // *Ceramics International*. 2024. V. 50. № 24. Pt. A. P. 52890–52903. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>
16. *Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P.* Regeneration of Waste motor oils using membranes (A Review) // *Petrol. Chemistry*. 2025. V. 65. № 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>
17. *Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S.* Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face // *Process Safety and Environmental Protection*. 2023. V. 177. P. 118–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>
18. *Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J.* Use of membranes for oil upgrading // *Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf.* 1985. V. 1. ID 241.
19. *Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D.* Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids // *Patent US № 4814088A*. Оpubл. 21.03.1989.
20. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S.* Role of Solvent deasphalting in the modern oil refining practice and trends in the process development // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 12. P. 1634–1648. <https://doi.org/10.1134/S1070427219120036>
21. *Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P.* Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // *Science*. 2022. V. 376. № 6597. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>
22. *Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J.* An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes // *Fuel*. 1997. V. 76. № 9. P. 821–828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4)
23. *Arod J., Bartoli B., Bergez P., Biedermann J., Caminade P., Martinet J.M., Maurin J., Rossarie J.* Process for the treatment of a hydrocarbon charge by high temperature ultrafiltration // *Patent US № 4411790A*. Оpubл. 25.10.1983.
24. *Odueyungbo S.A.* Optimizing solid/liquid separation with solvent addition // *Patent US № 20100163499A1*. Оpubл. 01.07.2010.

25. *Osterhuber E.J.* Patent US № 4797200A. Upgrading heavy oils by solvent dissolution and ultrafiltration/Опыл. 10.01.1989.
26. *Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P.* Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 119. P. 185–189.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>
27. *Scharnagl N., Buschatz H.* Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration // *Desalination.* 2001. V. 139. № 1. P. 191–198.  
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1)
28. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters // *Desalination.* 2011. V. 282. P. 46–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.009>
29. *Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.J.* Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 445. P. 25–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.037>
30. *Юшкин А.А., Бальнин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* Разделение асфальтенов типа «архипелаг» и «континент» на ультрафильтрационных мембранах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.  
<https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>  
[*Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V.* Separation of archipelago- and continent-type asphaltenes on ultrafiltration membran // *Membr. Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 139–145.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751621020098>]
31. *Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // *Polymers.* 2024. V. 16. № 20. ID 2910.  
<https://doi.org/10.3390/polym16202910>
32. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J.* Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137.  
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>
33. *Kammakakam I., Lai Z.* Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges // *Chemosphere.* 2023. V. 316. ID 137669.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137669>
34. *Юшкин А.А., Бальнин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* Деасфальтизация нефти с использованием ультрафильтрационных ПАН мембран // *Мембраны и мембранные технологии.* 2023. Т. 13. № 6. С. 521–534.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117223060093>  
[*Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P.* Oil Deasphalting Using Ultrafiltration PAN Membranes // *Membr. Membr. Technol.* 2023. V. 5. P. 454–466.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>]
35. *Юшкин А.А., Бальнин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* Формование многослойных мембран из одного полимера с использованием обработки ИК-излучением // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 4. С. 286–293.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117222040113>
36. *Miller D.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Paul D.R., Freeman B.D.* Surface modification of water purification membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 17. P. 4662–4711.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201601509>
37. *Rana D., Matsuura T.* Surface Modifications for Anti-fouling Membranes // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 4. P. 2448–2471.  
<https://doi.org/10.1021/cr800208y>
38. *Yang X., Zhang B., Liu Z., Deng B., Yu M., Li L., Jiang H., Li J.* Preparation of the antifouling microfiltration membranes from poly(N, N-dimethylacrylamide) grafted poly(vinylidene fluoride) (PVDF) powder // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 32. P. 11908–11915.  
<https://doi.org/10.1039/C1JM11348H>
39. *Cheng B., Li Z., Li Q., Ju J., Kang W., Naebe M.* Development of smart poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 534. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.053>
40. *Li Y., Huang S., Zhou S., Fane A.G., Zhang Y., Zhao S.* Enhancing water permeability and fouling resistance of polyvinylidene fluoride membranes with carboxylated nanodiamonds // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 556. P. 154–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.004>
41. *Ismail N.H., Salleh W.N.W., Ismail A.F., Hasbullah H., Yusof N., Aziz F., Jaafar J.* Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. ID 116007.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116007>
42. *Ong C.S., Goh P.S., Lau W.J., Misdan N., Ismail A.F.* Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review // *Desalination.* 2016. V. 393. P. 2–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.007>

43. *Grushevenko E., Balynin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A.* Hydrophobic ag-containing polyoctylmethylsiloxane-based membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Polymers*. 2022. V. 14. № 8. ID 1625. <https://doi.org/10.3390/polym14081625>
44. *Yu D.-G., Teng M.-Y., Chou W.-L., Yang M.-C.* Characterization and inhibitory effect of antibacterial PAN-based hollow fiber loaded with silver nitrate // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 225. № 1–2. P. 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.010>
45. *Qiu J.-H., Zhang Y.-W., Zhang Y.-T., Zhang H.-Q., Liu J.-D.* Synthesis and antibacterial activity of copper-immobilized membrane comprising grafted poly(4-vinylpyridine) chains // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 354. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.090>
46. *Li X., Fang X., Pang R., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L.* Self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 467. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.036>
47. *Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y.* Superhydrophilic and fouling resistant PVDF ultrafiltration membranes based on a facile prefabricated surface // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 541. P. 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.035>
48. *Arthanareeswaran G., Sriyamuna Devi T.K., Raajenthiren M.* Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. Part I // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 64. № 1. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.08.010>
49. *Zhang X., Fang X., Li J., Pan S., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., Zhao S.* Developing new adsorptive membrane by modification of support layer with iron oxide microspheres for arsenic removal // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 514. P. 760–768. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.002>
50. *Bao C., Yuan H., Huang F., Shi J., Hao R., Zhang Y., Chen X., Lu J.* Self-assembled sandwich-like SA-GO/PAN membranes with high-performance for pervaporative desalination of salt solutions // *Iran. Polym. J.* 2023. V. 32. № 10. P. 1291–1306. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01202-8>
51. *Ayyaru S., Ahn Y.-H.* Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 525. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.048>
52. *Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Missyul A.B., Kuzminova A.I., Markelov D.A., Ermakov S.S., Roizard D.* Development and investigation of mixed-matrix PVA-fullerenol membranes for acetic acid dehydration by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 187. P. 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.061>
53. *Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Ermakov S.S., Toikka A.M., Roizard D.* Novel green PVA-fullerenol mixed matrix supported membranes for separating water-THF mixtures by pervaporation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. № 21. P. 20354–20362. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9063-9>
54. *Eremín Y., Grekhov A., Belogorlov A.* Percolation effects in mixed matrix membranes with embedded carbon nanotubes // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. ID 1100. <https://doi.org/10.3390/membranes12111100>
55. *Sacco L.N., Vollebregt S.* Overview of engineering carbon nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene and nanodiamonds and other carbon allotropes inside porous anodic alumina (PAA) templates // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 2. ID 260. <https://doi.org/10.3390/nano13020260>
56. *Liu Q., Huang S., Zhang Y., Zhao S.* Comparing the antifouling effects of activated carbon and TiO<sub>2</sub> in ultrafiltration membrane development // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 515. P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.026>
57. *Pulyalina A.Yu., Tyan N.S., Faykov I.I., Polotskaya G.A., Rostovtseva V.A.* Transport Properties of Ultrafiltration Membranes Based on Copolyimide/Nanodiamonds Composites // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. № 5. P. 328–335. <https://doi.org/10.1134/S2517751622050092>
58. *Abbasi T., Bayati B., Ghamartale A., Rezaei H.* Nanoparticle-mediated control of asphaltene aggregation in oil reservoirs: Insights and implications // *J. Mol. Liq.* 2025. V. 423. ID 126975. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126975>
59. *Taha S.M., Manshad A.K.* State of asphaltene in crude oil and application of nano-chemicals for aggregation inhibition: A comprehensive review // *Fuel*. 2025. V. 393. ID 135004. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135004>
60. *Mahmoudi Alemi F., Mohammadi S., Mousavi-Dehghani S.A., Rashidi A., Hosseinpour N., Seif A.* Experimental and DFT studies on the effect of carbon nanoparticles on asphaltene precipitation and aggregation phenomena // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 422. ID 130030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130030>
61. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L.* Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. V. 245. P. 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.094>

62. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Zhilyaeva N.A., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B.* Detonation nanodiamonds as catalysts of steam reforming of ethanol // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 11. P. 2317–2321.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0336-2>
63. *Грехов А.М., Еремин Ю.С.* Влияние концентрации углеродных нанотрубок в хлороформе на кинетику их агломерации седиментации // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 15–20.
64. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P.* IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymer-derived carbon for methylene blue adsorption // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 6. ID 103514.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103514>
65. *Nap R., Szleifer I.* Control of carbon nanotube–surface interactions: the role of grafted polymers // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 26. P. 12072–12075.  
<https://doi.org/10.1021/la051601c>
66. *Shvartzman-Cohen R., Nativ-Roth E., Baskaran E., Levi-Kalishman Y., Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R.* Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes in the presence of polymers: the role of molecular and colloidal length scales // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 45. P. 14850–14857.  
<https://doi.org/10.1021/ja046377c>
67. *Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R.* Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology // *Polymer*. 2005. V. 46. № 19. P. 7803–7818.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.104>
68. *Kovářík T., Bělský P., Rieger D., Ilavský J., Jandová V., Maas M., Šutta P., Pola M., Medlín R.* Particle size analysis and characterization of nanodiamond dispersions in water and dimethylformamide by various scattering and diffraction methods // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. № 2. ID 34.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-020-4755-3>
69. *Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A.* Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation // *Polymers*. 2022. V. 14. № 21. ID 4603.  
<https://doi.org/10.3390/polym14214603>
70. Российский федеральный геологический фонд: официальный сайт. М. URL: <http://www.rfgf.ru>.
71. *Небесская А.П., Шворобей Ю.В., Балынин А.В., Канатьева А.Ю., Юшкин А.А.* Деасфальтизация нефти с использованием полиакрилонитриловых мембран, полученных из растворов с этилацетатом // *Нефтехимия*. 2025. Т. 65. № 1. С. 55–66.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242125010057>
72. *Saini B., Sinha M.K., Dey A.* Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. V. 161. P. 684–702.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>
73. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю.* Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 4. С. 331–344.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117223040077>  
[Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Bakhtin D.S., Baskakov S.A., Kanatieva A.Y. Fabrication of ultrafiltration membranes from PAN composites with hydrophilic particles for separation of heavy oil components // *Membr. Membr. Technol.* 2023. V 5. P. 290–301.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751623040078>]
74. *Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P.* Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil // *Membranes*. 2023. V. 13. № 9. ID 775.  
<https://doi.org/10.3390/membranes13090775>