

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



АХМЕТЗЯНОВ ТАЛГАТ РАФИНАТОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ЭКСТРАКЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И
ИМПРЕГНАЦИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СРЕД В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ФЛЮИДНОМ СОСТОЯНИИ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Ф.Р. Габитов

Казань – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список принятых сокращений и условных обозначений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАДИЦИОННЫХ И СКФ СРЕД.....	16
1.1 Утилизация нефтяных шламов для решения топливно- энергетической и экологической проблемы.....	16
1.2 Методы утилизации нефтяных шламов с точки зрения технико- экономической эффективности.....	19
1.3 Проблема равномерной пропитки высокопористых матриц.....	23
1.4 Качественный щебень, как один из важнейших факторов высокой эксплуатационной эффективности дорожных покрытий	38
Выводы по главе 1.....	45
ГЛАВА II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И ИМПРЕГНАЦИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ СРЕД	46
2.1 Сверхкритические флюидные среды, их свойства и обоснованность их использования в качестве растворителей в рамках задачи обработки высокопористых матриц.....	46
2.2 Характеристики фазовых равновесий потенциального растворителя (пропан/бутановая смесь), предполагаемого к использованию в СКФ состоянии.....	51
2.3 Методы исследования равновесия «жидкость-пар» в докритической области и в сверхкритической области параметров состояния.....	57
Выводы по главе 2.....	59

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ «НАФТАЛИН – ПРОПАН/БУТАН» И «СЕРА –ПРОПАН/БУТАН».....	60
3.1 Физико-химические свойства объектов исследования.....	60
3.2 Описание экспериментальной установки, реализующий статический метод измерения и использованный для исследования фазового равновесия бинарных систем, с использованием оптической ячейки высокого давления.....	67
3.3 Методика проведения эксперимента.....	70
3.4 Результаты пробных измерений.....	72
3.5 Фазовое равновесие бинарной системы «нафталин – пропан/бутан»..	79
3.6 Растворимость серы в сверхкритическом пропан/бутане	82
3.7 Описание растворимости серы в пропан/бутане с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона.....	86
3.8 Неопределенность результатов измерений.....	89
3.8.1 Неопределенность результатов измерения фазового равновесия.....	92
3.8.2 Неопределенность прямых измерений массы.....	93
3.8.3 Неопределенность результатов измерения температуры.....	95
3.8.4 Неопределенность результатов измерения давления.....	96
3.8.5 Неопределенность результата измерения фазового равновесия.....	96
Вывод по главе 3.....	98
ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФЭ МЕТОДА	100
4.1 Физико-химические свойства объектов исследования.....	100
4.2 Описание экспериментальной установки позволяющей реализовывать экстракционный процесс с пропан/бутановым	

экстрагентом в жидком и сверхкритическом флюидном (СКФ) состояниях.....	100
4.2.1. Описание экстракционного сосуда.....	102
4.3 Методика проведения эксперимента.....	104
4.4. Процесс выделения углеводородов из безводных нефтяных шламов с использованием СКФЭ процесса.....	104
4.4.1. Выделение углеводородов из нефтяного шлама.....	104
4.4.2. Кинетика экстракции углеводородов из нефтяного шлама.....	111
Вывод по главе 4.....	118
ГЛАВА V. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОПИТКИ КАРБОНАТНОГО ЩЕБНЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ ИМПРЕГНАЦИОННОГО ПРОЦЕССА	119
5.1. Физико-химические свойства объектов исследования.....	119
5.2. Экспериментальная реализация импрегнационного процесса с растворителем в СКФ состоянии.....	119
5.3. Методика проведения экспериментов пропитки щебня.....	122
5.4. Осуществление процесса пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором с использованием СКФ импрегнационного процесса...	123
Выводы по главе 5.....	137
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	161

Список принятых сокращений и условных обозначений

$T_{кр}$ - критическая температура;

$P_{кр}$ - критическое давление;

$\rho_{кр}$ - критическая плотность;

M - молярная масса;

ρ - плотность;

$T_{п}$ - температура плавления;

$T_{к}$ - температура кипения;

η - динамический коэффициент вязкости;

ν - кинематическая вязкость;

m_{CO_2} - масса диоксида углерода;

$m_{пропан}$ - масса пропана;

$m_{наф}$ - масса нафталина;

$m_{п/б}$ - масса пропан/бутана;

C - концентрация.

u - растворимость;

ДСК - дифференциально-сканирующая калориметрия;

ТГА - термогравиметрический анализ;

СК - сверхкритический;

СКФ - сверхкритический флюид;

СКФЭ - сверхкритическая флюидная экстракция;

CO_2 - диоксид углерода;

x - математическое ожидание;

$u(x)$ - выборочное стандартное отклонение;

$U_p(x)$ - расширенная неопределённость;

t_{95} - коэффициент охвата;

ν - степень свободы;

$u_c(y)$ - суммарная неопределённость;

$\nu_{эфф}$ - эффективное число степеней свободы;

РФ - Российская Федерация;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Одними из существенных источников загрязнения окружающей среды являются не нашедшие применения нефтесодержащие отходы (нефтяные шламы), образующиеся при добыче и подготовке нефти.

Обращение с нефтяными шламами является сложным и трудоемким делом. Применение существующих технологий приводит к выделению в атмосферу вредных веществ. Большинство технологий имеют собственные отходы, требующие захоронения на полигонах.

Сверхкритическая флюидная экстракционная (СКФЭ) технология переработки нефтяных шламов, исследуемая в настоящей работе, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности [1-6].

Другая проблема, связанная с использованием природных ресурсов это дефицит качественного щебня, которая вынуждает к поиску альтернативных дорожно-строительных материалов [7-10].

В последнее время все большее внимание специалисты дорожно-строительной отрасли обращают в сторону изучения возможностей укрепления и упрочнения малопрочных материалов различными укрепляющими веществами полифункционального действия органической и неорганической природы [11-13].

Существующие технологии позволяют пропитать лишь периферийную часть щебня. Щебень, модифицированный подобным образом, в процессе строительства дороги и первых лет её эксплуатации интенсивно дробится, в результате чего оголяется его внутренняя необработанная часть. Как следствие, увеличивается водопоглощение и ухудшаются физико-механические свойства щебня, минимизируя эффект от ранее проведенной модификации [14-15].

Поэтому, разработка новых технологий укрепления щебня из малопрочных карбонатных пород, является актуальной задачей. Ее решение

позволит улучшить качество щебня и получить высокоэффективный дорожно-строительный материал.

В основу подобной технологии предложено использовать сверхкритический флюидный (СКФ) импрегнационный процесс пропитки щебня деасфальтизатором, получаемым в процессе жидкостной пропан/бутановой экстракции из нефтяных остатков.

СКФ технологии, основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном состояниях, в настоящее время являются одними из перспективных инновационных научно-технологических направлений [15]. СКФ среды в сверхкритическом флюидном состоянии, одновременно сочетая в себе достоинства газообразного и жидкого состояний рабочих сред, существенным образом интенсифицируют процессы тепло- и массопереноса. В частности, СКФ среды обладают самыми низкими значениями кинематической вязкости ($\nu = \eta / \rho$), которые на 1-2 порядка уступают значениям, характерным для жидких органических растворителей. Диффузионность СКФ сред на 1-2 порядка превышает аналогичный показатель для тех же жидких органических растворителей. В случае сверхкритических флюидных сред отсутствует граница раздела фаз, поверхностное натяжение, а, соответственно, и капиллярный эффект. Что в совокупности определяет их высокую проникающую способность в пористые структуры и значимые перспективы, в том числе, и в рамках задачи по переработки нефтяных шламов.

Третья проблема, без решения которой нельзя реализовать предыдущие задачи, связана с практически полным отсутствием информации как по теплофизическим свойствам систем участвующих в процессах для СКФ технологий, как фазовое равновесие в системах углеводородами, вязкость, теплоемкость, теплопроводность, так и по кинематическим характеристикам процессов экстракции и импрегнации и других в СКФ состоянии. Если интенсивно развивающиеся сверхкритические флюидные технологии в мире реализованы практически с использованием лишь двух сред в СКФ

состоянии: CO_2 и H_2O , то для большой группы задач в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии предпочтительными экстрагентами являются углеводороды, и прежде всего низкомолекулярные n-алканы и конечно в СКФ состоянии [1-17]. Получение базы данных по теплофизическим свойствам является важной составляющей как для развития фундаментальной теплофизики, так и для моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемой перспективной технологии.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО КНИТУ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.574.21.0085 от 8 июля 2014 г. и гос. заданий № 13.1373.2014/К, 13.15.122017/БЧ) и РФФИ соглашения № 14-19-00479, № 18-19-00478, РФФИ №. 17-48-160883 P_a.

Степень научной разработанности проблемы. Проблему утилизации и переработки тяжелых нефтяных остатков разрабатывали Хайрудинов И.Р., Филенко Д.Г., Сайфуллин Н.Р., Султанов Ф.М, Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю., Касумова А.М., Позднышев Г.Н., Калугин И.В., Adamczyk A. A., Prakash V., Shie J., Chang C, Wu C, Lee D, Gibson D.T, Subramanian V. и др. За последнее десятилетие предложены различные технологические решения по утилизации нефтяных шламов, несмотря на достигнутые значительные результаты, технологии нуждаются в усовершенствовании. Ежегодно ужесточаются законы, связанные с охраной окружающей среды, поэтому необходимо продолжать работы в данном направлении.

Упрочнение карбонатного щебня исследовали Салихов М.Г., Баширов Д.М., Гатиятуллин М.Х., Баронова Л.Г., Соловьева. М.В., Хозин В.Г., Фомин А.Ю, Гайдар С. М., Конова М.М., Громов Е.В и др. Ни в одной работе не достигнута равномерная сквозная пропитка щебня.

Целью работы является получение экспериментальных данных по термодинамическим и кинетическим характеристикам систем в рамках задач выделения углеводородов из нефтяных шламов с использованием СКФЭ

метода и пропитки карбонатного щебня с использованием СКФ импрегнационного процесса.

Задачи исследования:

- 1) Создание экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем в рамках статического метода.
- 2) Определение характеристик фазовых равновесий для системы «нафталин – пропан/бутан».
- 3) Определение характеристик фазовых равновесий для систем «сера - пропан/бутан».
- 4) Создание экспериментальной установки для реализации СКФ экстракционного процесса обработки нефтяных шламов с пропан/бутановым экстрагентом в жидком и сверхкритическом флюидном (СКФ) состояниях.
- 5) Реализация СКФ экстракционного процесса применительно к экстракции углеводородов из нефтяного шлама в широком диапазоне изменения температур и давлений СКФ пропан/бутана.
- 6) Определение кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из нефтяного шлама при различных термодинамических условиях.
- 7) Создание экспериментальной установки для реализации СКФ импрегнационного процесса.
- 8) Определение кинетики СКФ процесса пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем.
- 9) Оценка ключевых характеристик (водопоглощение, пористость, распределения пор по объему и др.) пропитанного карбонатного щебня.

Научная новизна.

- 1) Созданы три оригинальные экспериментальные установки по исследованию: растворимости, процессов экстракции и импрегнации. На основные узлы установок (измерительной ячейки и экстракторы) получены патенты на полезную модель № 157167, 169873.

2) Разработан новый способ измерения растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах. На патентование способа измерения растворимости подана заявка на изобретение № 2018142867 от 05.12.2018.

3) Экспериментальные данные по фазовому равновесию для бинарной системы «нафталин – пропан/бутан» в интервале температур 403,15-443,15 К и в диапазоне давлений 0,8-6,5 МПа получены впервые.

4) Впервые измерены экспериментальные данные по фазовому равновесию для системы «сера – пропан/бутан» в диапазоне температур 403,15-443,15 К и в интервале давлений 5-25 МПа.

5) Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из нефтяного шлама с использованием жидкостной и СК пропан/бутановой смеси при $T=358,15-433,15$ К и $P=5-50$ МПа.

6) Определены кинетические характеристики выделения углеводородов из нефтяного шлама с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

7) Сквозная пропитка карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем в СКФ состоянии проведена впервые.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам (фазовое равновесие) и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции углеводородов из нефтяных шламов с пропан/бутановым растворителем и импрегнации карбонатного щебня образуют профильную часть общей базы данных по теплофизическим свойствам веществ и кинетические характеристики процессов экстракции и импрегнации карбонатного щебня. Вышеотмеченные данные в сочетании с результатами осуществления самих процессов экстракции и импрегнации нужны на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых СКФ технологий.

Термодинамические свойства, кинетические характеристики и технико-технологические решения для изученных в диссертационной работе процессов экстракции введены в базу данных ОАО «Татнефтехиминвест – холдинг» и приняты к реализации ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим».

Достоверность и обоснованность полученных результатов работы диссертационного исследования подтверждаются соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, кинетики, использованием общепризнанных методов изучения теплофизических свойств веществ, согласованностью полученных новых экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности для этих данных.

Методология и методы исследования. Использованы методы экспериментального исследования термодинамических свойств веществ и кинетика экстракционных и импрегнационных процессов, а также методы математического описания полученных результатов.

Личный вклад автора состоит в разработке и создании новых экспериментальных установок, а также в непосредственном проведении экспериментальных исследований и анализе полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Конструкция экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем в рамках статического метода.
- 2) Новый способ измерения растворимости веществ в СКФ средах.
- 3) Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «нафталин – пропан/бутан».
- 4) Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «сера – пропан/бутан».
- 5) Результаты описания экспериментальных данных по растворимости серы в пропан/бутане с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона.

б) Запатентованная авторская конструкция и принцип действия экспериментальной установки для реализации СКФЭ процесса выделения углеводородов из нефтяных шламов.

7) Результаты исследование кинетики выделения углеводородов из нефтяного шлама с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

8) Конструкция экспериментальной установки для осуществления процесса пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем в СК состоянии.

9) Результаты пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем в СКФ состоянии.

10) Результаты оценки ключевых характеристик (водопоглощение, пористость, распределения пор по объему и др.) пропитанного карбонатного щебня.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XV Российская конференция с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (г. Москва, 2018г.), VIII конференция «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, 2015 г.); VII конференция молодых ученых РФ «СКФ технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов» (Архангельск. 2016 г.), IX Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Сочи. 2017 г.), Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (г. Нижнекамск. 2017 г.); IV Всерос. студ. научно-тех. конф. «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», (г. Казань, 2015); Пятая Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Интенсификация тепло и массообменных процессов,

промышленная безопасность и экология» (г. Казань, 2018), IX конф. молодых ученых «СКФ технологии в решении экологических проблем» (г. Барнаул, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 26 работ (8 научных статей в научных журналах перечня ВАК по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника», 1 монография, 2 патента на полезную модель, 7 статей в изданиях, индексируемых базой данных Scopus и 8 тезисов докладов на конференциях).

Соответствие паспорту специальности. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в части пункта 7 – «Экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси», и в части пункта 9 – «Разработка научных основ и создание методов интенсификации процессов тепло- и массообмена и тепловой защиты».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка (184 наименования). Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста, включающих 50 иллюстрации и 31 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации посвящена анализу традиционных и СКФ технологий переработки нефтяных шламов и получения высококачественного щебня.

Исследование трудов демонстрирует, то что в настоящий момент одним из наиболее многообещающим подходом для решения задач переработки нефтяных шламов и импрегнации щебня, является направление

и методы исследования, использующие в качестве рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии. В отличие от существующих методов утилизации нефтяных шламов, СКФЭ технология позволяет не только утилизировать шламы, но и выделять товарный нефтепродукт. Касательно получения щебня, в отличие от традиционных методов пропитки СКФ импрегнационный процесс позволяет пропитать щебень насквозь, что обеспечивает снижение водопоглощения даже при условии разрушения щебня в процессе использования. Огромным превосходством сверхкритических флюидных технологий является эффект минимизации вреда в эко систему.

Во второй главе написано о природе критического состояния. Замечается, тот факт, что растворимость веществ в СКФ условиях сильно зависит от режимных параметров термодинамической системы.

Представлен аналитический обзор работ по экспериментальным методам исследования фазового равновесия и растворимости веществ в СКФ условиях. На основании литературных данных по фазовому равновесию и растворимости в СКФ условиях в бинарных системах был подобран растворитель для исследуемых объектов.

В третьей главе описана экспериментальная установка, использованная для исследования фазового равновесия бинарных систем, бинарные системы с использованием оптической ячейки высокого давления; описана методика проведения эксперимента и представлены результаты контрольных и основных измерений; проведена качественная оценка неопределенности результатов эксперимента.

В четвертой главе представлены результаты по экстракции углеводородов из нефтяного шлама Ашальчинского месторождения с применением жидкостной и СК пропан/бутановой смеси при $T=358,15-433,15$ К и $P=5-50$ МПа. Приведены результаты по исследованию кинетики выделения углеводородов из нефтяного шлама с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

В пятой главе представлены результаты пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем в СКФ состоянии. Рассмотрено влияние материала пропитки на качество обработанного щебня. Установлены оптимальные термодинамические параметры, обеспечивающие сквозную пропитку карбонатного щебня.

Соискатель диссертационной работы выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Ф.Р. Габитову, профессорам Ф.М. Гумерову, З.И. Зарипову и доценту В.Ф. Хайрутдинову за рассмотрение и обсуждение результатов исследований и за ценные советы.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАДИЦИОННЫХ И СКФ СРЕД

1.1. Утилизация нефтяных шламов для решения топливно-энергетической и экологической проблемы

Первое место среди загрязнителей окружающего мира занимают не нашедшие применение нефтесодержащие отходы (шламы нефтяные), которые возникают при переработке и добыче нефти [1-4]. В состав нефтяных отходов входят такие вещества как: вода; оксиды металлов; высокомолекулярные углеводороды; глина; песок. Для интенсификации процесса удаления каждого вещества требуется индивидуальный подход. При этом, необходимо учесть тот факт, что все эти вещества имеют разное агрегатное состояние. В основном эти компоненты формируются в результате аварий и собираются в отстойниках технологических линий функционирования скважин. Шламы возникают в процессе подготовки нефти и со сточными водами, при остановке режимов работы технологической линии, чистке промышленного оборудования и др. Нефтяные шламы это группа соединений состоящие из воды, минералов, хлористых солей и углеводородов, и, как правило, сбрасываются в открытые амбары, где идёт не контролируемый процесс разложения.

Из-за не контролируемого процесса разложения, на нефтедобывающих регионах России за отдельную плату осуществляется утилизация и сбор накопившихся объемов некондиционных углеводородов, тем самым осуществляется решение проблем экологического характера. Но эффективность переработки подобных подразделений очень маленькая. Такое явление связано с отсутствием новых технических решений и отсутствием технологического оборудования, у которых глубина переработки превышало бы 50 % от всей массы нефтяных шламов [18].

На сегодняшний день из-за неуклонного роста нефтедобычи в нефтедобывающих регионах нашей страны все большее и большее количество накапливается нефтяных шламов и некондиционной нефти. Такая тенденция связана не только с ростом нефтедобычи в регионах, но и неспособностью установок к комплексной подготовке нефти и обеспечению надлежащего качества продуктов реакции, которое необходимо для соответствия требованиям транспортировки по трубопроводной магистрали. Основным условием этих требований является отсутствие в продукте механических примесей, хлористых солей и твердых парафиновых соединений. Присутствие вышесказанного в продукте реакции приводит к еще большему скоплению нефтяных шламов, что в свою очередь приводит к возникновению новых объемов с еще большим количеством углеводородных соединений. Объем нефтяных отходов в нашей стране ежегодно увеличивается. Количественное увеличение на сегодняшний день составляет 3000 тонн [18]. Главными источниками отходов являются:

1. Компании, занимающиеся нефтедобычей – больше 1000 тонн;
2. Предприятия нефтеперерабатывающие – 700 тонн;
3. Терминалы нефти – 300 тонн;
4. Транспортировка нефти – 500 тонн;
5. Другие источники (ж/д транспорт, аэропорт, морской порт) – 500 тонн.

Наиболее крупные компании России для захоронения и переработки нефтяных шламов пользуются услугами сторонних предприятий. Такая политика связана с географическим положением и стоимостью услуг захоронения нефтяных отходов, а сама стоимость в России варьирует от 700 до 1300 рублей за один метр куб. Однако из-за принятия более жестких законов в РФ, направленных на уменьшение выбросов в окружающую среду, данные по источникам отходов имеют закономерность в постоянном увеличении.

Большое количество извлекаемой тяжелой нефти нуждается в затрате финансов и применении наиболее эффективных технологий разделения

углеводородов. Такое положение вещей уменьшает количественный оборот товарной нефти. Самая большая проблема переработки и утилизации нефтяных шламов имеет место в старых нефтедобывающих регионах. Это связано с отсутствием должного внимания со стороны природо охранных организации на объемы накопленных отходов, которые исчисляются сотнями тысяч тонн на сегодняшний день.

Переработка накопленных нефтяных отходов с целью увеличения количества углеводородов в общий объем нефти из дня в день усложняется. Так, более легкие углеводороды безвозвратно рассеиваются в атмосферу. Такие кардинальные изменения свойств исходного нефтяного шлама, а именно уменьшение легких фракций, увеличение соотношения механических примесей и проникновение атмосферных осадков в структуру шлама, использование традиционных технологии уменьшают количественный выход товарной продукции.

Мировые запасы энергетических ресурсов с каждым днём истощаются, а утилизация нефтяных шламов с целью упрочнения энергетической стабильности, увеличение глубины переработки нефти, также повышение нефти отдачи скважин может привести к экономической стабильности на рынке энергоресурсов. Необходимо ещё учесть тот факт, что содержание нефти в нефтяных шламах может достичь 80 процентов от всей массы нефтяного шлама. Из этого вытекает, что переработка нефтяных шламов может быть выгодным не только в отношении экологии, но позволит вернуть финансовые затраты на созданную технологию. В мире существует много технологий, с помощью которых из нефтяных шламов получают много полезных веществ, а именно - товарную нефть, жидкое топливо для котлов, также материалы для строительства. Но на практике политика некоторых предприятий совсем иная, направлена только на получение экономической выгоды, а те которые ведут плотную деятельность в этом направлении, не всегда справляются с задачей.

На сегодняшний день существует много разных технологий направленных на утилизацию отходов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих компаний, но нет эффективного и универсального технологического решения.

1.2 Методы утилизации нефтяных шламов с точки зрения технико-экономической эффективности

Для переработки нефтяных шламов с целью выделения остаточной нефти, применяют такие технико-технологические решения, как: разделение с применением центрифуг; жидкостная экстракция; вакуумная фильтрация; замораживание; уплотнение за счет использования гравитационного эффекта [18-23].

Использование центрифуги при добавлении флокулянтов может выделить до 85 процентов нефтепродукта и до 95 процентов механических примесей. С применением реагентов увеличивается водоотдача, тем самым процесс выделения нефтепродуктов из нефтяного шлама облегчается. Отделенная вода при центрифугировании пригодна для дальнейшего применения после прохождения биологической очистки. Отделенная нефть соответствует требованиям для применения в технологических целях. Обезвоженная механическая примесь пригодна в качестве строительного материала. На основании оговоренной технологии в компании «ACS 530» создана мобильная установка для переработки нефтяных шламов «MTU 530», которая собрана и смонтирована в виде мобильной установки на автомобильную раму. Такая установка в нашей стране применялась для ликвидации последствий аварий нефтепровода в Республике Коми. Производительность этой установки составляло 10 метр куб в час по отношению к исходному нефтяному шламу. При этом, количественное соотношение нефти к шламу достигало до 65 процентов [24 – 28].

В Германии компанией «KHD Humboldt Wedag AG» представлена технологическая линия по поэтапному разделению нефтяных шламов, а для

ликвидации остаточных компонентов предложено сжигание. Отличительной особенностью этой установки является отбор нефтяных шламов, для удаления твердых механических частиц имеется вибросита и трех ступенчатая центрифуга. Для доочистки фугато после центрифуги имеется печь. Мощность установки по отношению к исходному нефтяному шламу составляет 15 метр куб в час [24-28].

Во многих месторождениях нефти в России применяются установки компании «Татойлгаз». «Татойлгаз» на основании технологии компании «Майкен» (ФРГ) реализовал процесс утилизации нефтяных шламов [24-28]. Техничко-технологическое решение основано на последующем нагреве нефтяного шлама. С последующим применением деэмульгаторов и деканатора для разложения эмульсии. В результате, из нефтяных шламов отделяются механические примеси и вода. В мире применяются установки термической десорбции, принцип действия которых заключается в разделении минеральных масел и воды на отдельные фракции [24-28].

Переработка нефтяных шламов с применением биохимических методов основана на возможностях микроорганизмов, которые окисляют нефтяной шлам и разрушают нефтепродукт [29]. За счет использования микроорганизмов реализуется процесс рекультивация почвы. Но у этого метода есть свои минусы. В первую очередь разлагаются легкие органические компоненты нефтяных отходов, при последующей трансформации в другие органические соединения. Тем временем действие микроорганизмов в природной цепочке разложения до сих пор не изучено. Так же не маловажным фактором является временная рамка, то есть длительность процесса разложения и маленький температурный диапазон работы микроорганизмов. Ключевым элементом представленной технологии является требование к нефтяным отходам, где содержание углеводов должно быть низким. Представленная технология актуальна для окончательной утилизации после других методов переработки.

Известен метод фильтрации [20, 21]. Для осуществления процесса используются различные пресс формы. Метод позволяет разделить нефтяные шламы на примеси и жидкую фазу, но этот процесс характеризуется довольно низкой производительностью. При этом остается проблема переработки отфильтрованного материала и отделения воды.

Суть метода гидрообработки нефтешламов при нагревании [20, 21] заключается в отстаивании, интенсифицируемый процессом десорбции нефтепродуктов. В результате обработки нефтяной шлам делится на составляющие компоненты. Эффективность процесса зависит от температуры, а также от интенсивности перемешивания.

Таким образом, проведенный анализ литературных источников в данной области показал, что переработка и/или утилизация нефтяных отходов – процесс тяжелый и энергозатратный. И при этом вышеперечисленные технологические решения не дают «экологический ноль», то есть они имеют собственные отходы. Эти отходы требуют дополнительного захоронения. Этому вопросу большое внимание уделяется и государством. Перевооружение существующих и внедрение новых технологий по переработке шламов, отвечающих высоким экологическим требованиям и стандартам, является одним из инновационных направлений нефтегазохимического комплекса России.

Предложенная в настоящей работе СКФЭ технология [28, 30-39] по переработке нефтяных отходов является крайне актуальной. Предлагаемая СКФЭ технология является экологически безвредной и обоснованной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности.

СКФ технологии, реализуются на основании использования сред в субкритическом и СК состояниях. На сегодняшний день СКФ технологии являются одним из передовых и эффективных технологий в науке и в промышленности. СКФ технологии объединяют в единое целое положительные качества газового и жидкого состояния, а именно: на несколько порядков увеличивается процесс теплопередачи; повышаются

массопереносные свойства рабочих сред. Так же не маловажным свойством СКФ среды является самые низкие показатели кинематической вязкости, значения которого на два порядка ниже чем у жидкого растворителя или экстрагента. Ещё одним достоинством СКФ сред является проникающая способность по другому «диффузия», которое на два порядка опережает аналогичные показатели для этих же растворителей органической и не органической природы. При использовании СКФ сред исчезает граница раздела фаз то есть смесь переходит в единую фазу, что в свою очередь исключает поверхностное натяжение и исключает капиллярный эффект в термодинамической системе [40]. Из перечисленного следует заключение, о повышенной проникающей способности растворителя в пористую структуру нефтяных шламов в рамках переработки нефтяных отходов.

На сегодняшний день объем нефтесодержащих отходов на юго-востоке Республики Татарстан составляет более 200 000 тонн, а ежегодный прирост нефтяных отходов, составляет более 25 000 тонн. СКФ экстракционная технология утилизация нефтесодержащих отходов направлена на уменьшение вреда окружающей природе. Данная технология является инновационной, экологически целесообразной, а так же наблюдается целесообразность в рамках окупаемости инвестиции на оборудование.

Перспектива реализации СКФ технологии обусловлена не только ликвидацией нефтяных шламов, но и дает в свою очередь возможность увеличить глубину переработки нефтяных месторождений, которая способствует увеличению объемов товарной нефти. Так же полученный продукт не нуждается в дополнительной очистке от механической и водной составляющих.

1.3 Проблема равномерной пропитки высокопористых матриц

По данным статистических данных об увеличении в первой половине 21 века в четыре раза уровня потребления энергетических ресурсов и энергии, на фоне существенного уменьшения энергетических запасов в недрах земли. Ещё одним немаловажным фактором является ужесточение законов во всех ведущих странах мира по фактору уменьшения выбросов и по защите окружающей среды. Уже в семидесятых годах прошлого столетия велись поиски по интенсификации массообменных процессов в нефтяном хозяйстве нашей страны. Тем самым предполагалось создание новых энергосберегающих технологий. В семидесятые годы в качестве такой технологии было предложено использовать суб- и СКФ. Применять СКФ технологию в качестве растворителя, экстрагента при выделении, разделении и очистке. На сегодняшний день эта технология набирает большие обороты как в России, так и зарубежом. Особое внимание надо уделить на тот факт, что результаты исследований за последние 10 лет, нашли большое число промышленных применений. СКФ технологии нашли применение в фармацевтике для производства лекарственных препаратов, а так же в химической, нефтедобывающей и в нефтехимической промышленности. Применение СКФ технологии отличается тем фактором, что увеличиваются качественные характеристики получаемого продукта производства и уменьшается экологический вред от применяемой технологии [28, 30-39].

Несмотря на способность СКФ растворять низколетучие твёрдые вещества, что было зарегистрировано уже в конце 19 века, интерес к использованию в промышленных объемах возник лишь в 70-ых годах 20 века. А так же в этот период было рекомендовано применение СКФ технологий в качестве растворителя. Из этих соображений СКФ технологии стали применяться для экстракционного разделения, выделения полезных соединений в СКФ условиях. Экстракционная технология решает проблемы с энергосбережением и отвечает всем требованиям мирового уровня, к

экологическим качествам продуктов питания и продуктам технологических процессов.

В таблице 1.1 представлены некоторые сравнения физических свойств традиционно применяемых органических растворителей и СК диоксида углерода, который находит большое применение как в лабораторных, так и промышленных масштабах [41-43]

Таблица 1.1. Физические свойства некоторых растворителей.

Растворитель	CO ₂	CO ₂	C ₇ H ₁₆	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂	C ₇ H ₈
<i>P</i> , МПа	0,85	1,60	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>T/T_{кр}</i>	1,03	1,03	0,58	0,58	0,57	0,53
$\rho/\rho_{кр}$	0,96	1,7	2,87	2,90	2,78	2,90
η , $\mu\Pi$	320	700	3000	4600	7000	4700
δ , (кал/см ³) ^{0,5}	5,5	6,8	7,4	9,3	8,2	8,9
$D_B \cdot 10^5$, см ² /сек	27	15	4,1	3,6	2,4	3,2

в таблице δ – параметр растворимости, а D_B – коэффициент диффузии бензола в выше представленных растворителях.

На основании таблицы 1.1 можно сделать следующий вывод: у растворителя в СКФ состоянии наблюдается снижение вязкости, если сравнить с жидким состоянием этих же растворителей. Такое поведение вязкости является преимуществом СКФ в отношении увеличения массопереносных свойств растворителя или флюида. При всех достоинствах СКФ следует также выделить некоторые показатели газообразного состояния, а именно нулевое поверхностное натяжение и отсутствие капиллярного эффекта которые также характерны и для СКФ сред. Так же, все перечисленные положительные характеристики СКФ сред легли в основу разрабатываемых технологий.

У СКФ динамическая вязкость на несколько порядков ниже аналогичных показателей газов (примерно 100 $\mu\Pi$). Которое имеет место в

ситуации, когда обратная величина удельного объема СКФ, как минимум на 2 порядка превышают плотности СКФ и составляют примерно 1 кг/м^3 . Из всего этого следует то, что СКФ имеют самые минимальные значения кинематической вязкости. Коэффициент диффузии в СКФ при условиях почти на 2 порядка опережает аналогичные показатели для жидкого состояния.

Энергосбережение СКФ технологии заключается вследствие сильной растворяющей способности флюида, в зависимости от термодинамических параметров состояния. Таким образом, для эффективного выделения продуктов реакции достаточно соблюдение режимных параметров процесса, и есть возможность регенерации растворителя путем понижения растворяющей способности экстрагента, а именно снижение давления влечёт за собой уменьшение растворяющей способности растворителя. В конечном итоге реагентный метод и метод дистелляции исключается из технологической линии.

На основании термической стабильности обрабатываемых материалов, осуществляется подбор растворителя. У каждого газа или жидкости (растворитель) свои режимные параметры процесса. В представленной ниже таблице 1.2 вписаны критические параметры веществ, которые нашли большое применение в СКФ технологии.

Таблица 1.2. Наиболее распространённые растворители в сверхкритическом флюидном состоянии и их критические параметры.

Растворитель	$T_{кр}, \text{K}$	$P_{кр}, \text{МПа}$	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$
1	2	3	4
CH_4	190,55(-82,6 °C)	4,595	162,7
Хе	289,74(16,59 °C)	5,84	1110
C_2H_4	282,35(9,2 °C)	5,0404	214
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	302(28,85 °C)	3,87	578

Продолжение таблицы 1.2.

1	2	3	4
---	---	---	---

CO ₂	304,14(30,99 °C)	7,378	467,8
C ₂ H ₆	305,33(32,18 °C)	4,872	206,5
SF ₆	318,69(45,54 °C)	3,761	734
CBrF ₃	340(66,85 °C)	3,98	745
C ₃ H ₆	365(91,85 °C)	4,5	233
C ₃ H ₈	369,82(96,67 °C)	4,247	221
NH ₃	405,4(132,25 °C)	11,1	235
C ₄ H ₁₀	425,16(152,01 °C)	3,796	227,85
(C ₂ H ₅) ₂ O	467(193,85 °C)	3,64	265
C ₅ H ₁₂	470(196,85 °C)	3,37	237
C ₆ H ₁₄	507(233,85 °C)	2,9	233
C ₃ H ₆ O	509(235,85 °C)	4,70	278
CH ₃ OH	513(239,85 °C)	8,04	272
C ₂ H ₅ OH	516(242,85 °C)	6,3	276
C ₆ H ₆	562(288,85 °C)	4,84	302
C ₇ H ₈	592(318,85 °C)	4,05	319
H ₂ O	647,1(373,9 °C)	22,06	322,2

Таким образом, импрегнационный механизм для равномерной пропитки высокопористых матриц может быть гарантированно и успешно реализован лишь в случае сверхкритического флюидного состояния растворителя. Именно, по причине использования растворителя в жидком состоянии пропитка или невозможна или же имеет лишь корочковый характер. Ярким примером последних являются гетерогенные катализаторы, имеющие однозначно корочковую структуру [44-46].

Твердая матрица, в общем, может иметь самую разнообразную природу. В роле твердых матриц можно применять, как органические материалы в лице полимеров и биополимеров, а в роле неорганических материалов возможно применение оксидов различных металлов, к примеру, оксид алюминия. Которые нашли широкое применение в нефтеперерабатывающей промышленности, в качестве гетерогенных катализаторов. Карбонатный щебень тоже представляет собой пористую матрицу. Прежде чем, сделать ретроспективный анализ работ, посвященных обсуждаемой проблеме и изданных в 2009-2014 годы, остановимся на обзоре более ранних работ, посвященных пропитке полимерных матриц. При этом,

не следует упускать тот факт, что древесина и древесные материалы по своей природе биополимеры [47].

На сегодняшний день известны различные методы пропитки полимеров и биополимеров. Пористые материалы можно пропитать концентрированным раствором, погружением в раствор в течении долгого времени. Существуют и другие технологические решения. Сущность технологии заключается во введении раствора концентрата в жидком или в расплавленном состоянии. В мире много различных методик пропитки пористых материалов. Основные технологические решения данных методик рассмотрим ниже в следующем разделе и там же приведём сравнения связанные с применением СКФ технологий.

Ряд работ посвящены решению проблем связанных с пропиткой пленки поливинилхлорида диметилфталатом. В работах [48, 49] процесс пропитки реализуется за счет растворения пропиточного материала в СК диоксиде углероде. В технологическом процессе диметилфталат работает как пластификатор поливинилхлорида и растворим в полимере. Основным показателем пропитки поливинилхлорида является коэффициент набухания. Коэффициент набухания составляет 300 % и больше. В этих работах даже изучена интенсивность адсорбции пропиточного материала из поливинилхлорида в нормальных условиях. В процессе выдержки 64 часовой адсорбции диметилфталата суммарное изменение массы не превысило 1 %.

В субкритическом диоксиде углерода наблюдается выборочное смешивание пропиточного состава. Это состояние характеризуется следующими термодинамическими характеристиками. Температура процесса составляет 25 °С, а соотношение между пропиточным составом и носителем 94 на 6 для (СК состояния 43/57). Такое соотношение и стало основополагающим для реализации субкритического процесса. Таким образом пропитка осуществляется ($T=298,15$ К, $P=7,5$ МПа) при избыточном содержании пропитывающего состава в субкритической среде диоксида

углерода. Равновесное состояние достигается после 64 часовой адсорбции. При этом концентрация диметилфталата составляет 45 процентов по массе.

После 24 часового вывода системы на нормальное давление, 95 процентов диоксида углерода улетучивается. В конечном итоге десорбция диметилфталата становится очень маленькой. После истечения 1000 часов содержание диметилфталата составило 80 % от всей массы поливинилхлорида.

Если провести сравнительный анализ применения сверхкритических и субкритических технологий в мире, то сверхкритические технологии более распространены в решении проблем связанных с пропиткой полимеров. Для применения той или иной технологии, надо учесть качественные требования для продуктов реакции, материалу пропитки и к СКФ.

В предыдущих разделах много раз отмечали все положительные качества СКФ (низкая вязкость, высокая диффузия, нулевое поверхностное натяжение), эти качества определяют хорошую проникающую способность, даже в структуру полимерной матрицы. Ещё одним ни менее важным фактором применения СКФ диоксида углерода является сильное набухание полимеров, чем при применении жидких органических растворителей [50, 51].

Касательно самого процесса пропитки следует выделить следующие этапы. На первом этапе осуществляется промывание матрицы раствором пропитки в СК состоянии. На следующем осуществляется резкое понижение давления (декомпрессия), в результате чего осуществляется процесс пропитки за счет понижения растворяющей способности СКФ. В результате декомпрессии из матрицы скоротечно удаляется носитель пропиточного состава, в нашем случае диоксид углерода, а растворенная компонента остается в матрице.

Но при всех термодинамических аспектах процесса пропитки, есть требования и для пропиточного материала. Пропиточный материал или должен образовать с матрицей устойчивую молекулярную связь или должен

быть достаточно низколетучим чтобы остаться в процессе декомпрессии. Основным требованием для материала пропитки является его растворимость в носителе или в флюиде. Качественно массовое соотношение между пропиточным материалом и носителем пропиточного материала колеблется в пределах от 0,1 до 50 процентов [11].

В дополнение выше перечисленным требованиям относительно СКФ, прибавляется ещё одно требование. СКФ должен быть совместимым с пропитываемым материалом и должен иметь как можно низкие значения критической температуры, давления и температуры кипения. Особо важную роль играет температура кипения в процессе осуществления пропитки полимерных матриц термолабильными добавками. Выше представленным требованиям отвечают следующие вещества: диоксид углерода; окись азота; этилен. Поведение которых в СКФ состоянии наиболее изучены, и универсальны в применении.

Далее проведём дательный анализ работы [52], где применяется диоксид углерода и окись азота, который используются в качестве высоколетучих носителей в нормальных условиях. Пропитка термопластичных полимерных материалов осуществляется консервантами, фармацевтическими препаратами и ароматами. Для осуществления процесса пропитки установлен узкий диапазон температуры ($T=293,15-333,15$ К). Это стало предопределяющим фактором при выборе технологии и технологического подхода. Результаты научного исследования представлены в таблицах 1.3 и 1.4. В работах [53-56] решались аналогичные задачи.

В области фармацевтики при изготовлении лекарственных препаратов в работах [57,58], основная проблема решается за счет использования СКФ. В представленных работах антибиотиками пропитывали катетеры, также проводили пропитку сосудорасширяющими, противовоспалительными, анальгетиками и антиспазматическими веществами.

Таблица 1.3. Глубина пропитки полимерной пластины.

П/П	Полимерные пластины		
	Сополимер 1 (9% винил ацетата)	Сополимер 2 (18% винил ацетата)	Сополимер 3 (18% этил акрилата)
в среде N ₂ O	0,74	4,37	3,8
в среде CO ₂ (8/92)	0,89	6,49	4,86

Соотношение объема пропиточного материала и площади полимерной пластины составляет 10/1. Носителем пропиточного материала является двуокись углерода, а также окись азота. Эксперименты по пропитке проводились при температуре 298,15 К и давлении 17,3 МПа в течении 120 минут. Массовое соотношение продуктов реакции, а именно, углекислоты, аромата, полимера составляют следующих значений 60/5/1 [52].

Таблица 1.4. Количественная характеристика пропитанной полимерной пластины [52].

П/П	Аромата/ CO ₂ (9/91)	Аромат в среде N ₂ O
Полиэтилен	2,65	1,35
Полипропилен	1,47	0,20
Сополимер I	8,65	4,19

Процесс пропитки проводился в среде диоксида углерода и окиси азота в СКФ условиях. Эксперимент проводился при следующих массовых соотношениях 50/5/1 (диоксид углерода, аромат, полимер), температуре 333,15 К и давлении 17,3 МПа в течении 120 минут. Авторы представленной работы [59] рекомендуют пропитать древесину метилметакрилатом и стиролом в среде СК диоксида углерода. В целях улучшения качества и повышения эксплуатационных характеристик исходного материала предлагается процесс проводить с последующей полимеризацией.

Самый благоприятный результат при пропитке дугласской сосны была достигнут за счет применения методики барботирования. Процесс пропитки проводился в течении 10 – 20 минут, а глубина пропитки достигло до 30 процентов от толщины образца. Процесс проводился в среде СК диоксиде углерода ($T=313,15$ К, $P=10,5$ МПа) через избыточное количество составляет 10 процентов [60].

В целях исключения остаточного мономера, после сброса давления до атмосферного, осуществляется процесс сушки. Сушка происходит при повышенной температуре ($373,15$ К), параллельно идёт процесс полимеризации. Степень набухания композита оценивается в воде. Объемное набухание составило 10 процентов, а у исходного оно равнялось 15 процентам, после 23 дневного удержания. В случае со стиролом было установлено высокое сосредоточение полистирола на поверхности образца. Полистирол образует оболочку для стирола, в следствии чего уменьшается водопоглощение. Технология пропитка полистирола используется в швейной промышленности для пропитки синтетических волокон [61], шерсти или хлопка [62]. Органический краситель транспортируется за счет растворения в СК среде диоксида углерода.

В авиационной и космической промышленности требуется высокое качество элементов конструкции. Эксплуатация конструкции осуществляется при больших интервалах температур, вследствие чего материалы конструкций должны обладать высоким антиокислительным потенциалом. Для этого проводится многоступенчатый процесс пропитки углеродно-матричных материалов полимерными материалами с последующим пиролизом полимеров.

При этом достигаются высокие показатели у описанной технологии, а плотность матрицы достигает 95 процентного значения. В отставшую часть входят изъяны, связанные с микропустотами и микротрещинами. Геометрические размеры, и изъяны оцениваются до 0,1 мкм. В результате эксплуатации, у этих материалов, наблюдается высокие темпы износа.

Чтобы устранить микропустоты и микротрещины не помогает давление в 70 МПа, то есть не получается продавить высоковязкий полимер в структуру матрицы. Можно сделать вывод по использованию конвективного метода, с помощью которого возможна лишь периферийная пропитка. Теплофизические характеристики веществ неотъемлемая составляющая технологических решений. Из-за высокой вязкости растворенного полимера, эффективность конвективного метода оставляет желать лучшего. В работах [46, 63-67] предложено оптимальное решение проблем за счет использования пропана СКФ состоянии.

Известна компания (Separex), основное направление и продукт которой «СК экстракционная технология» и выпуск оборудование для воплощения экстракционной технологии. На сегодняшний день это компания решает проблемы связанные с исключением сложных кислот из технологического процесса, проблемы по пропитке в целях предотвращения старения бумаг [68].

Обобщая описанный выше метод, нужно отметить некоторые аспекты данной технологии, а именно, в применении СКФ при всей универсальности, и эффективности, есть ограничения. При реализации метода пропитки, пропитываемый материал должен растворяться в носителе в СКФ состоянии (фазовое равновесие).

В работе [69] предложен подход, который позволяет осуществить процесс пропитки. В случае, когда пропиточный материал не растворяется в СКФ, материал пропитки приводят в насыщенное состояние с жидкостью-носителем (вода), и осуществляют введение полученного раствора в присутствии СКФ. Еще одной отличительной чертой обсуждаемой технологии является возможность пропитки полимера, в котором пропиточный материал плохо растворим или не растворим. Жидкость-носитель (вода) может не растворяться в СКФ или вода нерастворима в полимере.

Первостепенное назначение СКФ в этом подходе заключается в инициировании набухания полимера. В процессе данной технологии в сосуде под давлением полимер набухает, поры расширяются, тем самым эффективность проникновения жидкости-носителя и материал пропитки улучшается. При СКФ параметрах данная система отстаивается в течении 20-40 минут, после чего осуществляется сброс температуры и давления до атмосферного. Как следствие жидкость-носитель покидает пределы полимерной матрицы, из-за уменьшения растворимости жидкость-носителя материал пропитки, оседает в структуре матрицы.

Любой СКФ подходит данному методу, большое внимание уделяется веществам, которые нетоксичны и инертны относительно материала пропитки (жидкости-носителю и полимеру). На первое место необходимо определить относительную инертность СКФ, особенно важен этот факт, когда речь идёт о пропитке полимеров биологически активными компонентами. А что касается относительной растворимости СКФ в полимере, то для этой технологии достаточным является минимальное соотношение растворимости СКФ среды в полимере, лишь бы хватило это соотношения для набухания полимера и жидкости-носителя. Есть ещё одна особенность при реализации представленной технологии. Растворимость не должна быть столь большой, что привело бы к разрушению формы полимерной матрицы и разложению полимера в СКФ среде.

Обобщая, можно сказать, по материалу пропитки нет ограничений. А что касается применения СКФ технологий в производстве лекарственных препаратов, то в России темпы реализации этих технологий не так уж и высоки, если сравнить с передовыми странами, такими как США, Франция, Германия, Япония, Китай. Эти страны реализовали в промышленных объемах процесс получения лекарственных средств, у которых качество на несколько порядков лучше. Они в своем использовании исключают побочные эффекты от применения.

Жидкость-носитель, в термодинамически нормальных условиях, находится в жидкофазном состоянии. Желательным свойством является полная растворимость материала пропитки данной жидкостью (растворителем). И именно при таком подборе облегчается процесс промышленной реализации. В предыдущей работе [69] оговаривался тот факт, что полная растворимость пропиточного состава не требуется. На основании кратких изложений научных аспектов пропитки других авторов, жидкости-носители могут дополняться различными компонентами коллоидных суспензий, а также двухфазными дисперсными веществами.

Касательно СКФ технологии жидкость-носитель (растворитель) должен быть доступным, дешёвым и инертным (нетоксичным) относительно материала пропитки (полимеру) и СКФ. При подборе жидкость-носителя (растворитель), желательным является тот факт, чтобы молярное соотношение растворимости не имела высокой степени в СКФ условиях технологического процесса. Если осуществить все в обратном порядке, то жидкость-носитель выйдет из равновесной системы, в результате чего материал пропитки будет в сухом остатке.

На основании научных трудов авторов [69], в качестве жидкость-носителя могут быть использованы различные органические растворители (метанол, этанол, гексан), а также их смеси в разных молярных соотношениях. К минусам этих веществ относится токсичность, дороговизна, реакционная активность и способность растворять полимер в СКФ условиях. Если сравнить органический растворитель и воду, то большее предпочтение у воды. По мнению авторов, некоторые недостатки органического растворителя можно понизить, если прибегнуть к смешиванию органического растворителя и воды в требуемых молярных соотношениях.

Как было отмечено выше, по сути любой набухающий полимерный материал, включая гомо- сополимеры, можно использовать в данном подходе. Этому изобретению отвечают полиолефины, полиамиды, полиэфиры, полиуретаны, полиакрилаты, поликарбонаты, полиацетилены,

полиизопреновые каучуки, полистиролы, стиролбутадиеновые полимеры, хлоропреновые полимеры, полиэфирамиды, винилхлоридные полимеры, натуральные каучуки, бутилкаучуки, нитрильные каучуки, силикон, полимеры поливинилового спирта, полимеры производных целлюлозы, полимеры молочной и гликолевой кислот и их комбинации. Предпочтительными все же являются без ограничения полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полиамид, белок и полимеры, приготовленные из молочной и гликолевой кислот, а также сополимеры последних.

В случае коллоидной суспензии или двухфазной дисперсии согласно [69] требуется организация пульсаций или непрерывного перемешивания в процессе пропитки, гарантирующих равномерное распределение взвешенных частиц материала пропитки в жидкости-носителе.

При более высокой температуре процесса имеет место большее набухание полимера и большая степень его пропитки. Однако, пределы повышения температуры определяются температурой деградации материала пропитки (особенно это касается биологически активных веществ) и полимера, в том числе температурой плавления последнего.

Что касается давления в процессе, то лишь до некоторых повышенных его значений оно способствует большему набуханию полимера. Многие биологически активные вещества, типа полипептидов, разлагаются или же теряют свое действие в условиях высокого давления, особенно если это имеет место на протяжении длительного времени.

Большее время процесса способствует более глубокой пропитке полимера. Время процесса связано с геометрическими размерами полимерного образца. Например, для пропитки водным красящим раствором шарика полиэтилена (диаметром 3 мм) требуется 2 часа. Для той же степени пропитки полиэтиленовой пластины (25x25x5 мм) требуется 6 часов [69]. Однако, определяющим все же к установлению времени пропитки является степень деградации материала пропитки или полимера при условиях процесса.

Чем выше у полимера плотность, кристалличность, ориентация, тем сложнее его пропитать соответствующим компонентом.

В описанном подходе возможно использование субкритического флюида вместо сверхкритического. Особенно важным является и тот факт, что в этом случае, в отличие от предыдущего, отсутствует нежелательное экстрагирование добавок из обрабатываемого полимера.

На фоне изучения процесса пропитки и модификации полимеров представляется уместным обсуждение процесса пропитки иных материалов и изделий, но опять таки полимерами.

К примеру, традиционно пропитка керамических материалов осуществляется посредством погружения куска керамики в ёмкость с химическим раствором, жидким шламом или расплавом, как правило в условиях вакуума с целью удаления воздуха, задержанного корою. Для достижения цели обычно требуется многократное погружение. При этом зачастую в процессе пропитки имеет место закупорка проходов внутри керамического материала. Способствуют этому и высокая вязкость некоторых пропиточных материалов, а также значительные (по сравнению с размерами пор) размеры частиц шлама.

В патенте [70] предложен процесс, основанный на обсуждённых выше принципах; при этом речь шла о таких полимерных, наполнителях пористых керамических материалов, как полисиланы, поликарбосиланы, поликарбосилазаны. В частности, для пропитки нитрида кремния и боросиликата алюминия полисилан был предварительно растворён в сверхкритическом пропане и далее по процедуре. Сканирующий электронный микроскоп зафиксировал осаждение полимера на внутренних поверхностях пор в виде плёнки с гладкой поверхностью. Причём было обнаружено, что полимерный материал осаждался на внутренних поверхностях совершенно одинаково и независимо от расстояния до внешних поверхностей исходного материала. Таким образом, было показано, что пропитка пористого керамического материала с использованием

сверхкритического флюидного растворителя может быть осуществлена без каких-либо проблем, связанных с закупоркой рабочих поверхностей.

И наконец, прокомментируем содержание некоторых публикаций [38, 71-89] последних пяти лет.

Начнем с монографий под номерами [71-74, 76, 89] в перечне использованных источников литературы. Монография А.К.Чернышева и др. [71] по сути является энциклопедией по диоксиду углерода, одному из важнейших рабочих сред сверхкритических флюидных технологий, включая и процесс пропитки в СКФ-условиях. В книге Т.Р. Билалова и Ф.М. Гумерова [72] как минимум половина объема посвящена синтезу палладиевого катализатора с использованием импрегнационного процесса, осуществляемого в СКФ-условиях для CO_2 -растворителя. Синтез успешен и перспективен. Глава монографии Ф.М. Гумерова и др. [73] посвящена сверхкритической флюидной переработке целлюлозосодержащего материала (листовой чай) с процессом набухания основы в СКФ-условиях. Именно, набухание является одним из условий эффективной пропитки лигноцеллюлозных материалов. Монография К.Г. Боголицина и В.В. Лунина [74] целиком посвящена физико-химии лигно-целлюлозных материалов с параграфом, посвященным методам переработки, прежде всего, древесины с использованием сверхкритических флюидных сред. Учебно-научное издание Д.Г.Амирханова и др. [76] рассматривает вопрос растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах, который является определяющим для вывода о возможности и целесообразности реализации СКФ-процесса в том или ином случае. Научная монография [89] охарактеризовывает альтернативные растворители для «Зеленой» химии, включая и сверхкритические флюидные среды.

Периодическая литература [10, 11, 38, 75, 77-88] охватывает вопросы СКФ-импрегнационного процесса применительно к задачам синтеза катализаторов, пропитки древесины и бумажных носителей, покраски полимерных волокон, пропитки оптических полимерных линз и полимерных

материалов в целом, а также карбонатного щебня. Рассматриваются вопросы растворимости в СКФ-средах, набухания материалов, прежде всего, в СК-диоксиде углерода, принципов и схем реализации СКФ-импрегнационного процесса, а также его моделирования.

1.4 Качественный щебень, как один из важнейших факторов высокой эксплуатационной эффективности дорожных покрытий

На сегодняшний день модернизации дорожной отрасли уделяется большое внимание на федеральном и на региональном уровнях, и все это сопровождается финансовой поддержкой. Тем самым подтверждая о большой значимости автомобильных дорог, и влияние транспортной инфраструктуры на развитие региона и в целом всей страны.

По словам президента Республики Татарстан транспортная инфраструктура, а именно автомобильная дорога, является вечной проблемой, всё время требующая внимания, а для России с огромной территорией и тем более. Не только правительство, но и все горожане нашей страны сталкиваются с этой не решенной проблемой, проблемой царских времен и жизненно важным аспектом для всех регионов. Решение этой проблемы даст большой толчок для роста экономики и экономическую стабильность, большой и малый бизнес станет конкурентоспособным, не только внутри нашей страны, в результате чего даст развитие целому региону и даже решит многие социальные задачи [31,91-93].

На сегодняшний день в дорожном хозяйстве нашей страны большой дефицит в доступных и качественных материалах [7, 8]. На первое место выходит, прежде всего, ценовые характеристики и качество материалов дорожного полотна. Такая проблема всегда вызывает болезненную общественную реакцию, которая не уменьшается и на сегодняшний день. Правительство нашей страны каждый год выделяет финансы на строительство и реконструкцию дорожного полотна, но результат от этих

финансовых вливаний по-прежнему малоэффективен. Низкие показатели качества материалов дорожного полотна, как следствие, приводит к износу и разрушению дорожного полотна [31, 91-93]. Тем самым уменьшается нормированный срок эксплуатации дороги, и возникает необходимость в осуществлении внепланового ремонта с последующей заменой основания. Такая тенденция наблюдается даже на недавно построенных автомобильных дорогах, которые изначально не соответствуют основным требованиям и изнашиваются в ускоренном темпе и не выдерживают больших современных транспортных нагрузок.

Использование и разработка высококачественных каменных материалов для дорожного полотна в 2014 году стал в основу приоритетного направления развития нашей страны. В действительности для создания основания автомобильных дорог часто используется щебень и речной песок. Нехватка качественного щебня, например, в Республике Татарстан, в котором средняя марка карбонатного щебня сопровождается невысоким показателем (от 400 до 600), заставляет искать новые пути решения с материалами основания дорожного полотна. При этом потребности в щебне только на Северо-Западе России оцениваются в 122 млн. тонн ежегодно. Высокомарочный гранитный щебень находится в Урале, но ввоз щебня марки 1000-1200, экономически неэффективно. Недостаток вагонов для транспортировки щебня и высокие тарифы на перевозку, что существенно ограничивает возможности использования привозного камня в центральных регионах страны и увеличивает его стоимость. Такое положение вещей характерна всему европейскому региону России [31].

В современных условиях активное использование ресурсосберегающих технологий – перспективное и актуальное направление. Важным является экономия материальных и энергетических затрат на проведении дорожных работ. В решении проблем ресурсосбережения можно выделить три основных направления экономии и эффективного использования ресурсов:

- широкое применение местных материалов;

- использование вторичных материальных ресурсов;
- продление сроков службы дорожных конструкций [9].

В направлении применения местных материалов следует подчеркнуть в первую очередь такие решения технического характера, как применение местные каменных материалы с низкими характеристиками, а также нефтесодержащих отходов, горючих сланцев нефтедобывающих регионов РТ и других местных ресурсов.

Технические решения по расширению применения местных малопрочных известняков могут дать довольно высокий экономический эффект.

Наряду с указанной технологией на автомобильных дорогах местного значения с маленькой пропускной способностью движения можно применять асфальтобетонные смеси, приготавливаемых полностью на известняковом щебне, что также дает существенный ресурсосберегающий эффект. При устройстве слоев дорожных оснований эффективным является применение слоев из щебня марок 600 и даже 400, пропитанных жидким битумом.

Расчет экономического эффекта, от замены части высокопрочного щебня стоимостью 1700-2000 рублей за кубический метр, местным известняковым щебнем, стоимостью 1300-1500 рублей за кубический метр показывает, что при устройстве дорожных покрытий помимо экономии высокопрочного щебня достигается и сокращение финансовых затрат. В размере от 500 до 4000 тысяч рублей за километр, в зависимости от категории автомобильных дорог.

Объемы поставок высокопрочного щебня для строительства и ремонта дорог весьма велики и, при устройстве 1 км верхнего слоя покрытия на дорогах местной сети использование ресурсосберегающей технологии, позволяет высвободить 78 железнодорожных вагонов, необходимых для доставки высокопрочного щебня в районы строительства. Для строительства дорог 1-й и 2-й технической категории – до 70 вагонов и более, что позволяет значительно сократить затраты энергии на перевозку. Из этих соображений

создание инновационных технологий с целью повышения качества дорог местного и федерального значения и укрепления щебня из карбонатных пород РТ, является очень актуальной задачей, в рамках решение которого увеличится качество щебня и которая позволит получить высокоэффективный материал для автомобильных дорог.

В мировой практике существуют различные технологические решения по пропитке карбонатного щебня [9-11]. В одной из работ процесс пропитки осуществляется при технически нормальной температуре, и под избыточным давлением до 6 МПа в течении 2-5 минут. Пропитка щебня осуществляется каменноугольными и сланцевыми маслами с добавлением расплавленного битума в соотношении до 3-4 процентов от всей массы карбонатного щебня. Ещё не мало важным элементом этой технологии [9] является интенсивное механическое перемешивание содержимого, до тех пор, пока щебень не покроется равномерным адгезионным слоем. В процессе применения этой технологии показатели водопоглощения карбонатного щебня уменьшаются до 2,96 раза по отношению к исходному.

Если рассмотреть работу [40], пропитка известнякового щебня осуществляется следующим образом. Первым этапом этой технологии является процесс сушки щебня до постоянной массы, затем в целях пропитки подается расплавленный при 120 °С вязкий битум. Тяжелый нефтяной шлам подается с помощью борной кислоты. В состав борной кислоты входит диэтаноламин и жирные кислоты растительного происхождения. Соотношение реагентов в борной кислоте составляют следующим образом 1:3:(0,5-2,5). Принятые соотношение борной кислоты в составе битума может достичь двух процентов. Тем самым мольное соотношение между нефтяным шламом и щебнем составляет 2 процента от массы загрузки щебня. В результате технологического процесса повышена грибостойкость, а водопоглощение снизилось до 0,9 процентов.

Укрепление щебня в работе [11] проводилось с помощью расплавленной серы. В процессе реализации технологического процесса

пропитки возникает равновесный конструктивный материал у которого высокие характеристики динамической вязкости, что способствует интенсивной диффузии. После провидения процесса пропитки карбонатного щебня жидкой серой, на поверхности продукта возникает приповерхностная градиентная оболочка, которая может перенести более тяжелые механические воздействия. Оболочка помимо целостности механического рода, изолирует структуру карбонатного щебня от попадания влаги в пористую матрицу, то есть жидкая сера работает в виде капсулы. Такая пропитка называется корочкообразной пропиткой. Для которой характерен факт корочковой пропитки. Такой характер наблюдается и для выше описанных технологических процессов. В описанных технико-технологических решениях пропитки матрицы используется пропиточный материал в жидкофазном состоянии. Если пропиточный материал находится в жидком состоянии, у которого высокая вязкость, низкие показатели взаимной проникающей способности, присутствие поверхностного натяжения, что влечёт за собой капиллярный эффект, который препятствует процессу проникновения пропиточного состава в пористую матрицу щебня. В качестве доказательства такого эффекта можно привести широкий ассортимент гетерогенных катализаторов. Производство которых осуществляется по методу корочковой пропитки. У этих катализаторов активные центры расположены лишь в маленьком приповерхностном слое гранулы, что в свою очередь уменьшает срок службы в следствие износа приповерхностного слоя и является недостатком корочковой пропитки[40, 64].

Использование таких методов пропитки карбонатного щебня, в дальнейшем при строительстве автомобильных дорог и в последующей эксплуатации дорожного полотна, наблюдается интенсивной разрушение. В процессе разрушения оголяется внутренняя не обработанная часть щебня, которая впитывает в свою пористую структуру воду, что ускоряет процесс разрушения.

Следует отметить еще один существенный недостаток традиционных методов – отсутствие сцепления между камнями. Существующие решения, направленные на устранение этой проблемы, заключаются в обработке вяжущими веществами, создании заклинивания и дополнительной цементации. Однако, следует отметить, что цементогрунтовые дорожные одежды, несмотря на то, что имеют высокий показатель сцепления в линейно-протяженных объектах характеризуются образованием трещин при воздействии динамических нагрузок [97].

Такая же проблема характерна и для производства шпал. Так как большие территории нашей страны – это Сибирь и северные регионы, этим регионам характерны длинные, морозные зимы и вечная мерзлота. В таких суровых условиях железобетонные шпалы малоэффективны. Железобетонные шпалы при таких температурных диапазонах сильно деформируются, из-за чего они дают трещину и разрушаются. Таким образом, для северных районов нашей страны, оптимальным материалом для укладки железнодорожных путей является деревянные шпалы [98]. Деревянные шпалы на сегодняшний день пропитывают такими токсичными веществами как креозот и различными антисептиками. В основу этих пропиточных материалов входят соединения фенольного ряда, которые очень вредны как для людей, так и для окружающей природы. Каждый год в России пропитываются деревянные шпалы в объеме 7 000 тысяч штук, а также брусья для стрелочных переводов в объеме до 4000 комплектов. Которые в свою очередь пропитываются очень вредными соединениями относящимися к второму классу опасности [99].

Деревянные шпалы и их эксплуатационные характеристики первостепенно зависят от породы древесины и природных условий. Средний срок эксплуатации деревянных шпал составляет от 7 до 40 лет. У деревянных шпал основная проблема – это гниения. Гниение в основном происходит в местах крепления рельсов.

Сегодня ряд предприятий находят новые решения пропитки шпал [100]. Однако, принципиальных изменений в технологическом процессе не наблюдается десятилетиями. Тогда как, в Европе предложены и используются новые более инновационные методы пропитки [101-103]. От того, чем пропитывают шпалы и как, зависит их долговечность и надежность.

СКФ технологии это технологии в основании которых лежит использование сред в суб- и СКФ состояниях. СКФ технологии на сегодняшний день являются одним из новых и многообещающих направлений развития научно-технического комплекса некоторых регионов и страны в целом. В СКФ состоянии вещества объединяют уникальные свойства жидкого и газообразного состояния. о чем говорится в разделе 1.2. Кардинальное изменение теплофизических свойств в СКФ состоянии, предопределяет его проникающую способность в поровое пространство как карбонатного щебня так и деревянных шпал. Эффективность применения СКФ технологии доказано многочисленными исследователями как в России так и за рубежом, а касательно применения, то уже существует промышленно реализованные технологические линии. Качественными примерами являются: процесс синтеза и регенерации гетерогенных катализаторов [44, 69], импрегнации древесины фунгицидами [64] и другие.

Факт актуальности характеризуется использованием в качестве пропиточного состава экстракта нефтяных отходов. Нефтяные отходы это вещества приносящие вред окружающему миру. В качестве нефтяных отходов вступают нефтесодержащие отходы, шламы которые не нашли применения на нефтеперерабатывающих заводах. Некоторое количество товарной нефти теряются с оборота в результате аварий в пунктах сбора первичной продукции нефтяных скважин и в технологических линиях подготовки нефти, и вместе со сточными водами. Также наблюдаются потери при срыве режимов работы установок и чистке промышленного оборудования. Выше перечисленные нефтесодержащие отходы, относятся к

отходам производства и сбрасываются в открытые природные амбары и носят название «нефтешлам».

Таким образом, предложенная в данной работе технология сверхкритической флюидной пропитки щебня и железнодорожных шпал компонентами нефтяных шламов, является актуальной задачей на сегодняшний день. При этом работа направлена на развитие таких приоритетных направлений науки как: "Рациональное природопользование" и «энергоэффективность, энергосбережение».

Выводы по главе 1:

- 1) Определяющим для успешного осуществления, оптимизации и моделирования процессов экстракции и импрегнации является наличие базы данных по термодинамическим, теплофизическим и кинетическим характеристикам систем в сверхкритическом флюидном состоянии.
- 2) Обращение с нефтяными шламами является сложным и трудоемким процессом. Более того, среди применяемых технологий нет безотходных и экономически рентабельных. В отличие от традиционных методов утилизации нефтяных шламов, СКФЭ технология позволяет не только утилизировать шламы, но и выделять товарный нефтепродукт.
- 3) Процесс пропитки высокопористых твердых матриц с использованием растворителя в сверхкритическом флюидном состоянии является наиболее эффективным, перспективным и востребованным.

ГЛАВА II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И ИМПРЕГНАЦИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ СРЕД

Из числа ключевых вопросов, заслуживающих повышенное внимание, в процессах экстракции нефтяных шламов и импрегнации пористых материалов с использованием сверхкритического флюидного состояния можно выделить:

1) Выбор и обоснование сверхкритических флюидных сред в качестве растворителя и использование их в рамках задачи импрегнации высокопористых материалов.

2) Определение поведения фазового равновесия растворителя (пропан-бутановая смесь), предполагаемого к использованию в СКФ состоянии в параметрах проведения процесса импрегнации высокопористых материалов.

3) Определение поведения фазового равновесия компонентов нефтешлама в пропан-бутановой смеси в параметрах проведения процесса импрегнации высокопористых материалов.

2.1. Сверхкритические флюидные среды, их свойства и обоснованность их использования в качестве растворителей в рамках задачи обработки высокопористых матриц

Данный вопрос концептуально освещен во введении и достаточно подробно представлен в главе 1 и к перечисленным выше литературным источникам можно добавить работы [104-108].

Основной целью данного исследования является разработка технологии по снижению водопоглощения щебня даже при условии дробления щебня во время эксплуатации путем равномерной сквозной пропитки. Для достижения поставленной цели использован сверхкритический флюидный (СКФ) импрегнационный процесс, который представляет собой процесс пропитки с применением растворителя в

сверхкритическом флюидном состоянии, пропитывая щебень деасфальтизатором, экстрагированного из нефтяных шламов путем жидкостной экстракции.

Для осуществления процесса экстракции нефтяных шламов и СКФ-пропиткой полученным экстрактом карбонатного щебня необходимо соблюдение некоторых дополнительных условий:

- пропиточный материал должен иметь высокую растворимость в экстрагенте на первой стадии комплексной технологии
- на втором этапе предлагаемой технологии предполагается снижение растворяющей способности растворителя (пропан-бутан), с целью осаждения растворенного в нем экстракта в карбонатном щебне.

Немаловажным фактором осуществления эффективной экстракции нефтяных шламов является выбор оптимального растворителя. От правильного выбора которого зависит эффективность процесса, качество и конкурентоспособность извлекаемого продукта.

В работах [9-11] рассмотрены различные технологии извлечения тяжелых нефтяных остатков. В работе [9] рассмотрен процесс сверхкритической экстракции при добыче и переработке нефти и газа и технология деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков. В работе [10] авторы представили процесс экстракции нефтяного шлама с использованием бинарной системы «сверхкритический диоксид углерода—ионная жидкость». Представлены экспериментальные работы по деасфальтизации и демееталлизации нефтяного шлама из азербайджанских нефтей с применением бинарной системы «сверхкритический диоксид углерода — ионная жидкость». Целью данных авторов была очистка нефтяных шламов от смолисто—асфальтеновых веществ и металлоорганических соединений. В работе [11] проведена сверхкритическая флюидная экстракция органического вещества углеродсодержащего сырья. Эксперименты показали, что особенности геологического происхождения углеродсодержащего сырья не влияют на избирательное извлечение углеводородов, в особенности алканов

и нафтенев. Во всех исследованиях указанных выше для обработки углеродсодержащего сырья применяется диоксид углерода и его смеси. Но, несмотря на несомненные преимущества диоксида углерода как растворителя, его нельзя рассматривать как универсальный экстрагент. В мировой практике всё более нарастающее применение в качестве растворителей находят и другие соединения. К ним можно отнести этилен, пропан, бутан и воду в СКФ состоянии [40, 42, 43, 64, 97]. Вода в сверхкритическом флюидном состоянии растворяет практически все органические соединения [42], которые не разлагаются при высоких температурах. Но большой проблемой является довольно высокие параметры его сверхкритического флюидного состояния: $t_{кр} - 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} - 22 \text{ МПа}$. Современные технологии позволяют создавать установки, которые отвечают таким требованиям, но технически сложно работать в этом диапазоне температур и давлений. Наиболее актуальными экстрагентами для нефтяной промышленности, в частности для экстракции нефтяных шламов, являются пропан, бутан и их смеси. Пропан и бутан входят в класс алканов. Они являются «родственными» углеводородами с соединениями входящими в состав нефтешламов. Сырьем для их производства являются в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. По сравнению с другими растворителями пропан-бутан обладает относительно низким значением критических параметров (давление, температура). Критические параметры пропана и бутана согласно [43] характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр}=369,82 \text{ К}$ ($96,67^\circ\text{C}$), $P_{кр}=4,247 \text{ МПа}$; бутан $T_{кр} =425\text{К}$ ($151,85^\circ\text{C}$), $P_{кр} =3,797 \text{ МПа}$. Для коммунально-бытового потребления промышленно производят их смесь [17], содержащая 75% масс. пропана и 25% масс. бутана.

Основными факторами эффективности экстракции являются:

- высокая растворимость деасфальтизата в пропан—бутановой смеси
- быстрое уменьшение растворяющей способности пропан—бутановой смеси, в следствие чего происходит деасфальтизата.

Важно отметить, что подобная технология применительно к нефтешламам была уже осуществлена фирмой «ТЕХАСО» (США) на промышленной установке [63].

Сверхкритические флюидные растворители можно выбрать основываясь на следующие принципы:

- Полярность или неполярность растворителя. Вещества растворимы в подобных родственных им по химической структуре растворителях [40, 68].
- Чем ниже значение критической температуры растворителя, тем ниже энергетические затраты в процессе и большая возможность обрабатывать термолабильные вещества; чем ниже значение критического давления растворителя, тем ниже энергетические затраты.
- Использование смесей регулируемого состава, а не чистых веществ, на роль растворителя позволяет регулировать значение критических параметров посредством подбора соответствующих концентрации компонентов.
- В области давлений, меньших значения давления в верхней (второй) кроссоверной точке, растворяющая способность растворителя возрастает по мере стремления температуры к ее критическому значению; в области давлений, больших значения давления в верхней кроссоверной точке, наблюдается обратная тенденция [40, 68].
- В области низких давлений преимущественно растворяются жидкие углеводороды, а в области высоких давлений – твердые [40, 68].
- В области низких давлений преобладает разделение по температурам кипения, а в области высоких давлений – по сродству.

- Экстрагент селективен по отношению к конкретной компоненте смеси или раствора, если летучести экстрагента и этой компоненты одного и того же порядка.
- Важной характеристикой вещества, определяющей его качество как растворителя или экстрагента, является значение его диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) [40, 68]. Очевидно, что чем ближе по величине силы взаимодействия между одноименными молекулами различных веществ, тем легче смешиваются эти вещества. Значение величины диэлектрической проницаемости жидкого диоксида углерода близко к значению одноименной постоянной для неполярных и слабополярных веществ. Как следствие, можно сделать вывод о том, что жидкий диоксида углерода хорошо растворяет эфирные масла, карбонильные и жирорастворимые соединения, витамины, токоферолы, алколоиды в виде оснований и другие.
- CO_2 , этан и этилен в жидком состоянии хорошо смешиваются с парафинами с числом атомов углерода до 20. Как следствие, эти вещества в сверхкритическом флюидном состоянии являются хорошими растворителями для смесей этих низкомолекулярных парафинов;
- Способность аммиака образовывать водородные связи способствует разделению веществ, содержащих гидроксильные группы и аминогруппы.

2.2. Характеристики фазовых равновесий потенциального растворителя (пропан/бутановая смесь), предполагаемого к использованию в СКФ состоянии

Определение характеристик фазового равновесия пропан-бутановой смеси обусловлена различными фазовыми состояниями между экстрагентом и растворителем в обсуждаемых процессах. Именно, характеристики фазового равновесия дают наиболее четкие представления о параметрах границ различных фазовых состояний. На рисунках 2.1-2.4 представлены фазовые диаграммы для бинарной системы пропан-бутан [42, 43, 97].

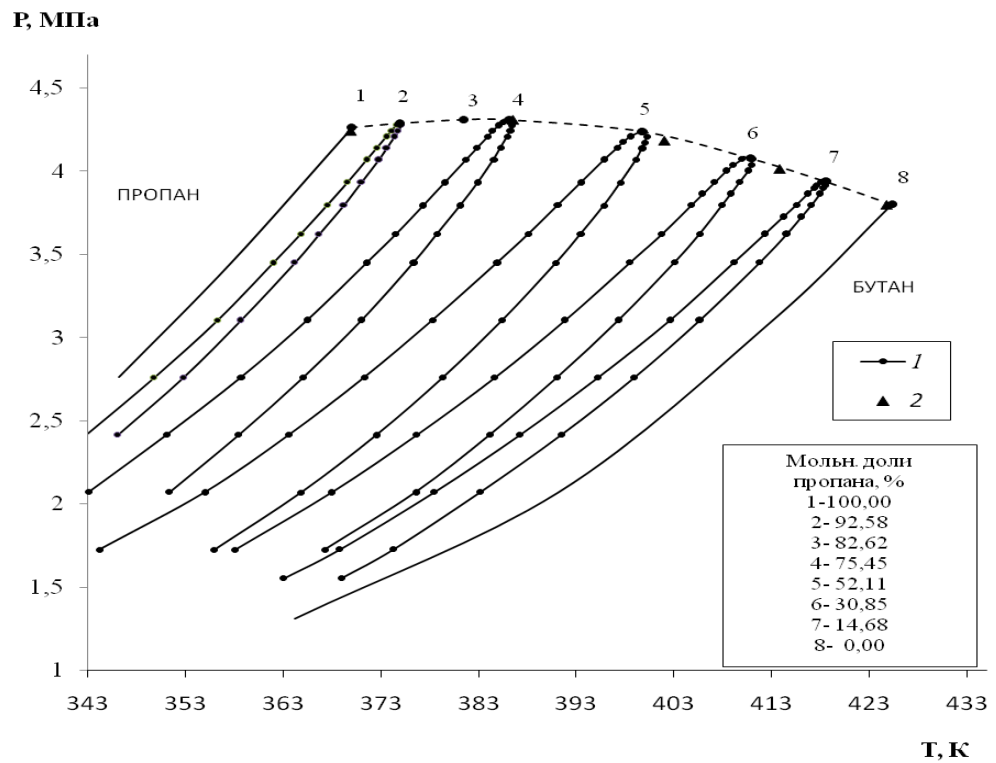


Рис. 2.1. P-T диаграмма бинарной системы пропан/бутана [42, 97].

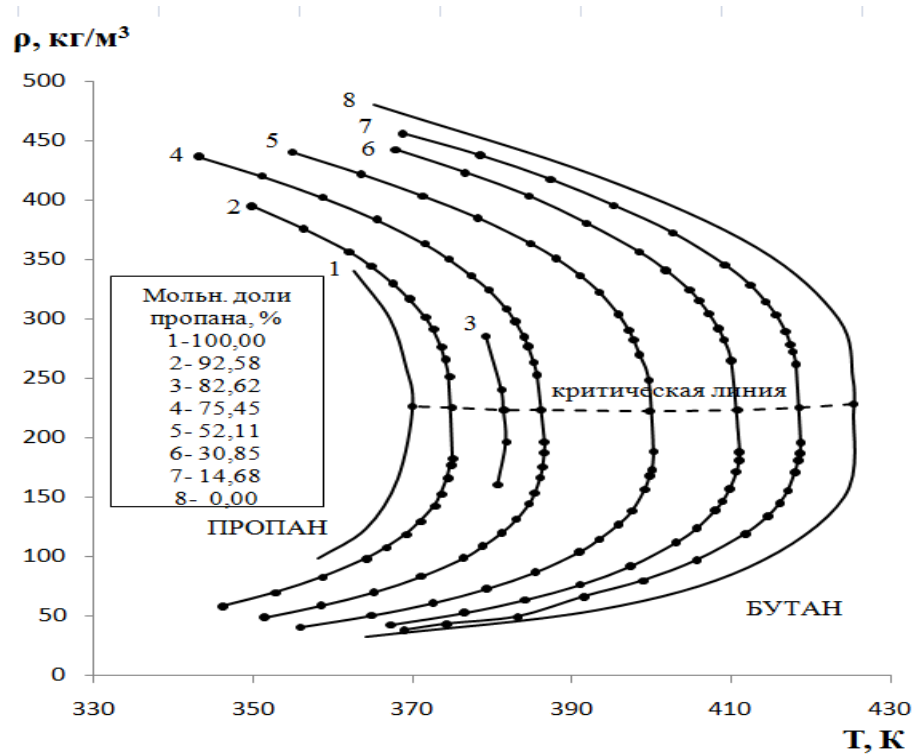


Рис. 2.2. ρ -T диаграмма бинарной системы пропан/бутана [42].

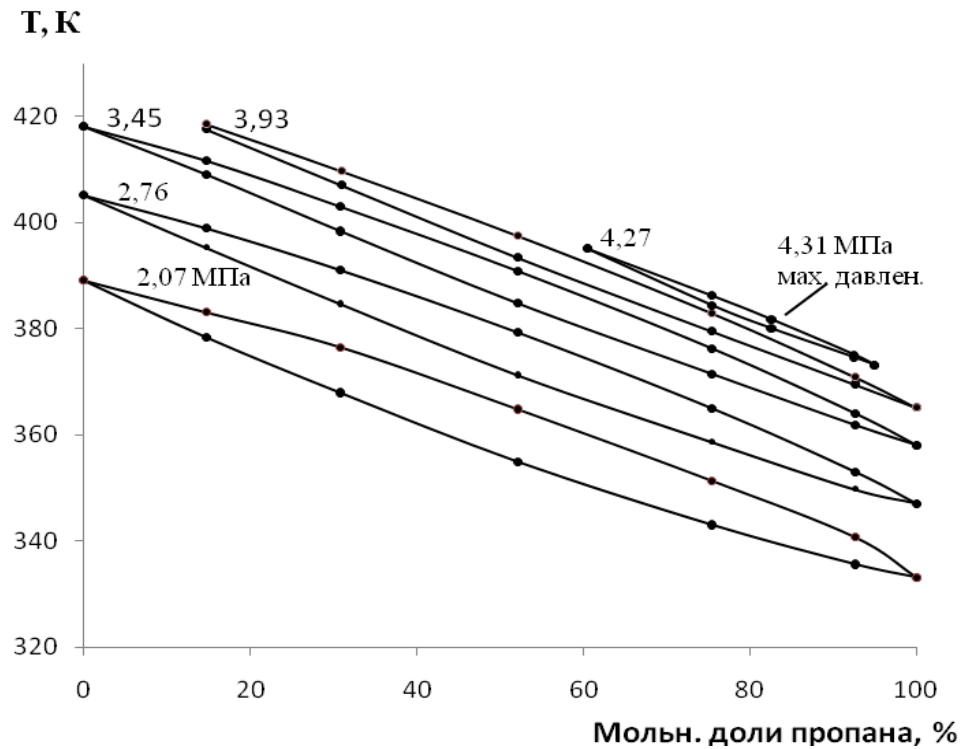


Рис. 2.3. T-x диаграмма бинарной системы пропан/бутана [42].

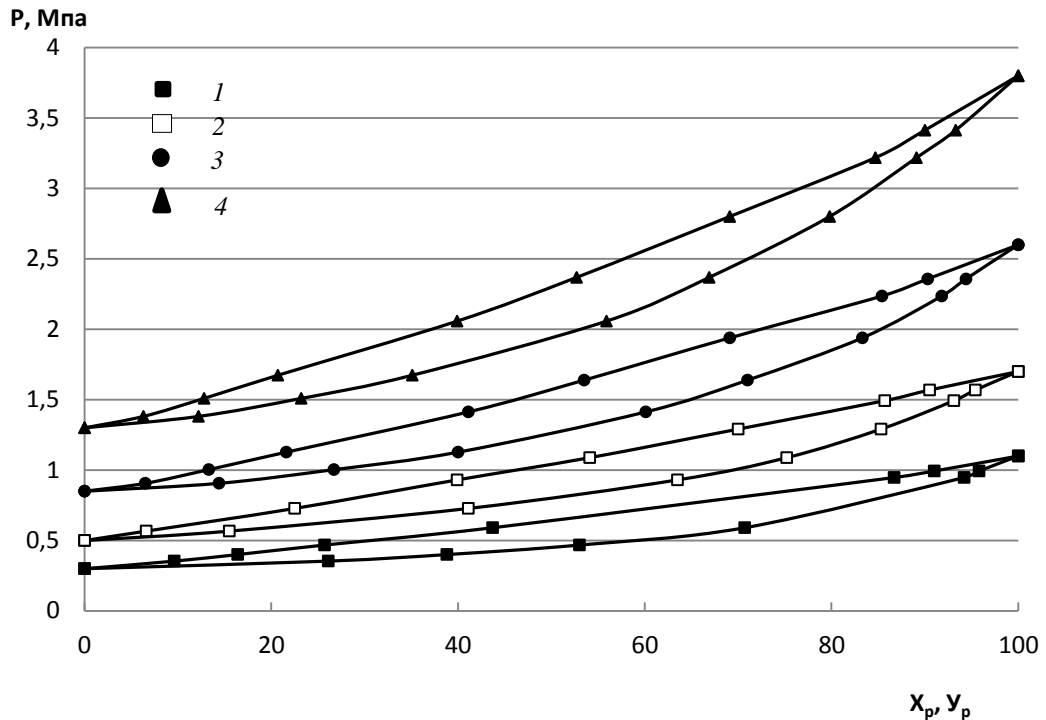


Рис. 2.4. P-x диаграмма бинарной системы пропан/бутана [97], где 1 – 304,14К; 2 – 323,1К; 3 – 343,17К; 4 – 363,38К.

Главным фактором влияющим на эффективность процесса на первой стадии комплексной технологии является высокая растворимость деасфальтизата в пропан/бутановой смеси. На втором же этапе технологии основную роль играет способность снижения растворяющей способности той же пропан-бутановой смеси по отношению к тому же деасфальтизату. Для осуществления второго этапа технологии необходимо изучить основы сепарационного процесса при использовании сверхкритических флюидных сред, так как данный процесс реализуется в сепараторе высокого давления.

Важно отметить, что в мировой практике проблемы растворимости веществ в сверхкритических флюидных мало изучены. Вопросы рассмотренные в работах [40, 64, 68, 97, 109, 110] посвящены данной проблеме и остаются предметом активных дискуссий.

Растворимость вещества в том или ином растворителе, в основном, определяется тремя главными факторами. К этим факторам можно отнести

природу растворяемого вещества и растворителя, их агрегатные состояния и термодинамические условия.

Существенное влияние на растворимость веществ в сверхкритическом флюидном растворителе оказывает два противоположенных фактора. Во первых увеличение температуры приводит к повышению давления насыщенных паров растворяемого вещества. А это приводит к увеличению растворимости растворяемого вещества в сверхкритическом флюидном растворителе. Во вторых, изменение температуры при неизменном давлении оказывает сильное влияние на плотность СКФ растворителя. При снижении температуры плотность уменьшается, что приводит к осаждению растворенного вещества из сверхкритического флюидного растворителя.

Растворимость модельного вещества и нафталина ($C_{10}H_8$) представлена на рисунках 2.5 и 2.6. Из графиков видно, что если мы будем находиться ниже первой кроссоверной точке P^* (рис. 2.7), то произойдет резкое снижение растворимости. С ростом температуры данное снижение становится более интенсивной.

Изучение изменения характеристик фазового равновесия и поведения растворимости в пропан/бутановой смеси в зависимости от термодинамических характеристик (температура, давление) позволяют нам определить оптимальные режимные параметры проведения жидкостного экстракционного (I) и сверхкритического флюидного сепарационного (II) процессов: (I): $P_{кр} \leq P_I < P^*$, $T_I < T_{кр}$; (II): $P_{II} = P_I$, $T_{II} > T_{кр}$. В данной исследовательской работе использовался состав смеси с содержанием 75% массовых пропана и 25 % массовых бутана со значениями критических параметров $T_{кр} = 386 \text{ K}$ ($\sim 113^\circ\text{C}$); $P_{кр} = 4,31 \text{ МПа}$ [43]. Первая кроссоверная точка для бинарной системы нафталин-диоксид углерода равняется примерно 13 МПа (рисунок 2.7). Хочется отметить, что в кроссоверной точке, вне зависимости первая это или вторая, с изменением температуры значение растворимости меняется на противоположенную. Важно помнить, что нафталин - это чистый углеводород. Работы велись с деасфальтизатом,

который является смесью углеводородов. И по этой причине приближенное давление первой кроссоверной точки бинарной системы пропан/бутан-деасфальтизат можно найти только на основе справочных данных по растворимости ключевых составляющих данной смеси. Из-за отсутствия экспериментальных данных по растворимости веществ в пропан/бутановой смеси в сверхкритическом флюидном состоянии авторы данного исследования могли только косвенно оценить данный параметр. Важность данного параметра (кроссоверной точки) заключается в следующем: при соблюдении условия $P_{II} < P^*c$ ростом температуры растворимость будет увеличиваться, а осаждение отсутствовать, что важно при экстракции деасфальтизата из тяжелых нефтяных отходов. А оценка характеристик чистого сверхкритического растворителя, а не его раствора, обусловлен тем, что СКФ-растворы, как правило, являются разбавленными и присутствие растворенного вещества не оказывает существенного влияния на значения критических параметров.

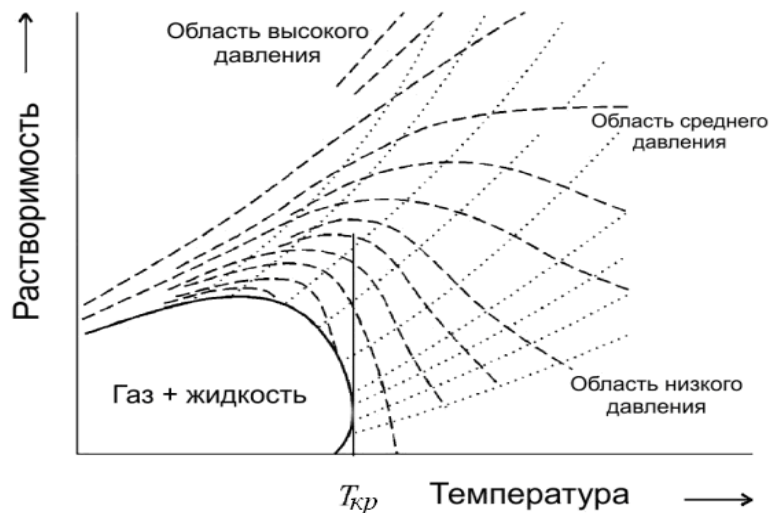


Рис. 2.5. Растворимость модельного вещества в зависимости от изменения температуры растворителя [68].

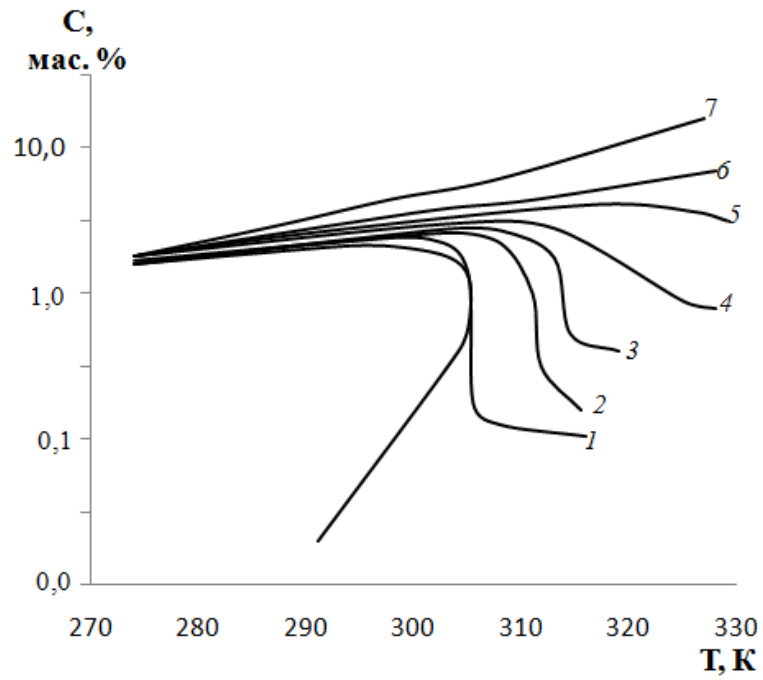


Рис. 2.6. Растворимость чистого нафталина в зависимости от изменения температуры растворителя [109].

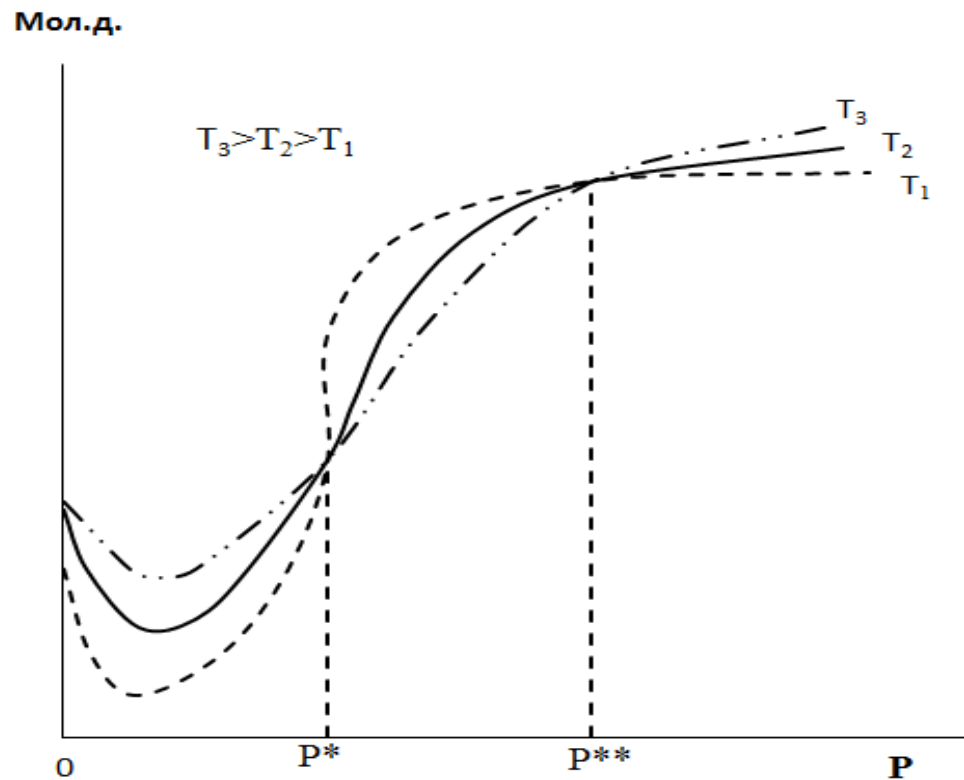


Рис. 2.7. Растворимость модельного вещества в зависимости от термодинамических параметров и кроссоверные точки [110].

2.3. Методы исследования равновесия «жидкость-пар» в докритической области и в сверхкритической области параметров состояния

Экспериментальные методы исследования фазовых равновесий хорошо рассмотрены в обзорной работе [111]. В этой работе рассматриваются очень большое количество различных экспериментальных методик. Их можно разделить на три метода: статический, динамический и хроматографический.

Динамические методы включают методы рециркуляции, методы потока и методы насыщения.

В рамках статического метода используется закрытая ячейка, в которую помещаются компоненты. Здесь нет грубого движения фаз, хотя часто используется мешалка для достижения равновесия. Ячейки могут быть переменного объема и иметь окошко для наблюдения. Определение фазовых составов может быть аналитическим или синтетическим методом.

Если фазовый состав определяется аналитически, то отбираются пробы обеих фаз. Это очень трудно сделать без нарушения равновесия в ячейке. Кроме того, нельзя допустить осаждение растворенного вещества перед анализом.

Если фазовые составы определяются синтетически, то очень точные количества соединений вводят в предварительно вакуумированную ячейку. Фазы не отбираются, а составы определяются путем расчета. Это требует знания точного соотношения давление-объем-температура для данной системы. Этот подход также может быть реализован с использованием ячейки переменного объема для определения фазовых переходов и / или определения критической точки.

В работе [112] описывается статический метод с ячейкой переменного объема, которая совмещает аналитический или синтетический режимы.

В работе [113] описывают новую методику, в которой определение растворимости основано на измерении диэлектрических постоянных.

Метод рециркуляции аналогичен статическому. Отличием является то, что в рециркуляционном методе используется внешняя циркуляция растворителя. Это помогает ускорить процесс уравнивания фаз. Внешние петли могут также облегчить отбор проб и / или анализ фаз. Однако дополнительная сложность часто сопряжена с дополнительными экспериментальными трудностями. Например, падение давления в контуре рециркуляции может привести к осаждению растворенного вещества из жидкой фазы.

В работе [114] использовали систему двойной рециркуляции для измерения растворимости полиэтиленгликоля в углекислом газе.

В динамическом методе вещество помещается в ячейку. Затем непрерывный поток растворителя проходит через ячейку. При этом должно обеспечиваться насыщение растворителя растворенным веществом. Выходящее растворенное вещество затем улавливается в ловушке. При этом также определяется масса растворителя. По этим величинам рассчитывается растворимость или фазовое равновесие.

Хроматографические методы используют сверхкритическую среду в качестве подвижной фазы. Растворенное вещество вводится как раз перед колонной. Способ основан на наличии зависимости между временем удерживания и растворимостью в жидкости. Этот подход еще не получил широкого применения на практике.

Таким образом, динамический метод является простейшим и наиболее широко используемым методом измерения растворимости твердых растворов. Для жидких растворов преобладают статические методы. Любой метод, включающий отбор проб, требует особой осторожности при проведении взятия проб, чтобы предотвратить нарушение равновесия в ячейке, и при обработке образца для предотвращения осаждения. Синтетические методы определения состава требуют очень точных методов загрузки и мониторинга ячейки.

Выводы по главе 2:

- 1) Понимание феноменологии поведения фаз является фундаментальной основой для выбора управления (оперирования) условиями процессов экстракции и импрегнации при использовании новых растворителей, растворов и режима эксплуатации.
- 2) Исследование фазового равновесия веществ является трудоемким процессом и требует повышенной точности.
- 3) Данные по фазовому равновесию для систем с участием пропан/бутана отсутствуют.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ «УГЛЕВОДОРОД – ПРОПАН/БУТАН» И «СЕРА – СК ПРОПАН/БУТАН»

Физические свойства, химическое и фазовое равновесия имеют основополагающее значение для понимания и интерпретации новых явлений, наблюдаемых в процессах с использованием сверхкритических флюидных сред. Знание этих взаимосвязей может значительно увеличить скорость, селективность [115, 116] и массообменные характеристики реакции. Фазовое состояние является объектом исследования в течении многих лет [117, 118]. В настоящее время разработаны различные методы и подходы исследования фазового состояния, как индивидуальных веществ, так и смесей [117, 118].

В рамках данной работы исследованы характеристики фазовых равновесий бинарных систем «нафталин-пропан/бутан» и «сера – СК пропан/бутан». Этот выбор обусловлен тем, что нафталин и сера входят в состав нефтяных шламов. Знание фазовых равновесий этих веществ с пропан/бутаном позволят найти оптимальные параметры процессов экстракции углеводородов из нефтяных шламов. Если по данным фазового равновесия «нафталин-пропан/бутан» определяем глубину переработки шламов, то по данным фазового равновесия «сера – СК пропан/бутан» сможем прогнозировать содержание серы в продукте.

3.1. Физико-химические свойства объектов исследования

В данной работе использовался диоксид углерода чистотой -99,5% (ГОСТ 8050-85) [82].

Таблица 3.1. Физико-химические свойства диоксида углерода

Наименование показателя	стандарт		
	Сорт высший	Сорт 1	Сорт 2
1. Доля CO ₂ , (объемная) %, не менее	99,8	99,5	98,8
2. Концентрация (масс.) минеральных масел и мех. примесей, мг/кг, не более	0,1	0,1	Должна соответствовать по п. 4.5.1
3. Концентрация (масс.) паров воды при T= 20 °С и P= 101,3 кПа (760 мм. рт. ст.), г/м ³ , не более	0,037	0,184	Не нормируется
4. Соответствие температуре насыщения CO ₂ парами воды при P=101,3 кПа (760 мм. рт. ст.) при T= 20 °С, не выше	-48	- 34	Не нормируется

Пропан приобретен у производителя стандартных образцов газовых смесей ООО «МОНИТОРИНГ», а некоторые технические характеристики приведены в таблице 3.2.

Таблице 3.2. Физико-химические свойства сжиженного пропана

Техническое наименование	Пропан
Химическая формула	C ₃ H ₈
Класс опасности при перевозках	2.3
Пропан, % об., не менее	99,80
Азот, метан и этан, % об., не менее	0,05
Пропилен, бутан, % об., не менее	0,15
Сероводород, меркаптановая сера, % об., не менее	0,002

Характеристики пропан/бутановой смеси с массовым соотношением 75/25 приведены в таблице 3.3.

Нафталин (C₁₀H₈) – это кристаллическое химическое вещество с температурой плавления 80°С и кипения 218°С. Имеет резкий запах, не растворим в воде, хорошо растворяется в ароматических углеводородах, эфирах, бензине, легко возгоняется, что приводит к его потерям при

длительном хранении в негерметичной таре. Нафталин – простейший представитель конденсированных полиядерных ароматических углеводородов.

Таблица 3.3. Физико-химические свойства сжиженного пропана и бутана [83]

Показатель	Пропан	Бутан
Молекулярная масса	44,10	58,12
ρ жидкой фазы при н.у., кг/м ³	510	580
ρ газовой фазы, кг/м ³ :		
при н.у.	2,019	2,703
при 15°C	1,900	2,550
Удельная теплота испарения, кДж/кг	484,5	395,0
Теплота сгорания низшая:		
в жидком состоянии, МДж/л	65,6	26,4
в газообразном состоянии, МДж/кг	45,9	45,4
в газообразном состоянии, МДж/м ³	85,6	111,6
Октановое число	120	93
Пределы воспламеняемости в смеси с воздухом при н.у., %	2,1–9,5	1,5–8,5
T самовоспламенения, °C	466	405
Теоретически необходимое для сгорания 1 м ³ газа количество воздуха, м ³	23,80	30,94
Коэффициент объемного расширения жидкой фракции, % на 1°C	0,003	0,002
Температура кипения при давлении 1 атм., °C	-42,1	-0,5

Нафталин является основным сырьем химической промышленности для получения разнообразных производных нафталина, используемых в качестве красителей, взрывчатых веществ, фармпрепаратов. Ранее нафталин широко использовался как репеллент для отпугивания бабочек моли. В настоящее время нафталин для этих целей не применяется из-за его высокой токсичности. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров нафталина в воздухе рабочей зоны - 20 мг/м³. Длительное воздействие нафталина на организм человека может поражать красные кровяные тельца (эритроцитов).

Нафталин получают из каменноугольной смолы. Также нафталин можно получить из закалочного масла, которое используется в процессе пиролиза на этиленовых установках. Другой метод промышленного получения нафталина является деалкилирование его алкилпроизводных.

Таблица 3.4. Физико-химические свойства нафталина

ρ	1,14 г/см ³
T плавления	80,26 °С
T кипения	217,7 °С
Растворимость в воде примерно	30 мг/л
T вспышки	79—87 °С
T самовоспламенения	525 °С
Молярная масса	128,17052 г/моль
Молярная теплоемкость	165,72 Дж/(моль·К)
Энтальпия образования	78,53 кДж/моль
Давление пара	0,08 ± 0,01 мм. рт. ст.
Критическая температура	469 °С
Критическая плотность	314 кг/м ³
Критическое давление	3,98 МПа

Для исследования фазового равновесия системы «пропан-нафталин» и «пропан/бутан-нафталин» использовался нафталин с качественной характеристикой ЧДА, приобретенной в ООО «РЕАХИМ». Внешний вид нафталина приведена на рисунке 3.1.



Рис. 3.1. Внешний вид нафталина.

В частности для снятия вопросов по качеству нафталина было проведено исследование образцов по методу дифференциальной сканирующей колориметрии (DSC или ДСК) (рис. 3.2), температура плавления нафталина соответствует литературным данным. На термограмме нафталина не наблюдается каких-либо изменений в ходе записи кривой, что подтверждает физическую стабильность и отсутствие других соединений в образце.

Сера - это твердое вещество желтого цвета. Существуют различные модификации, которые отличаются друг от друга структурой молекул и свойствами. Так, сера в форме ромба и моноклиническая сера всегда состоит из 8 атомных кольцевидных молекул S₈. Свойства кристаллических разновидностей серы отличаются не числом атомов в молекуле, как например, в молекулах O₂ и O, а различной структурой кристаллов. Физико-химические свойства серы приведены в таблице 3.5.

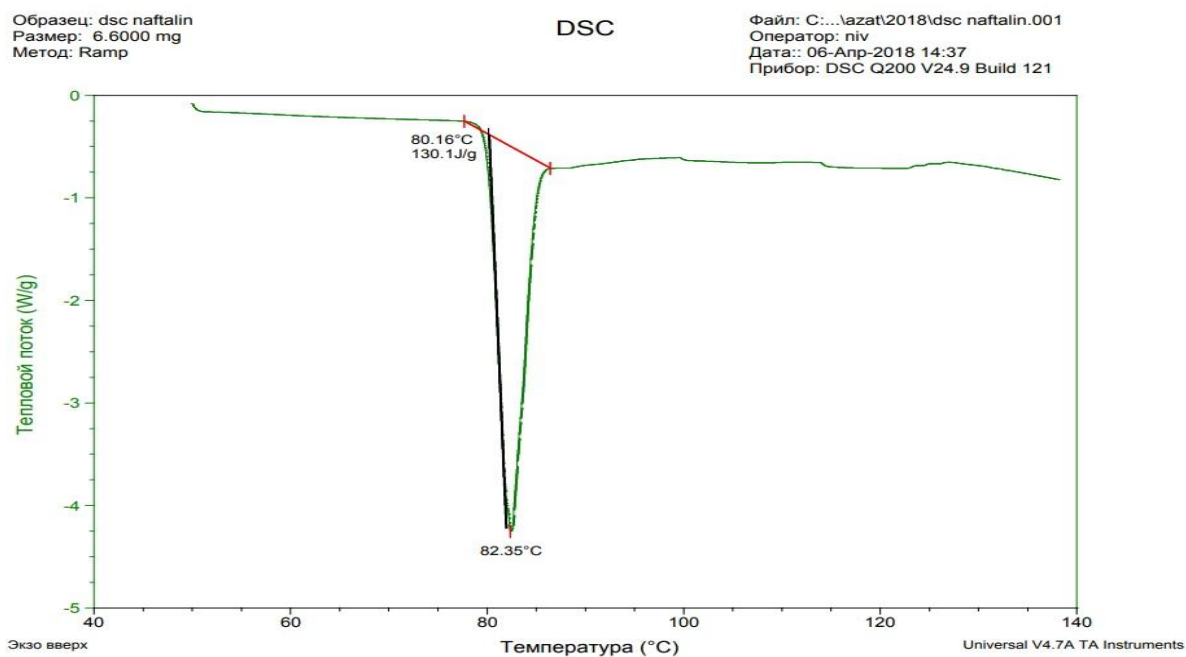


Рис. 3.2. DSC анализ нафталина

Таблица 3.5. Физико-химические свойства серы

Т плавления, K	386 (112,85 °C)
Атомная масса, $г/моль$	32,059
Молярная масса, $г/моль$	32,076
ρ при нормальных условиях, $г/см^3$	2,070
Т кипения, K	717,82 (444,6 °C)
Удельная теплота плавления, $кДж/моль$	1,23
Удельная теплота испарения, $кДж/моль$	10,5
Молярная теплоёмкость, $Дж/(K \cdot моль)$	22,61
Т критическая, K	1314
P критическое, $МПа$	18.2

В работе использована сера полусферическая, произведённая на Комплексе «ТАНЕКО». Данная сера соответствует требованиям ТУ 2112-144-31323949-2010 внешний вид приставлен на рисунке 3.3, а качественный анализ серы наглядно видно из таблицы 3.6.



Рис. 3.3. Внешний вид серы

Таблица 3.6. Физико-химические свойства серы

№	Наименование показателя	Норма по нормативному документу	Результат испытания	Метод испытания
1	Форма гранул	полусферическая	полусферическая	визуально
2	Доля гранул диаметром 2,0 - 7,0 мм, % масс.	не менее 90,0	94,9	п. 6.2.1 ТУ 2112-144-31323949-2010
3	Насыпная плотность, г/см ³	1,1 -1,3	1,3	6.2.2 ТУ 2112-144-31323949-2010
4	Доля серы, % масс.	не менее 99,98	99,99	ГОСТ 127.2 (раздел 2)
5	Массовая доля золы %	не более 0,02	0,005	ГОСТ 127.2 (раздел 3)
6	Доля органических веществ, % масс.	не более 0,01	0,005	ГОСТ 127.2 (раздел 5)
7	Доля кислот в пересчете на серную кислоту, % масс.	не более 0,0015	0,0003	ГОСТ 127.2 (раздел 4)
8	Доля воды, % масс.	не более 0,2	0,01	п. 6.2.3 ТУ 2112-144-31323949-2010
9	Механические примеси	не допускается	отсутствие	визуально

3.2. Описание экспериментальной установки, реализующий статический метод измерения и использованный для исследования фазового равновесия бинарных систем, с использованием оптической ячейки высокого давления

Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей исследовать фазовое равновесие бинарных систем «жидкость – газ», «жидкость – жидкость», «газ – твердое тело», представлена на рисунке 3.4.

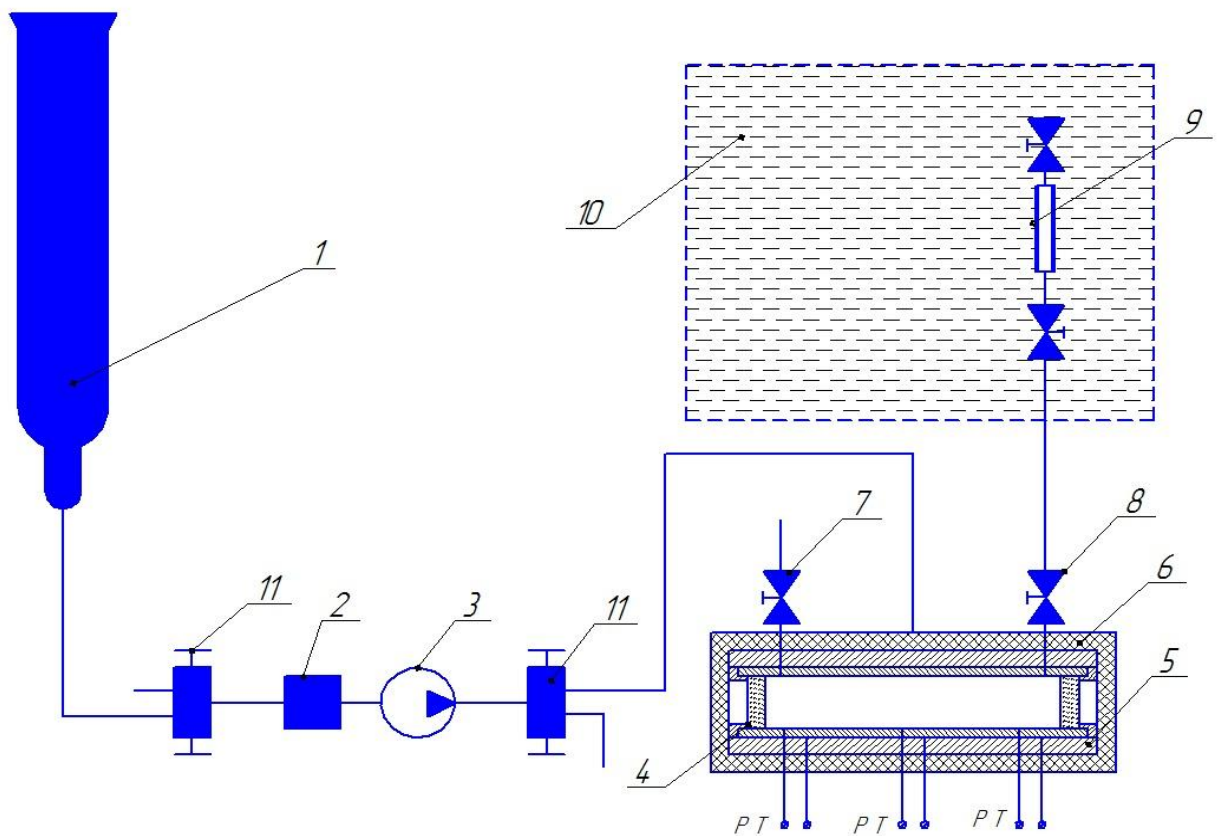


Рис. 3.4. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем: 1-баллон; 2-фильтр-осушитель; 3-насос; 4-оптическая ячейка высокого давления; 5 –медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9- пробоотборник; 10 –термостатирующая ванна; 11- вентиль.

Внешний вид экспериментальной установки представлен на рисунке 3.5.



Рис. 3.5. Внешний вид экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем.

Разработанная экспериментальная установка (рис. 3.4.) позволяет исследовать фазовое равновесие бинарных систем в диапазоне давлений 3 - 50 МПа и в интервале температур от 300 до 450 К.

Основные узлы экспериментальной установки (рис. 3.4 и 3.5): узел подачи пропан/бутановой смеси, узел поддержания температуры, оптическая ячейка, система вакуумирования, механизм качания и пробоотборник.

Давление в системе создается следующим образом: из баллона 1 пропан/бутановая смесь через фильтр осушитель 2 подается в насос 3. Давление в оптической ячейке высокого давления (в оптической ячейке) 4 создается насосом фирмы Thar Technology (марки Supercritical 24). Для измерения давления в оптической ячейке используется образцовый манометр 12 класса точности 0,15.

Для нагревания оптической ячейки используются электрические нагреватели. При этом напряжение регулируется лабораторными автотрансформаторами марки РНО–250–2. Для более плавного регулирования температуры и равномерного нагрева ячейки используется медная рубашка. Ячейка полностью изолирована изоляционным материалом. Температура поддерживается с точностью $\pm 0,3$ К. Хромель-алюмелевые термопары используются для измерения температуры. Данная термопара предварительно откалибрована по образцовому платиновому термометру сопротивления марки ПТС – 10. Точность измерения температуры $\pm 0,05$ К.

Основной элементом экспериментальной установки (рис. 3.4) является оптическая ячейка высокого давления (рис. 3.6) с сапфировыми окнами, представляющая собой сосуд высокого давления с рабочим объемом 100 мл. Корпус (1) и крышки (2) ячейки изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Между крышкой и корпусом ячейки устанавливаются сапфировые окна (6). Уплотнение осуществляется за счет использования полимерно-резиновых уплотнителей (3, 4).

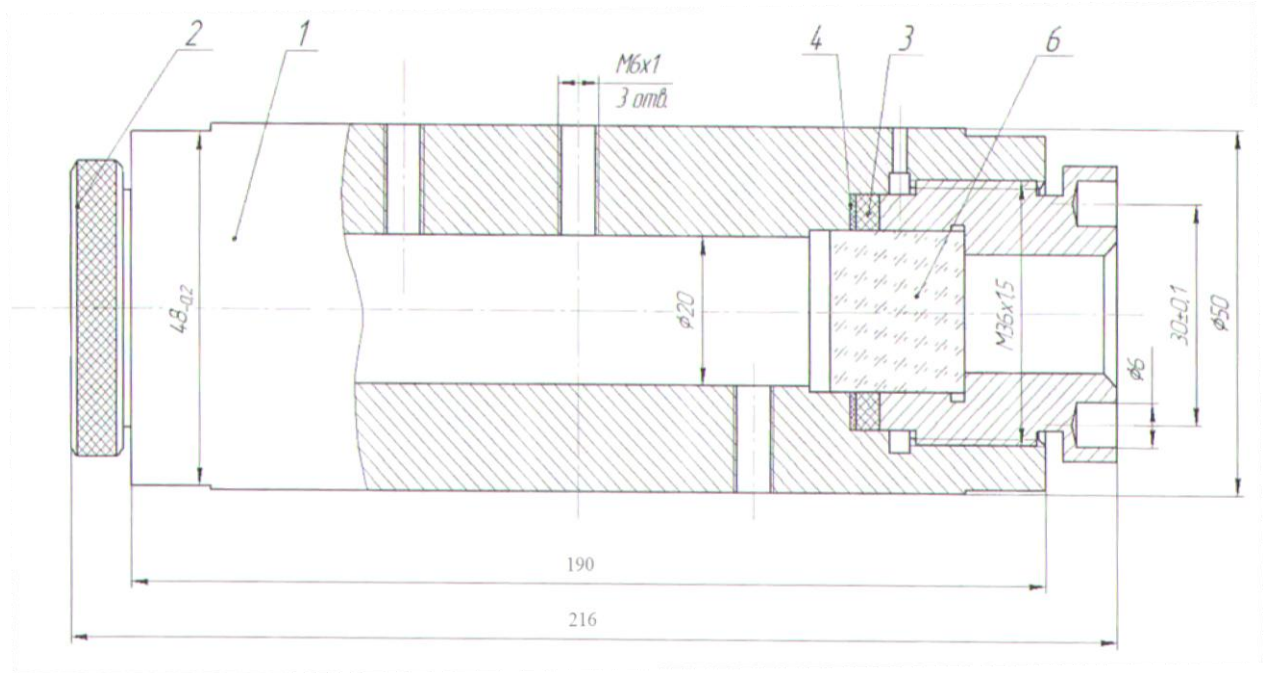


Рис 3.6. Схема оптической ячейки

3.3. Методика проведения эксперимента

Для проведения эксперимента оптическая ячейка заполнялась на одну треть исследуемым веществом. За тем, чтобы избавиться от воздуха, с помощью вакуумного насоса вся система была вакуумирована. Далее оптическая система нагревается до нужной температуры и в нее подается с помощью насоса высокого давления пропан-бутановая смесь, до достижения необходимого значения давления. В целях достижения равновесия в двухфазной системе осуществляется интенсивное перемешивание содержимого оптической ячейки. Для того, чтобы определить состояние равновесия в термодинамической системе осуществляют серию опытов с помощью отбора проб на анализ и/или по изменению давления оптической ячейки.

На начальном этапе количество растворенного в жидкости газа растет. При этом его содержание определяется временем и интенсивностью перемешивания. Для определения факта достижения равновесия, через каждые 15-20 минут анализируется жидкая (нижняя фаза).

В случае использования другого подхода осуществляется измерение давления в оптической ячейке через определенные промежутки времени (15 минут). При этом перемешивание останавливается и производится измерение давления. В начале опыта наблюдается снижение давления. И для поддержания необходимого давления подается порция пропан/бутановой смеси.

После достижения равновесия системы в оптической ячейке процедура перемешивания заканчивается. Оптическая ячейка устанавливается в вертикальном положении и осуществляется выдержка в течении 40 минут.

Для отбора проб используется пробоотборник с объемом 4,1 мл и с максимальным рабочим давлением 30 МПа. Перед отбором пробы пробоотборник предварительно взвешивается на электронных весах Vibra с точностью 0,001 г. Во время отбора пробы пробоотборник подсоединяется к вентилю.

Проба, отобранная в пробоотборник, представляет собой двухкомпонентную смесь исследуемого вещества и пропан/бутана. Разделение пробы на газообразную (пропан-бутан) и твердую (исследуемое вещество) составляющие осуществляется путем охлаждения пробоотборника до 293 К, при котором происходит выпадение в осадок растворенного в пропан/бутане исследуемого вещества. С целью избегания уноса исследуемого вещества пропан/бутаном при стравливании из пробоотборника, к выходному вентилю пробоотборника прикрепляется уловитель частиц.

Масса пропан/бутана в пробоотборнике определяется как разность масс полного пробоотборника и оставшейся массы после стравливания. Масса исследуемого вещества рассчитывается как разность масс оставшейся после стравливания пропан/бутана и пустого пробоотборника.

Растворимость определяется по формуле:

$$y = \frac{\frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}}{\frac{m_{\text{пропан}}}{M_{\text{пропан}}} + \frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}},$$

где $m_{\text{рас.вещ.}}$ - масса растворенного вещества; $M_{\text{рас.вещ.}}$ - молярная масса растворенного вещества; $m_{\text{пропан}}$ - масса пропан/бутановой смеси; $M_{\text{пропан}}$ - молярная масса пропан/бутановой смеси.

3.4. Результаты пробных измерений

В рамках пробных измерений были рассмотрены фазовые равновесия чистого пропана и пропан/бутановой смеси.

Критические параметры для пропана были зарегистрированы многочисленными авторами и приведены в таблице 3.7. Трудности в экспериментальном определении критических параметров и примесей в образцах вызывают значительные различия в результатах, полученных различными исследователями. Критическую плотность трудно точно определить экспериментально из-за бесконечной сжимаемости в критической точке и связанной с ней трудностью достижения термодинамического равновесия.

Таблица 3.7. Критические параметры пропана

Автор	год	$T_{\text{кр}}/K$	$P_{\text{кр}}/MPa$	$\rho_{\text{кр}}/\text{моль}^* \text{дм}^{-3}$
1	2	3	4	5
Абдулагатов и др.[119]	1996	369,96		5,044
Абдулагатов и др.[120]	1995	369,948		4,995
AmbroseandTsonopoulos[121]	1995	369,83	4,248	4,989
Barber[122]	1964	369,693	4,261	5,13
Barberet al.[123]	1982	369,995	4,26	5,063
Beattieet al.[124]	1935	369,934	4,2567	5,13
Brunner[125]	1985	369,955	4,243	
Brunner[126]	1988	369,885	4,26	
Chunet al.[127]	1981	369,695	4,261	5,128
Cleggand Rowlinson[128]	1955	369,784	4,2486	4,92
Deschnerand Brown[129]	1940	369,974	4,2658	5,08
Glowka[130]	1972	369,72	4,3529	5,025

1	2	3	4	5
Gomez-Nieto and Thodos[131]	1977	369,945	4,2567	
Hainlen[132]	1894	375,124	4,9143	
Higashi[133]	2004	369,818	4,2465	5,148
Holcomb et al.[134]	1995	369,77	4,244	4,996
Honda et al.[135]	2008	370,01	4,26	5,035
Horstmann et al.[136]	2001	369,7	4,25	
Jouet et al.[137]	1995	369,75	4,27	
Kay[138]	1964	369,924	4,2557	
Kay and Rambosek[139]	1953	369,79	4,2492	5,122
Kratzke[140]	1980	369,775	4,239	
Kratzke[141]	1983	369,825	4,246	4,955
Kreglewski and Kay[142]	1969	369,99	4,2603	5,125
Kuenen[143]	1903	370,124	4,3468	
Lebeau[144]	1905	370,624	4,5596	
Maass and Wright[145]	1921	368,723		
Matschke and Thodos[146]	1962	369,862	4,2568	
Matteson[147]	1950	369,935	4,2568	4,976
Mousa[148]	1977	369,715	4,2537	4,853
Mousa et al.[149]	1972	369,715	4,2537	4,853
Olszewski[150]	1895	370,124	4,4583	
Opfallet et al.[151]	1956	369,946	4,2548	4,987
Reamer et al.[152]	1949	369,957	4,2568	5,003
Roof[153]	1970	369,797	4,2492	
Sage and Lacey[154]	1940	369,679	4,2885	5,272
Sage et al.[155]	1934	373,235	4,4354	5,268
Scheeline and Gilliland[156]	1939	372,013	4,385	
Thomas and Harrison[157]	1982	369,825	4,2471	4,955
Tomlinson[158]	1971	369,797		4,914
Yasumoto et al.[159]	2005	369,84	4,247	4,898
Yesavage et al.[160]	1969	369,957	4,2541	
Lemmon[161]	2009	369,89	4,2512	5,00
Настоящая работа	2018	371,15	4,25	

В данной работе критическая точка пропана определена по изохорам. При изучении изохор требуется провести большое количество экспериментов, при этом основную сложность представляет трудность точного определения критической изохоры, так как требуется высокая чувствительность оборудования.

Суть метода исследования изохор заключается в визуальном наблюдении поведения границы раздела фаз в зависимости от количества вещества в оптической ячейке и температуры опыта. При удаленности от критического состояния плотность жидкости намного выше плотности газовой фазы. При увеличении температуры плотности фаз сближаются. Средняя плотность в ячейке постоянно при любой температуре и зависит от количества вещества в ячейке. При этом существуют некоторые формы изменения системы в постоянном объёме при повышении температуры.

1. С повышением температуры пробы в оптической ячейке, жидкость испаряется и все больше и больше переходит в паровую фазу, граница раздела фаз при этом опускается и в конечном итоге исчезает. Весь объем ячейки заполнится паровой фазой. При даже незначительном повышении давления паровая фаза начинает конденсироваться. В этом случае система не доходит до критического состояния и термодинамические параметры тоже ниже критических параметров. Для данной ситуации - средняя плотность намного меньше критической плотности.

2. В случае, когда средняя плотность намного выше критической плотности, происходит постепенное перемещение границы раздела фаз вверх и заполнение всего объёма ячейки жидкостью. При этом также не достигаются критические параметры системы.

3. Ситуация, при которой плотности жидкости и пара с ростом температуры уравниваются и их значения становятся равными критической плотности, граница раздела фаз исчезает в середине объема. В этом случае $P = P_{кр}$.

4. При нагревании и охлаждении пробы граница раздела фаз исчезает и появляется в середине трети объема ячейки. В данном случае плотность близка к критической плотности и температура и давление чуть ниже критических значений.

В случаях 3 и 4 наблюдается явление, так называемое критической опалесценции. Критическая опалесценция - это явление, возникающее в

области непрерывного или фазового перехода второго порядка. Чарльз Каньяр де ла Тур в 1823 году обнаружил это явление применительно смеси спирта и воды. Его важность была признана Эндрюсом в 1869 году после его экспериментов по переходу жидкость-газ углекислого газа. С тех пор было обнаружено много других примеров. Когда флуктуации плотности приобретают размер, сравнимый с длиной волны света, свет рассеивается, и обычно прозрачная жидкость выглядит мутной. Что характерно, опалесценция не уменьшается по мере приближения к критической точке, где самые большие колебания могут достигать даже сантиметровых пропорций. Это наглядно видно из результатов наших исследований (рис. 3.7.).

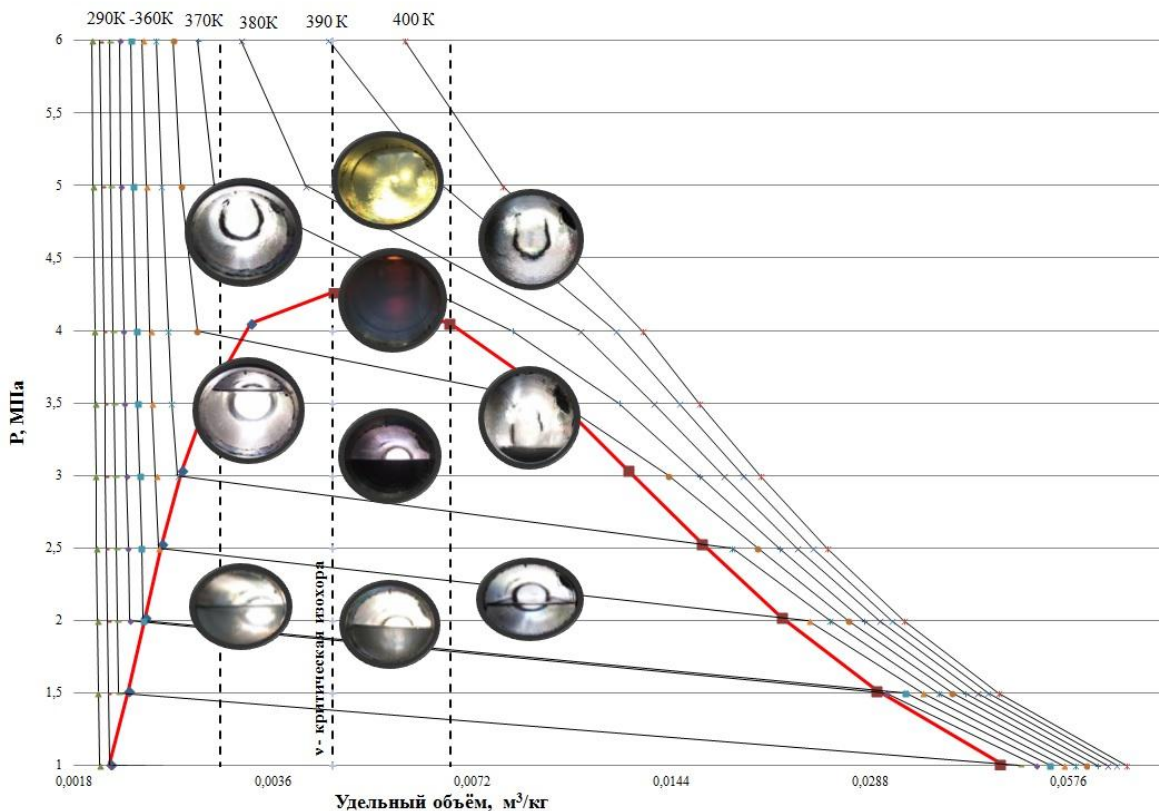


Рис. 3.7. $P-v$ – диаграмма пропана.

На рисунке 3.7. представлены результаты визуального исследования фазового равновесия пропана. В процессе проведения экспериментов с увеличением температуры граница раздела фаз поднималась и исчезала

наверху оптической ячейки при удельном объеме пропана до $0,004 \text{ м}^3/\text{кг}$. В этом случае жидкость занимала весь объем.

В экспериментах, когда удельный объем был выше значения $0,005 \text{ м}^3/\text{кг}$, граница раздела фаз опускалась и исчезала на дне оптической ячейки. При этом весь объем заполнялся паровой фазой.

В наших экспериментах критическая опалесценция наблюдалась при значении удельного объема равного $0,0044 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Таким же методом исследована пропан/бутановая смесь. Результаты оптического исследования показали, что пропан/бутановая смесь, загруженная в оптическую ячейку, имеет критические параметры $P=4,3 \text{ МПа}$ и $T=394,25 \text{ К}$. Если сопоставить результаты с данными работы [43, 97], то соотношение пропан : бутана для этих параметров составляет $60,9 : 39,1$ мольн. доли соответственно. Результаты хроматографического анализа также показали данное соотношение.

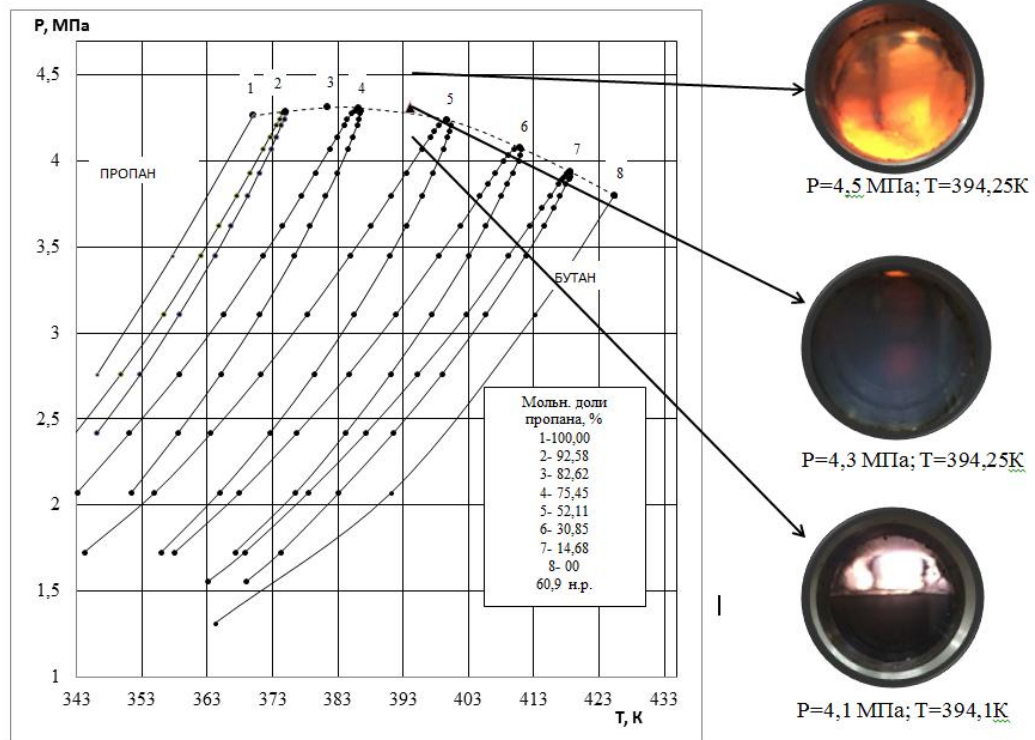


Рис. 3.8. P-T- диаграмма пропан-бутановой смеси. Состав смеси 1-8 данные работы [43, 97]. Состав 9 данные настоящей работы.

Бинарная система «пропан-нафталин» был выбран для апробации методики измерения и работоспособности установки.

В литературе имеются данные по фазовому равновесию (растворимости) для систем «нафталин- CO_2 » [43, 60, 68, 162-164, 166] и «нафталин-пропан».

Для апробации предложенной нами методики измерения растворимости веществ в СКФ растворителях осуществлено исследование растворимости нафталина в СК CO_2 .

Цеханская и др. [43, 166] измерили растворимость твердого нафталина в сверхкритическом углекислом газе при температурах 35, 45 и 55°C и в диапазоне давлений до 330 атм. Данные иллюстрируют значительное увеличение растворимости, которое возникает при сжатии диоксида углерода до СКФ состояния, а также о высокой чувствительности значения растворимости к изменениям плотности растворителя вблизи критической точки растворителя. Данные полученные Ю.В. Цеханской с сотрудниками [10] по растворимости нафталина в СК CO_2 до сих пор остаются актуальными и используются стандартом при калибровке измерительных СКФ установок.

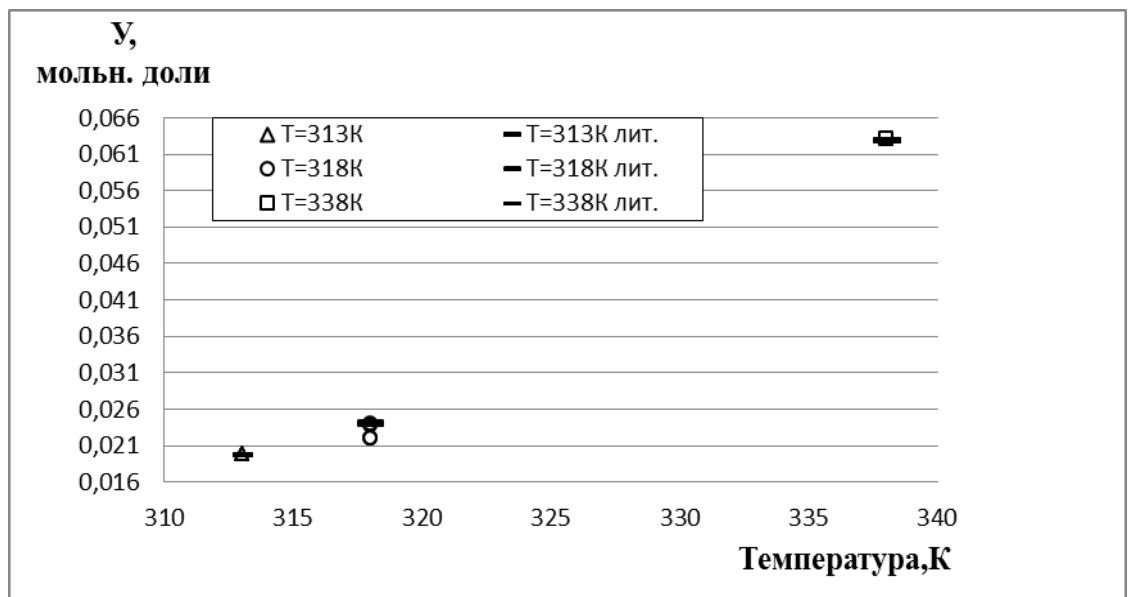


Рис. 3.9. Растворимость нафталина в СКФ CO_2 [43] при давлении 20,7 МПа.

Рассмотрим более подробно работу [165]. В работе [165] рассматривается фазовое равновесие «нафталин-пропан».

В данной работе так же используется оптическая ячейка. Анализ состава фаз осуществляется спектральным методом. Неопределенность измерения составляет 1%.

Молярные концентрации нафталина и пропана приведены на рисунке при разных температурах. Как видно из результатов, критическое давление возрастает с ростом температуры. Известное поведение бинарных фазовых диаграмм, классифицированных Ван Кониненбургом и Скоттом [167].

Обращает на себя внимание необычная форма кривой ближе к критической точки смеси при 373 К. По мнению авторов работы [40], данная система может быть отнесена либо к типу III, либо IV (известное поведение бинарных систем, классифицированных Ван Кониненбургом и Скоттом). Авторы работы не могут утверждать точно, так как не смогли экспериментально увидеть эти явления.

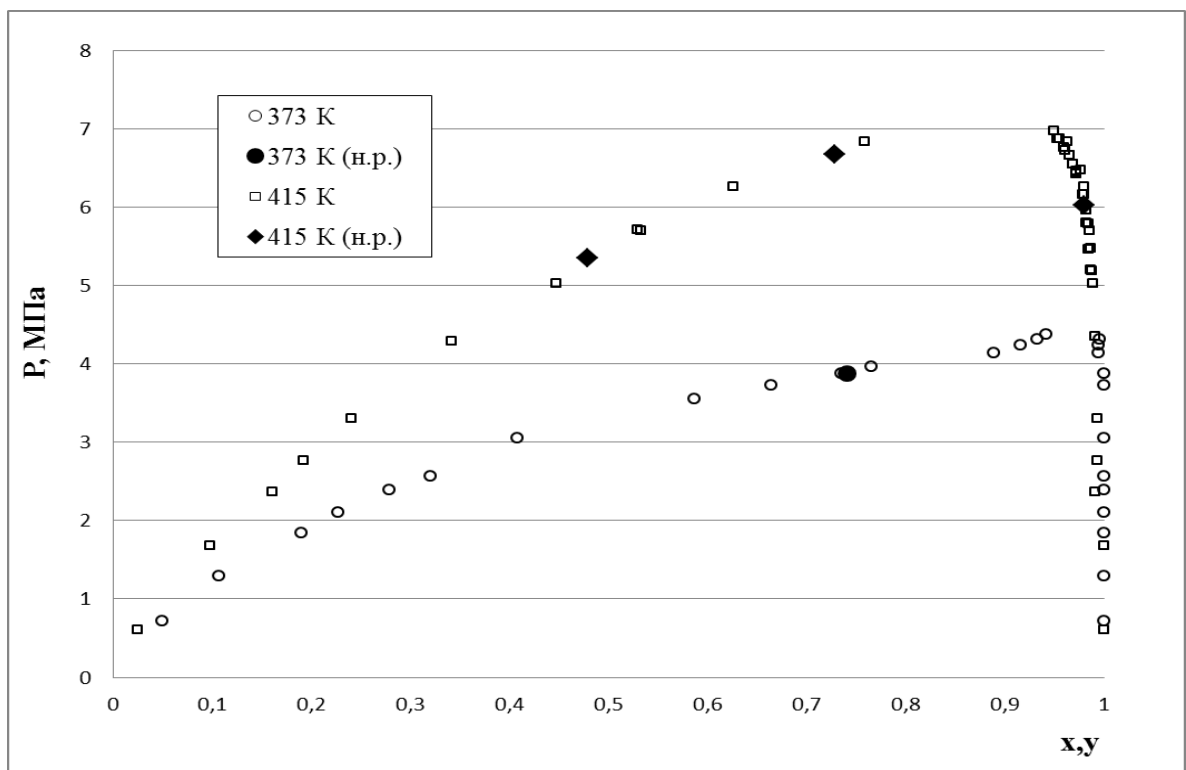


Рис. 3.10. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан-нафталин».

Результаты наших исследований на изотермах 373 и 413 К хорошо согласуются с данными работы [16].

3.5. Фазовое равновесие бинарной системы «нафталин – пропан/бутан»

Фазовое поведение системы «нафталин – пропан/бутан» позволяет увязать термодинамические параметры осуществления процесса экстракции и импрегнации с выходом углеводородов из нефтяного шлама.

Фазовое поведение системы «нафталин – пропан/бутан» определялась описанным выше методом. Результаты исследования, проведенные при температурах 403,15 К, 423,15 К и 443,15 К представлены на рисунке 3.11 и в таблицах 3.8 и 3.9.

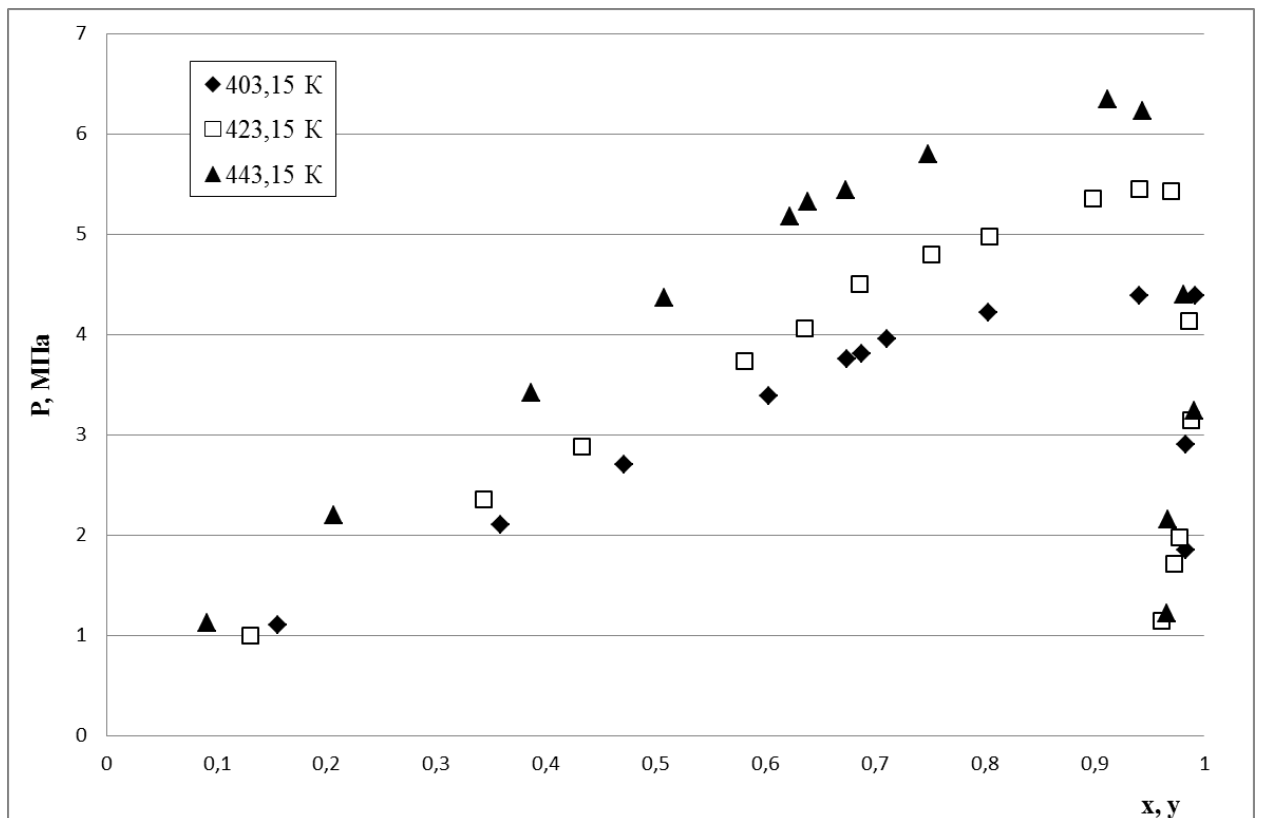


Рис. 3.11. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан-нафталин».

Таблица 3.8. Данные по фазовому равновесию бинарной системы «пропан/бутан-нафталин». Верхняя (газовая) фаза

Давление, МПа	Т, К	Содержание пропан/бутана, мольн. д.	Относительная неопределённость, %
1,85	403,15	0,983	2,13
2,9	403,15	0,983	2,1
4,39	403,15	0,992	2,02
5,43	423,15	0,970	2,01
1,14	423,15	0,961	2,18
1,71	423,15	0,972	2,15
1,97	423,15	0,977	2,13
3,14	423,15	0,988	2,07
4,13	423,15	0,986	2,02
1,22	443,15	0,965	2,16
2,15	443,15	0,966	2,1
3,24	443,15	0,99	2,05
4,4	443,15	0,981	2,01
6,23	443,15	0,944	2
6,34	443,15	0,912	1,98

Таблица 3.9. Данные по фазовому равновесию бинарной системы «пропан/бутан-нафталин». Нижняя (жидкая) фаза

Давление, МПа	Т, К	Содержание нафталина, мольн. д.	Относительная неопределённость, %
1	2	3	4
2,7	403,15	0,471	2,1
3,38	403,15	0,603	2,08
3,81	403,15	0,687	2,07

Продолжение таблицы 3.9.

1	2	3	4
3,95	403,15	0,710	2,06
4,22	403,15	0,803	2,03
4,39	403,15	0,940	2,02
1,1	403,15	0,156	2,21
2,1	403,15	0,358	2,11
3,75	403,15	0,674	2,05
4,8	423,15	0,751	2,01
4,98	423,15	0,804	2
4,06	423,15	0,636	2,04
5,35	423,15	0,898	2,02
5,45	423,15	0,941	2
1	423,15	0,130	2,2
2,35	423,15	0,343	2,1
2,88	423,15	0,432	2,09
3,73	423,15	0,58	2,04
4,5	423,15	0,686	2,01
5,44	443,15	0,673	2
5,32	443,15	0,638	2,01
5,8	443,15	0,748	2
1,12	443,15	0,091	2,18
2,2	443,15	0,206	2,08
3,42	443,15	0,387	2,03
4,36	443,15	0,507	2,01
5,17	443,15	0,622	2

Так же как и для системы «пропан-нафталин», для системы «пропан/бутан – нафталин» критическое давление возрастает с ростом температуры.

3.6. Растворимость серы в сверхкритическом пропан/бутане

Знание фазового состояния «сера – пропан/бутан» является ключевым фактором при обработке нефтяных шламов и при получении материала пропитки щебня.

В ходе экстракции углеводородов из нефтяного шлама сера и ее соединения так же экстрагируются с экстрагентом. В связи с этим надежные данные по фазовому поведению данной системы являются неотъемлемой частью при моделировании процесса экстракции. Эти данные так же позволяют оптимизировать технологические параметры процесса экстракции с целью уменьшения серы в экстрагенте. Здесь важно анализировать верхнюю фазу, т.е. паровую фазу (растворимость серы в пропан/бутане).

Результаты исследования растворимости серы в пропан/бутане, осуществленные в диапазоне температур 403,15-443,15 К представлены на рисунке 3.12. и в таблице 3.10.

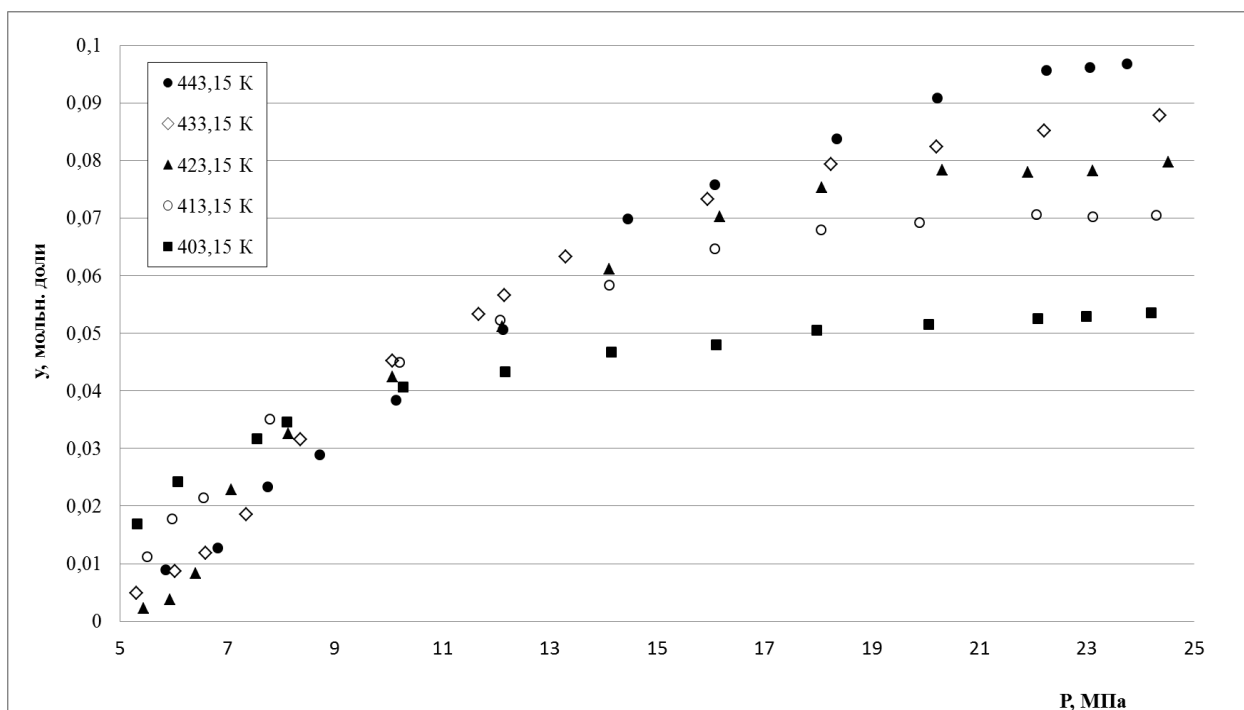


Рис. 3.12. Результаты исследования растворимости серы в пропан/бутане

Таблица 3.10. Результаты исследования растворимости серы в пропан/бутане

Р, МПа	Т, К	Растворимость серы, мольн. д.	Неопределенность, %
1	2	3	4
5,31	403,15	0,0169	2,71
6,07	403,15	0,0242	2,73
7,55	403,15	0,0317	2,78
8,1	403,15	0,0345	2,84
10,27	403,15	0,0406	2,87
12,16	403,15	0,0433	2,90
14,14	403,15	0,0466	2,94
16,1	403,15	0,0480	3,01
17,97	403,15	0,0505	3,09
20,06	403,15	0,0515	3,33
22,09	403,15	0,0525	3,54
22,99	403,15	0,0529	3,71
24,2	403,15	0,0536	3,85
5,5	413,15	0,0112	2,73
5,96	413,15	0,0177	2,77
6,55	413,15	0,0214	2,80
7,78	413,15	0,035	2,92
10,2	413,15	0,045	2,99
12,08	413,15	0,0523	3,05
14,1	413,15	0,0584	3,14
16,07	413,15	0,0646	3,25
18,05	413,15	0,068	3,37
19,88	413,15	0,0692	3,45
22,06	413,15	0,0706	3,62

Продолжение таблицы 3.10.

1	2	3	4
23,11	413,15	0,0703	3,71
24,29	413,15	0,0705	3,86
5,44	423,15	0,0022	2,81
5,92	423,15	0,0037	2,91
6,41	423,15	0,0083	2,95
7,07	423,15	0,0229	3,02
8,13	423,15	0,0325	3,14
10,07	423,15	0,0424	3,21
12,11	423,15	0,0512	3,25
14,11	423,15	0,0612	3,28
16,16	423,15	0,0702	3,35
18,06	423,15	0,0753	3,42
20,3	423,15	0,0783	3,55
21,9	423,15	0,078	3,63
23,11	423,15	0,0782	3,72
24,51	423,15	0,0797	3,88
5,3	433,15	0,0048	2,83
6,02	433,15	0,0086	2,88
6,59	433,15	0,0118	2,90
7,34	433,15	0,0185	2,96
8,35	433,15	0,0316	2,99
10,07	433,15	0,0452	3,03
11,68	433,15	0,0532	3,06
12,15	433,15	0,0565	3,15
13,29	433,15	0,0632	3,21
15,94	433,15	0,0732	3,35

Продолжение таблицы 3.10.

1	2	3	4
18,24	433,15	0,0793	3,44
20,2	433,15	0,0823	3,56
22,21	433,15	0,0852	3,69
24,35	433,15	0,0878	3,9
5,84	443,15	0,0089	2,91
6,82	443,15	0,0128	2,93
7,74	443,15	0,0233	2,96
8,72	443,15	0,0289	2,98
10,14	443,15	0,0383	3,09
12,13	443,15	0,0506	3,19
14,45	443,15	0,0698	3,29
16,07	443,15	0,0758	3,35
18,34	443,15	0,0837	3,48
20,22	443,15	0,0909	3,59
22,24	443,15	0,0956	3,65
23,06	443,15	0,0962	3,85

Из результатов отчетливо видны кроссоверные точки. Эти точки относятся ко вторым кроссоверным точкам. При давлениях выше 8-10 МПа с ростом температуры растворимость тоже растет, а при менее 8-10 МПа наоборот.

3.7 Описание растворимости серы в пропан/бутане с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона

Экспериментальные данные по растворимости серы в СК пропан/бутановой смеси описаны в соответствии с моделью, представленной в работе [168].

Данная модель позволяет описывать результаты растворимости веществ, куда можно отнести и серу, в СКФ средах:

$$y = \frac{P_v^i}{P\Phi_i} \exp\left[\frac{v_i}{RT}(P - P_v^i)\right]$$

или

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{P_v^i}{P}\right) - \ln(\Phi) + \frac{Pv_i}{RT}$$

где, y – растворимость серы в сверхкритическом пропан/бутане, мольн. доли; P_v - давление насыщенных паров серы при температуре T ; P – давление в системе; Φ – коэффициент летучести серы СКФ среде; v_i – приведенный мольный объем серы; R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициент Φ растворяемого вещества во СК среде может быть найден с использованием закона соответственных состояний. В данной работе было выбрано уравнение состояния Пенга-Робинсона. Данное уравнение хорошо апробировано и достаточно часто встречается в литературе для описания растворимости веществ в СКФ средах:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$$

где, V – удельный объем; R – удельная газовая постоянная; a и b – параметры уравнения Пенга-Робинсона для смеси, определяемые следующим образом:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}$$

$$b = \sum_i y_i b_i$$

$$a_{ij} = (a_{ij} a_{jj})^{0,5}$$

$$b_{ij} = (b_{ij} b_{jj})^{0,5}$$

где, y_i и y_j – мольн. доли соответственно i - и j -го компонентов смеси в равновесных фазах системы, m_{ij} – эмпирический коэффициент, определяется в рамках правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао [168].

Параметры уравнения Пенга-Робинсона для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур

$$a_i = 0,45724R^2T_{кр}^2\alpha_i(T)/P_{кр} \quad b_i = 0,0778RT_{кр}/P_{кр}$$

$$\alpha_i(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2,$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и ω , – критическое давление, критическая температура и фактор ацентричности i -го компонента.

Коэффициент m_{ij} является подгоночным параметром бинарного взаимодействия. Он определяется при постоянной температуре путем уменьшения среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i^{расч} - y_i^{эксн}}{y_i^{эксн}} \right)^2}$$

где, n – количество экспериментальных точек на изотерме.

Критические параметры пропан-бутановой смеси взяты из [42, 97], а серы из работы [169, 170]. Значения представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Исходные параметры и результаты описания растворимости серы в СК пропан/бутане с использованием уравнения Пенга-Робинсона

Параметры/результаты	Сера	Пропан/бутан
$T_{кип}$, К	717,82	253,93
$T_{кр}$, К	1313	403,15
$P_{кр}$, Па	18208100	4250
w	0,65402	0,18356

Кроме коэффициента бинарного взаимодействия, в качестве подгоночного параметра использовалось давление насыщенных паров серы. Это позволило существенно повысить точность описания растворимости для случаев, когда экспериментальное значение давления насыщенных паров на исследуемой изотерме неизвестно. Целесообразность такого решения была обоснована ранее в работах [171, 172].

Исходные экспериментальные данные взяты из таблицы 3.6

Значения коэффициента бинарного взаимодействия и давления насыщенных паров представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12. Коэффициенты бинарного взаимодействия и давления насыщенных паров

Температура, °С	m_{21}	P_v , Па	F , %
130	4,1	29	10,2752
140	5,43	6	12,089
150	5,95	5	8,74376
160	3,01	1063	8,7498
170	2,92	1837	8,95270

Описание растворимости серы в СКФ пропан/бутане представлено на рисунке 3.13.

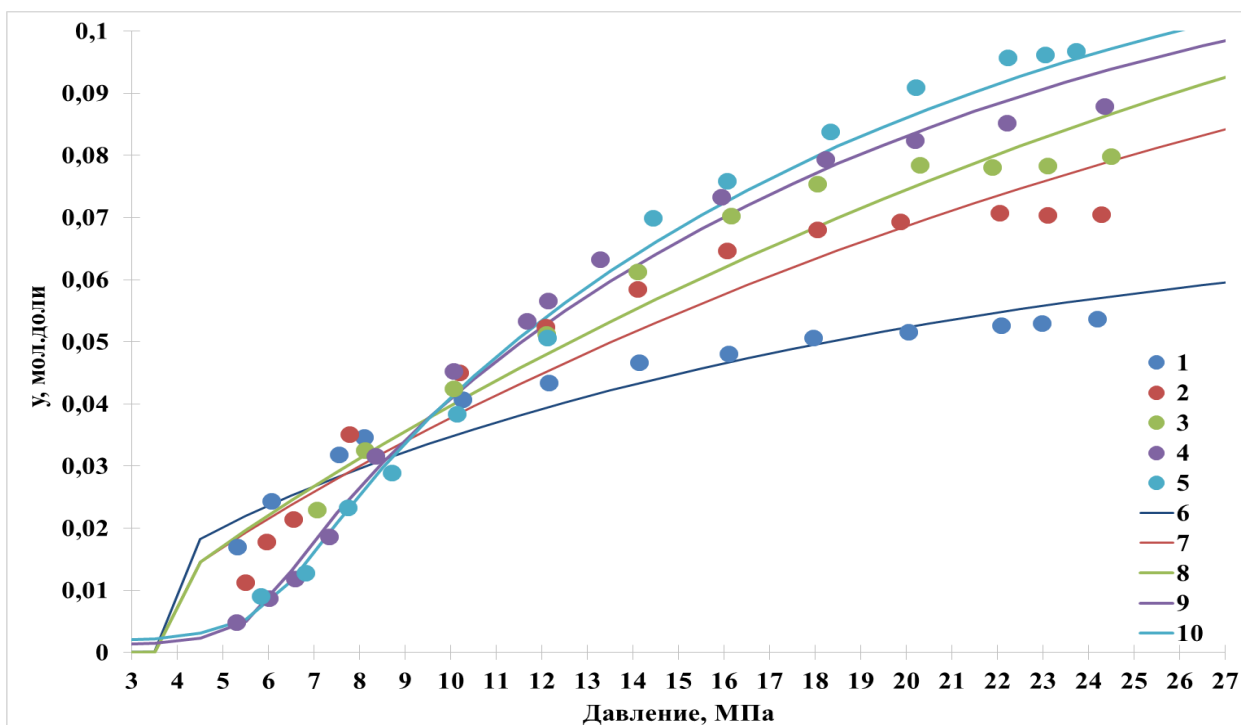


Рис. 3.13. Результаты описания растворимости серы в пропан/бутане

3.8. Неопределенность результатов измерений

Каждое измерение подвержено некоторой неопределенности. Результат измерения является полным, только если он сопровождается указанием неопределенности измерения. Неопределенности измерения могут исходить от измерительного прибора, от измеряемого элемента, от окружающей среды, от оператора и из других источников. Такие неопределенности могут быть оценены с использованием статистического анализа набора измерений и использования других видов информации о процессе измерения. Существуют установленные правила для расчета общей оценки неопределенности из этих отдельных частей информации. Использование передового опыта, такого как прослеживаемая калибровка, тщательный расчет, ведение записей и проверка, может уменьшить погрешности измерений [ГОСТ Р 54500.3-2011].

Неопределенности могут быть классифицированы на два различных типа: тип А и тип В. Классификации определяются по тому, как оценивается неопределенность.

- Неопределенности типа А - это те, которые оцениваются с использованием статистических методов в результате эмпирических экспериментов.

- неопределенности типа В - это те, которые оцениваются не статистическими методами, а другими способами; прошлые эксперименты, данные калибровки, спецификации производителя и т. д.

Некоторые общие источники неопределенности:

- случайные ошибки: повторяемость, воспроизводимость и стабильность
- систематические ошибки.
- тестируемое устройство
- разрешение оборудования
- погрешность калибровки оборудования
- процесс измерения
- операторское мастерство
- условия окружающей среды: температура, влажность, давление и т. д.

Основными характеристиками случайной величины при расчёте неопределённости по типу А являются: математическое ожидание (3.1), выборочная дисперсия и выборочное стандартное отклонение (3.2), а также стандартное отклонение среднего значения (оно же стандартная неопределённость типа А) (3.3).

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i, \quad (3.1)$$

где x_i – результат i -го наблюдения; n – количество наблюдений.

$$u(x) = \sqrt{u^2(x)} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (3.2)$$

Когда взят набор из нескольких повторных показаний (для оценки неопределенности типа А), для этого набора можно вычислить среднее значение x и расчетное стандартное отклонение. Из них рассчитанная

стандартная неопределенность и среднего значения определяется по формуле:

$$u(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{n}}, \quad (3.3)$$

Диапазон вероятных значений определяемой величины при заданной доверительной вероятности устанавливается с помощью выражения (3.4).

$$U_p(\bar{x}) = u(\bar{x}) \times t_{95}(v), \quad (3.4)$$

где $t_{95}(v)$ – коэффициент охвата при $v = n - 1$ степеней свободы.

Стандартную неопределённость типа В при нормальном распределении находят из выражения 3.4. Там, где информация более скудна (в некоторых оценках типа В), возможно оценить только верхний и нижний пределы неопределенности. Тогда возможно, придется предположить, что значение с равной вероятностью может оказаться где-то посередине.

Прямоугольные или равномерные распределения встречаются довольно часто, но если у вас есть веские основания ожидать какого-либо другого распределения, вам следует основывать свои расчеты на этом [173].

Индивидуальные стандартные неопределенности, рассчитанные по оценкам типа А или типа В, могут быть корректно объединены путем «суммирования в квадратурах» (также известного как «корневая сумма квадратов»). Результат этого называется объединенной стандартной неопределенностью, обозначаемой как u_c или $u_c(y)$. Суммирование является самым простым, когда результат измерения достигается путем сложения или вычитания. Суммарная неопределённость таким образом рассчитывается по следующему выражению:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \times u^2(x_i)}, \quad (3.5)$$

где $\partial y / \partial x_i$ – коэффициент чувствительности.

В случае косвенных измерений функция распределения неопределённостей уже не является нормальной, а может быть представлена как t-распределение

Стьюдента с эффективным числом степеней свободы, рассчитываемым по формуле Уэлча-Саттертуэйта:

$$v_{\text{эфф}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}, \quad (3.6)$$

где $u_c(y)$ – суммарная неопределённость косвенного измерения; $u_i(y)$ – неопределённость i -ой оценки с числом степеней свободы v_i .

Соответственно расширенная неопределённость косвенного измерения рассчитывается по изменённому уравнению 3.4:

$$U_P(\bar{x}) = u(\bar{x}) \times t_{95}(v_{\text{эфф}}), \quad (3.7)$$

где $t_{95}(v_{\text{эфф}})$ – коэффициент охвата с уровнем доверия 95% при эффективном числе степеней свободы.

3.8.1 Неопределенность результатов измерения фазового равновесия

Далее описаны действия по оценке неопределенности результатов измерения для экспериментов по фазовому равновесию «нафталин – пропан/бутан» произвели расчет при температуре 403К и давлении 4,36 МПа. Оценка фазового равновесия исследуемого вещества является функцией следующих величин:

$$y = f(m_{\text{наф}}, m_{\text{п/б}}, P, T) \quad (3.8)$$

Рассмотрим каждую величину, оказывающую влияние на результат измерения фазового равновесия.

3.8.2 Неопределенность прямых измерений массы

Прямые измерения массы исследуемых вещества проведены на аналитических весах марки Vibra с неточностью 0,0001г. ($m_{п/б}$, $m_{проп.}$, $m_{сера}$, $m_{наф}$, m_{CO_2}). Количество независимых измерений составляет 5. Проведена оценка разброса полученных результатов. В этом случае рассчитывается неопределённость статистическим методом, т.е. по типу А. Результаты расчёта сведены в таблицу 3.13.

Таблица 3.13. Оценка неопределенности прямых измерений массы по типу А

$m_{пустой\ яч.}$	$m_{полной.}$	$m_{яч+наф}$
Результаты прямых измерений массы $m(г.)$		
201,523	206,593	201,803
201,521	206,599	201,800
201,526	206,596	201,802
201,522	206,597	201,801
201,525	206,594	201,800
Математическое ожидание \bar{m} (г.) (см. выражение (3.1))		
201,523	206,596	201,801
Выборочное стандартное отклонение $u(m)(г.)$ (см. выражение (3.2))		
2,07E-03	2,39E-03	1,30E-03
Стандартное отклонение среднего значения $u(m)(г.)$ (см. выражение (3.3))		
9,27E-04	1,07E-03	5,83E-04

Оценка неопределённости измерения массы связана с возможностью внесения погрешности весами. Данная неопределённость определяется по типу В. Предел допускаемой погрешности для аналитических весов марки Vibra составляет ($e = d = 0,0001$ г составляет: $1,0 \cdot e$). Для использованных

весов отсутствует информация о функции распределения неопределённости. Поэтому принимаем допущение. Что для нее характерно равномерное прямоугольное распределение. Стандартная неопределённость в данном случае определяется по выражению 3.9. Результаты расчёта приведены в таблице 3.14.

$$u(\Delta\bar{m}) = \sqrt{\frac{a^2}{3}}, \quad (3.9)$$

где a – полуширина диапазона возможных значений.

Таблица 3.14. Оценка неопределённости прямых измерений массы по типу В

$m_{\text{пустой яч.}}$	$m_{\text{полной.}}$	$m_{\text{яч+наф}}$
Полуширина диапазона возможных значений (г.)		
0,001	0,001	0,001
Стандартная неопределенность $u(\Delta\bar{m})$ (г.) (см. выражение (4.9))		
5,77E-04	5,77E-04	5,77E-04

Суммарная неопределённость прямых измерений массы складывается из рассчитанных выше неопределённостей $u(\bar{m})$ и $u(\Delta\bar{m})$:

$$u_c(\bar{m}) = \sqrt{(u(\bar{m}))^2 + (u(\Delta\bar{m}))^2}, \quad (3.10)$$

Степень свободы $\nu = n - 1$

Для 5 измерений ν составляет 4. А коэффициент охвата для такого значения ν при уровне доверия 95 % равен 2,78. Следующим действием определяем расширенную неопределённость прямых измерений массы по выражению 3.10 см. табл. 3.15.

Таблица 3.15. Суммарная неопределённость прямых измерений массы

$m_{\text{пустой яч.}}$	$m_{\text{полной.}}$	$m_{\text{яч+наф}}$
Суммарная стандартная неопределенность $U_c(m)(г)$		
1,09E-03	1,21E-03	8,21E-04
Расширенная неопределенность $U_p(m) = U_c(m) * t_{95}(v_{эфф})$. (г)		
3,04E-03	3,37E-03	2,28E-03

3.8.3 Неопределенность результатов измерения температуры

Температура внутри оптической ячейки измерялась с помощью термопары хромель алюмель с заданной неточностью 0,3К.

Система регулирования температуры позволяет поддерживать заданные температуры с точностью 0,3 К. Характеристики неопределённости значений температуры опыта приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16. Неопределённость значений температуры

Показатель	Обозначение	Ед. измерения	T
Оценка измерения	T	К	443,15
Полуширина диапазона возможных значений отклонения	a(T)	К	0,3
	a(ΔT)	К	1,00E-02
Стандартная неопределённость	U(T)	К	1,00E-01
	U(ΔT)	К	5,77E-02
Суммарная неопределённость	$U_c(T)$	К	2,61E-04
Расширенная неопределённость	$U_p(T)$	К	2,29E-01

3.8.4 Неопределенность результатов измерения давления

Давление внутри оптической ячейки измерялась с помощью образцового манометра класса точности 0,3. Система регулирования давления позволяет поддерживать давления и составляет 0,15 МПа. Характеристики неопределённости значений давлений опыта приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Характеристики неопределённости значений давлений

Характеристика	Обозначение	Размерность	P
Оценка измерения	P	МПа	4,36
Полуширина диапазона возможных значений отклонения	a(P)	МПа	0,15
	a(ΔP)	МПа	4,44E-05
Стандартная неопределённость	U(P)	МПа	6,67E-03
	U(ΔP)	МПа	5,77E-03
Суммарная стандартная неопределённость	U _c (P)	МПа	8,82E-03
Расширенная неопределённость	U _p (P)	МПа	1,75E-02

3.8.5 Неопределенность результата измерения фазового равновесия

В соответствии с выражением (3.8) оценка фазового равновесия исследуемого вещества является функцией следующих величин:

$$y = f(m_{\text{наф}}, m_{\text{п/б}}, P, T)$$

Первая производная по массе нафталина:

$$\frac{\delta y}{\delta m_{\text{наф}}} = \frac{\left(M_{\text{наф}} * \left(\frac{\overline{m}_{\text{наф}}}{M_{\text{наф}}} + \frac{M_{\text{п/б}}}{\overline{m}_{\text{п/б}}} \right) - m_{\text{наф}} \right)}{\left(\left(M_{\text{наф}} * \left(\frac{\overline{m}_{\text{наф}}}{M_{\text{наф}}} + \frac{M_{\text{п/б}}}{\overline{m}_{\text{п/б}}} \right) \right)^2 \right)} \quad (3.11)$$

Первая производная по массе пропа/бутана:

$$\frac{\delta y}{\delta m_{\text{п/б}}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{наф}}}{M_{\text{наф}}}\right)}{\left(\left(\frac{m_{\text{наф}}}{M_{\text{наф}}} + \frac{m_{\text{п/б}}}{M_{\text{п/б}}}\right)^2\right)} \quad (3.12)$$

Суммарная дисперсия:

$$u_c^2(y) = \left(\frac{\delta y}{\delta m_{\text{наф}}}\right)^2 * (u_c(m_{\text{наф}}))^2 + \frac{\delta y}{\delta m_{\text{п/б}}} * (u_c(m_{\text{п/б}}))^2 + \left(\frac{\delta y}{\delta P}\right)^2 (u_c(P))^2 + \left(\frac{\delta y}{\delta T}\right)^2 (u_c(T))^2 \quad (3.13)$$

Суммарная стандартная неопределенность:

$$u_c(y) = \sqrt{u_c^2(y)} \quad (3.14)$$

Характеристики неопределённости результата измерения растворимости приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18. Характеристики неопределённости результата измерения плотности

Характеристика	Обозначение	Выражение	Значение
Оценка измерения	y	выражение.(3.8)	0,507725
Первая производная по массе нафталина	$\delta y/\delta m_{\text{наф}}$	выражение(3.11)	0,000787
Первая производная по массе пропа/бутана	$\delta y/\delta m_{\text{п/б}}$	выражение(3.12)	-0,00429
Первая производная по давлению	$\delta y/\delta P$	графически	0,02217
Первая производная по температуре	$\delta y/\delta T$	графически	0,003
Суммарная дисперсия	$u_c^2(y)$	выражение (3.13)	1,58E-07
Суммарная стандартная	$u_c(y)$	выражение (3.14)	3,98E-04

неопределенность			
Число эффективных степеней свободы	$\nu_{\text{эфф}}$	выражение(3.6)	157
Коэффициент охвата	$t_{95}(\nu_{\text{эфф}})$	из приложения [173]	1,98
Расширенная неопределенность	U_p	выражение(3.7)	7,88E-04
Относительная неопределенность	$U_p, \%$	$(U_p(\bar{y})/\bar{y}) * 100$	3,75

Величины неопределённости входящие, а расчетное выражение, представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19. Оценка неопределенности растворимости

№	Величина	Размерность	Результат измерения	U_p при уровне доверия 95 %
1	$m_{\text{наф}}$	г.	4,356	0,0032
2	$m_{\text{п/б.}}$	г.	1,665	0,00346
3	P	МПа	4,36	0,0175
4	T	К	443,15	0,23
5	y	мольные доли	0,507725	3,75

Выводы по главе 3:

1. Разработанная экспериментальная установка включает современные подходы. Корректность методики измерения растворимости и работоспособность установки подтверждены данными пробных измерений фазового равновесия индивидуального вещества-пропана и бинарных систем «нафталин-СО₂» и «нафталин-пропан».

2. В результате осуществленного в настоящей работе исследования фазового равновесия системы «нафталин-пропан/бутан» с использованием

оптической ячейки высокого давления установлена ее принадлежность к фазовому поведению I типа. Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данной системы по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Подобное положение вещей в полной мере объясняет предпочтительность использования СКФ экстракционного процесса (в противовес жидкостному) в тех случаях, когда «растворяемое–экстрагент» представляет собой систему с непрерывной критической кривой.

3. Фазовое поведение бинарной системы «сера-пропан/бутан», относится к поведению с разрывной критической кривой смеси. Как следствие, в области сверхкритических параметров пропан/бутановой смеси сохраняется граница раздела фаз и существует возможность исследования растворимости серы в сверхкритическом пропан/бутане. В результате исследования растворимости серы в пропан/бутане, осуществлённого в интервале температур 130°C- 170°C, установлено кроссоверное поведение изотерм растворимости. Причем, присутствующая на графике точка пересечения соответствующих изотерм относится ко второй или верхней кроссоверной точке.

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФЭ МЕТОДА

4.1. Физико-химические свойства объектов исследования

В качестве исходного отхода использован нефтяной шлам, некоторые свойства которого приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Некоторые свойства нефтяного шлама.

Показатели	НД на методы испытания	Результаты
Содержание воды, % масс.	ГОСТ2477-65	0
Содержание мех. примесей, % масс.	ГОСТ 6370-83	12,05

Смесь пропана и бутана, с соотношением 75% масс. пропана и 25% масс. бутана, использована в роли экстрагента. Согласно литературным данным [17, 29, 42] критические параметры пропана: критическая температура 369,82 К (96,67°C) и давление 4,247 МПа; критические параметры бутана: температура 425 К (151,85°C) и давление 3,797 МПа.

4.2. Описание экспериментальной установки позволяющей реализовывать экстракционный процесс с пропан/бутановым экстрагентом в жидком и сверхкритическом флюидном (СКФ) состояниях

Для осуществления процесса экстракции углеводородов из нефтяных шламов создана экспериментальная установка (рис. 4.1).

Основные узлы экспериментальной установки: узел подачи экстрагента, узел обогрева экстрактора и сепаратора, узел сепарации.

Узел подачи экстрагента состоит из сосуда с пропан-бутановой смесью (объемом 0,004 м³), холодильной установки (2), насоса поршневого (3)

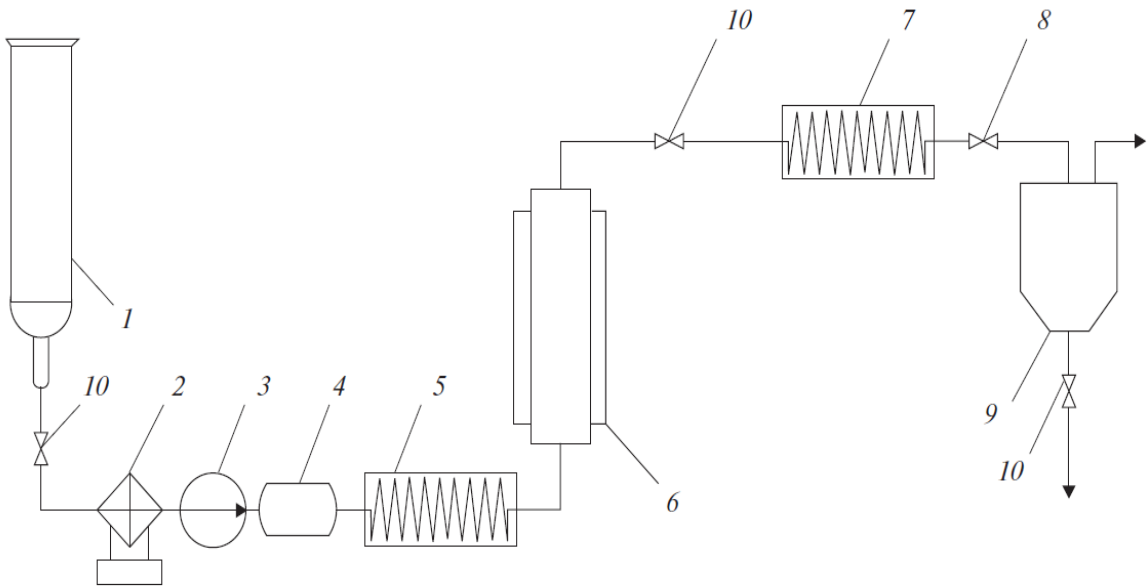


Рис. 4.1. Схема экстракционной установки: 1 – сосуд с пропан/бутаном; 2 – холодильная установка; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – теплообменник; 8 – клапан регулятор; 9 – сепаратор; 10 – вентиль.

(производительность 0,1 до 10 г/мин) и ручного регулятора давления Go-Reg.

В начале опыта пропан/бутан из баллона подаётся в холодильную установку для конденсации газовой фазы. Далее конденсированная среда подается в головки насоса, которые свою очередь так же охлаждаются за счет рубашек. Наличие ресивера (4) и двухплунжерного насоса позволяет избежать пульсации потока экстрагента и осуществить равномерную подачу пропан/бутана в экстрактор. Объем экстрактора составляет 1 л. До начала эксперимента в экстрактор загружается нефтяной шлам.

Перед тем, как смесь экстрагента и экстракта попадает в экстрактор (6), он проходит через теплообменник (5).

В ходе осуществления процесса экстракции в кубовой части экстрактора накапливаются асфальтены, механические примеси и вода. Во время процесса экстракции из верхней части экстрактора отбирается раствор углеводородов в пропан/бутане в жидком виде. Далее этот поток через

теплообменник (7) направляется в сепаратор (9). Разделение экстрагента от нефтепродуктов можно провести двумя способами:

- за счет резкого сброса давления;
- увеличением температуры в сепараторе за счет теплообменника и обогрева сепаратора. При этом раствор находящейся в СКФ состоянии при относительно «низких давлениях» разделяется на две фазы: экстрагент и нефтепродукт. Осаждение нефтепродукта происходит за счет снижения растворяющей способности пропан/бутановой смеси по отношению к нефтепродуктам.

Второй способ регенерации является более предпочтительным, так как позволяет осуществить регенерацию и рециркуляцию экстрагента с наименьшими энергозатратами.

Поддержание температуры в экстракторе и в сепараторе осуществляется с помощью электронагревателей. Измерение температуры внутри экстрактора и сепаратора осуществляются хромель-копелевыми термопарами.

4.2.1. Описание экстракционного сосуда

Более подробно конструкция экстракционного сосуда и сосуда пропитки, использованных в схеме (рис. 4.1.), представлена на рисунке 4.2. Его цилиндрический корпус изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Данная марка стали способна выдержать высокие давления до 50 МПа и стойка к агрессивным средам. Размеры сосуда:

- D наружный - 140 мм;
- d внутренний - 76 мм;
- L - 270 мм;

Специальная конструкция крышек сосудов позволяет герметизировать и открывать сосуд вручную, без специального инструмента. Герметизация обеспечивается специально разработанной прокладкой из полиимида «С», снабженной мощной армирующей пружинной. Пружина силой прижимает

прокладку к корпусу, а внутреннее давление вследствие наличия специальной полости в прокладке действует как дополнительная распирающая сила. Конструкция крышек сосудов позволяет не только быстро производить загрузку/разгрузку экстрагируемого материала, но также значительно упрощает процесс автоматизации в случае больших промышленных экстракционных сосудов. Сосуды термостатируются с помощью электрической нагревательной рубашки.

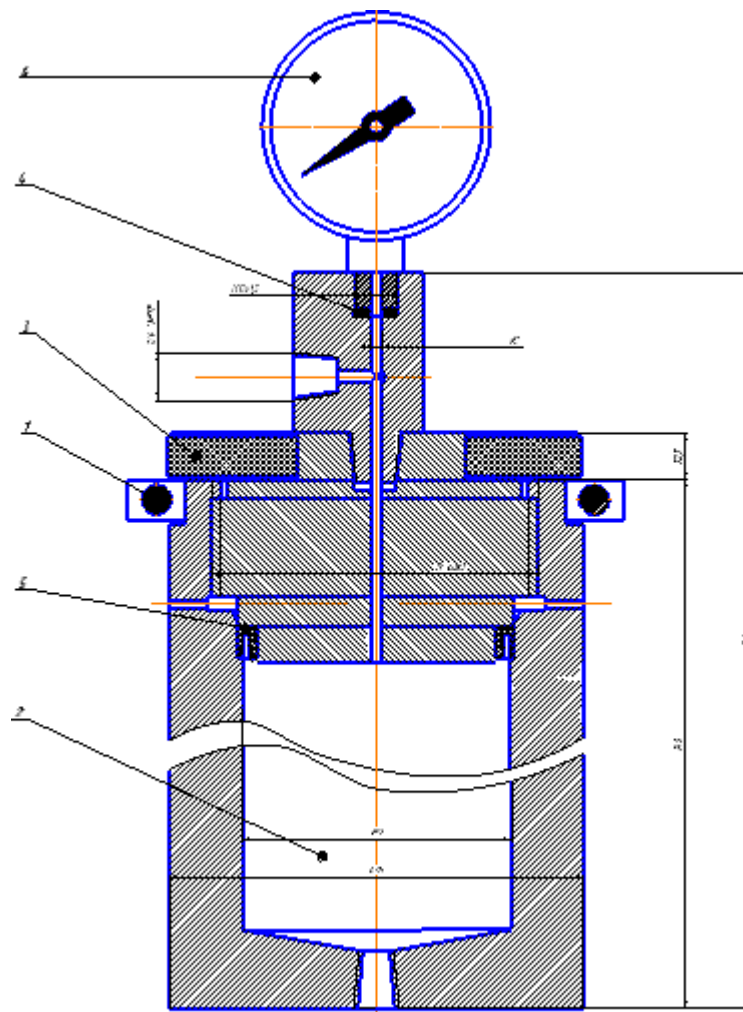


Рис. 4.2. Экстракционный сосуд

- Материал корпуса: сталь 12X18H10T
- Материал соединений: сталь 316
- Материал уплотняющей прокладки: полиимид «С»
- Объем: 1000 мл
- Давление: до 500 бар

- Измерение температуры: термопара J-типа
- Температура: до 150°C
- Предохранительный клапан с разрывным диском

4.3. Методика проведения эксперимента

1) Взвешивают и загружают в экстрактор (6) тяжелый нефтяной остаток.

2) Далее включают холодильный агрегат и устанавливают значение температуры минус 5°C.

3) Включают нагреватели экстрактора и сосуда пропитки.

Устанавливают значения температуры в экстракторе 450 К, а в сосуде пропитки 500 К. Сосуд пропитки используется в установке для разделения пропан/бутановой смеси от материала пропитки.

4) После достижения установленных значений температуры открывают подачу пропан бутановой смеси.

5) Далее включают насос для подачи пропан/бутановой смеси. Расход 25 гр. в минуту.

6) Создают давление в системе 10 МПа и в течении 2 часов проводят процесс экстракции.

7) После истечения 2 часов подачу пропан/бутана останавливают и сбрасывают давление. После чего систему продувают инертным газом.

8) Открывают экстрактор и взвешивают полученные продукты.

9) Далее полученный материал пропитки анализируют.

4.4. Процесс выделения углеводородов из безводных нефтяных шламов с использованием СКФЭ процесса

4.4.1. Выделение углеводородов из нефтяного шлама

Эксперименты по выделению нефти из нефтяных шламов были осуществлены в большом интервале термодинамических параметров

(давление и температура) и времени процесса. Результаты представлены на рисунках 4.3-4.6.

Неопределенность экспериментальных данных в процессе экстракции углеводородов из нефтяных шламов варьируется в диапазоне 5,4-8,3%.

Анализ выхода углеводородов рассмотрим исходя из представлений о растворимости нефтепродуктов в пропан/бутановой смеси. Поскольку в основе экстракционного извлечения лежит именно растворимость компонентов в экстрагенте [40, 64, 68, 175]. При этом необходимо понимать, что растворяемое вещество, представляет не индивидуальный компонент, а смесь. И в ходе экстракции состав углеводородов меняется.

В литературе практически отсутствуют данные по растворимости веществ в н-алканах. По этой причине, для интерпритации наших результатов исследования, было принято решение рассмотреть поведение растворимости нафталина в жидком и СКФ диоксиде углерода (рис. 4.7).

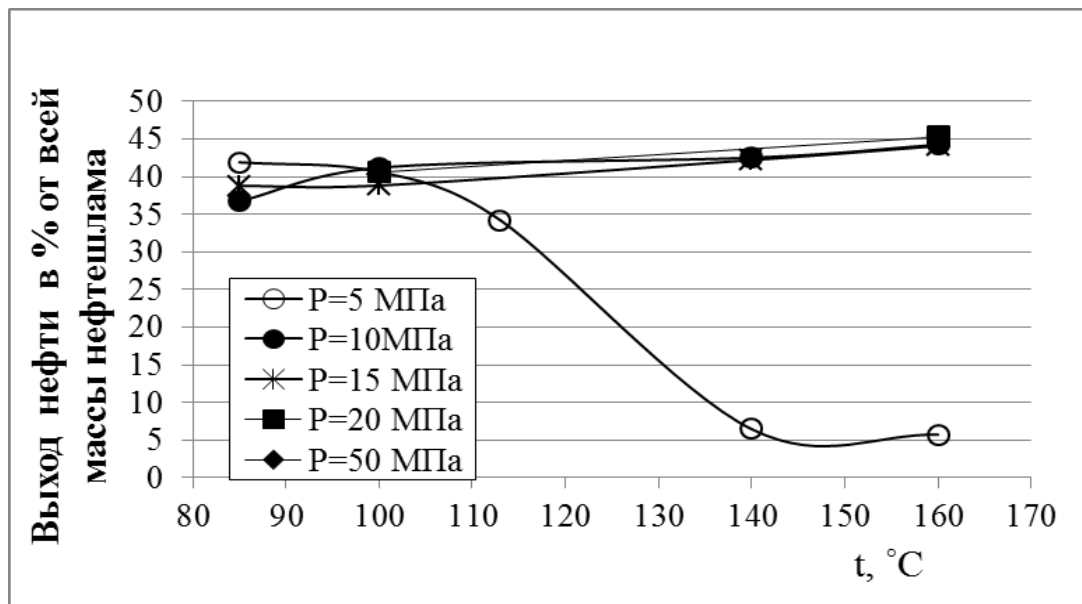


Рис. 4.3. Зависимость выхода углеводородов из нефтешлама от температуры в процессе жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента: длительность процесса 30 минут.

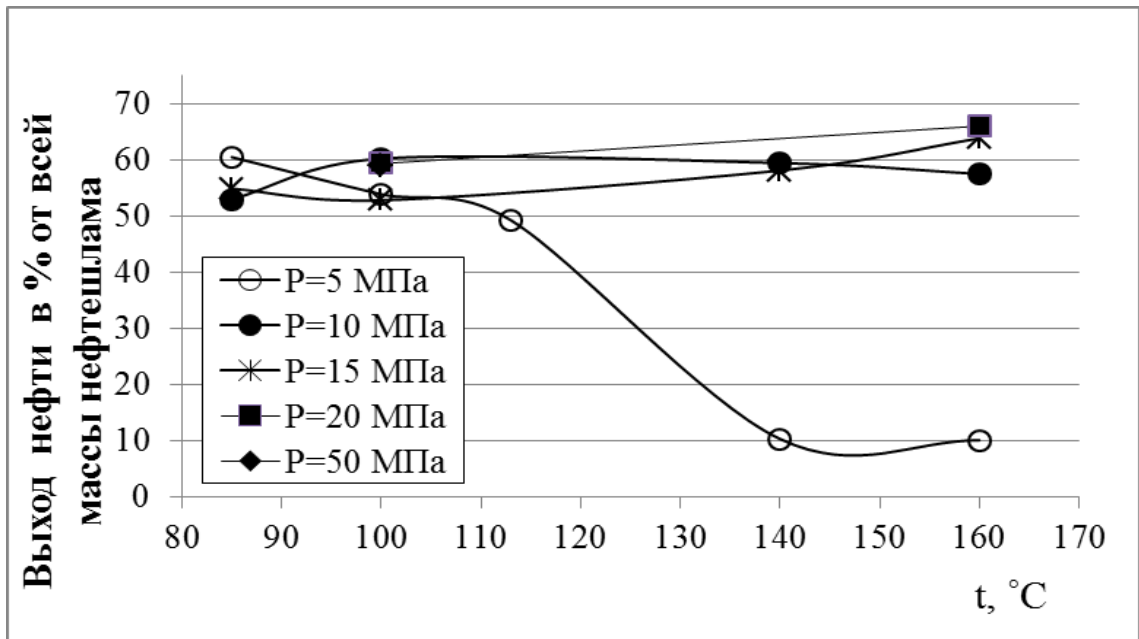


Рис. 4.4. Зависимость выхода углеводородов из нефтешлама от температуры в процессе жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента: длительность процесса 60 минут.

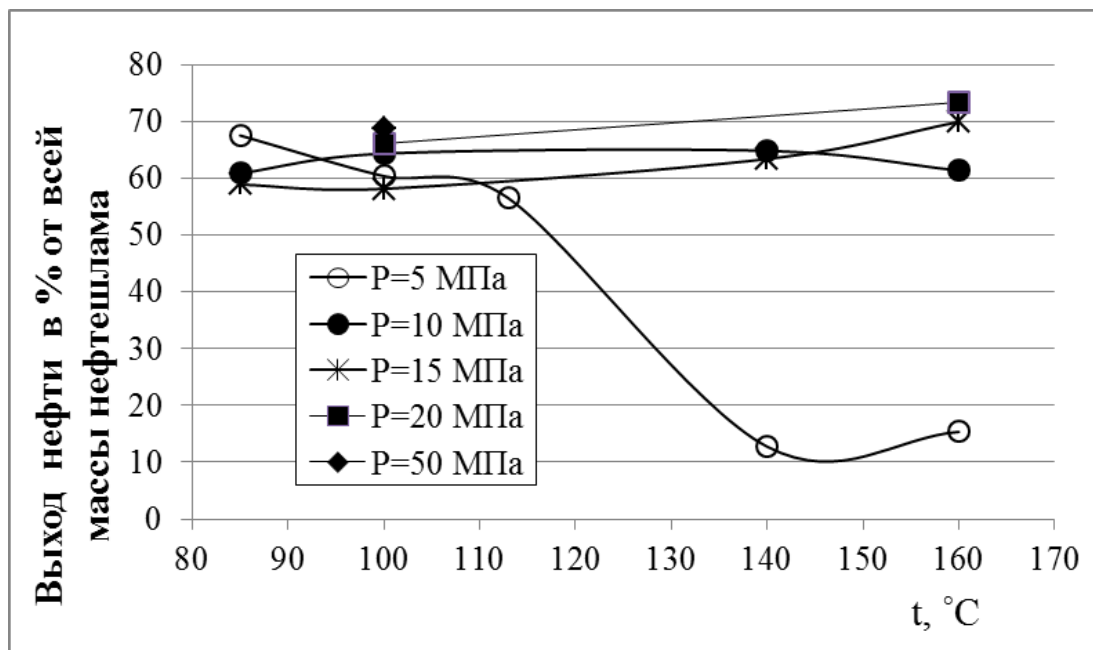


Рис. 4.5. Зависимость выхода углеводородов из нефтешлама от температуры в процессе жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента: длительность процесса 90 минут.

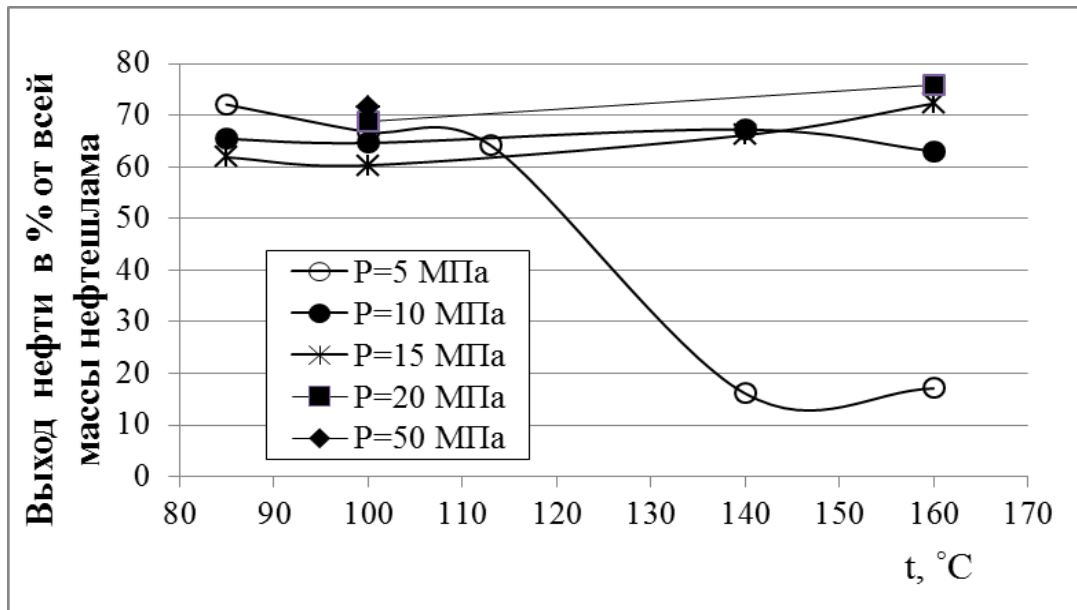


Рис. 4.6. Зависимость выхода углеводородов из нефтешлама от температуры в процессе жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента: длительность процесса 120 минут.

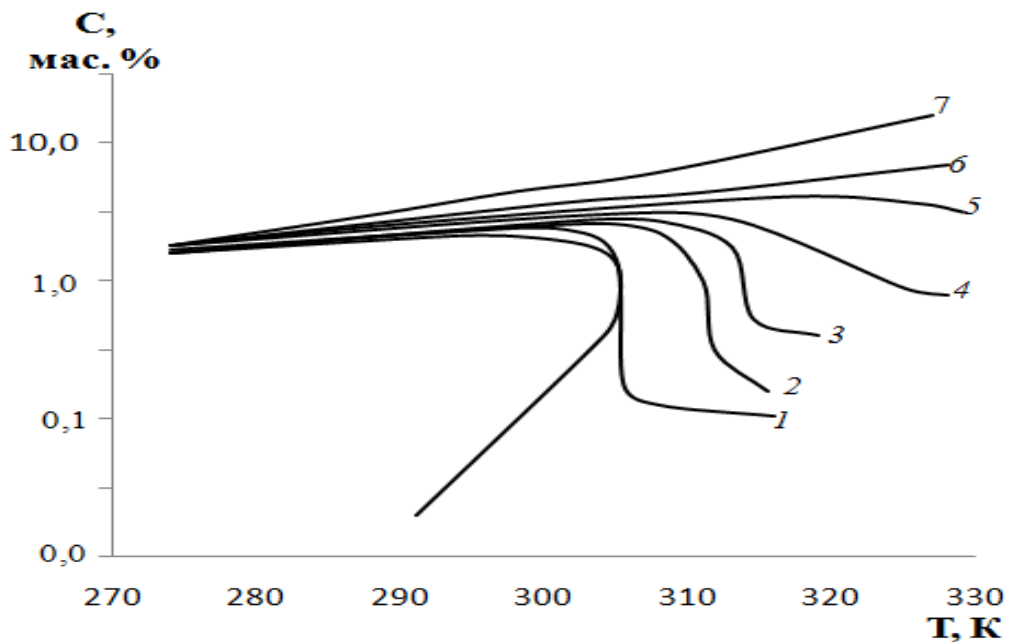


Рис. 4.7. Растворимость нафталина в CO_2 ($T_{\text{кр}}=304,14$ К, $P_{\text{кр}}=7,378$ МПа [40]) при давлениях [109]: 1 – 7 МПа, 2 – 8 МПа, 3 – 9 МПа, 4 – 10 МПа, 5 – 12 МПа, 6 – 15 МПа, 7 – 30 МПа.

Результаты исследований извлечения нефтепродуктов пропан/бутановым экстрагентом представлены на рисунках 4.3 – 4.6. При сравнении с данными по растворимости нафталина в CO_2 можно выделить характерные области поведения растворимости (рис.4.7) и выхода углеводородов (рис.4.3–4.6) в ходе осуществления пропан/бутанового экстракционного процесса.

Четко видно резкое уменьшение растворимости (рис. 4.7) и выхода углеводородов (рис. 4.3–4.6) при давлениях 7 – 9 МПа для диоксида углерода и 5 МПа для пропан/бутана при переходе через критическую точку. Данный эффект используется в «ROSE» процессе [40] деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков. Так же данный эффект применяется для исследования СКФ-импрегнационного процесса пропитки карбонатного щебня [38, 176].

Как отмечено выше, что для процесса импрегнации щебня и в процессе «ROSE» выбираются такие условия, где резко снижается растворимость при небольших давлениях благодаря увеличению температуры. Такое же снижение растворяющей способности экстрагента по отношению к нефтепродуктам можно осуществить и при более высоких давлениях. В этом случае (например, изобара 30 МПа на рис. 4.7) потребуется снизить температуру. Все это можно объяснить наличием первых и вторых кроссоверных точек [174, 176] на изотермах растворимости веществ в СК-растворителях.

На рисунках 4.8–4.11 приведена зависимость выхода нефтепродукта из нефтяного шлама от давления в процессе жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента.

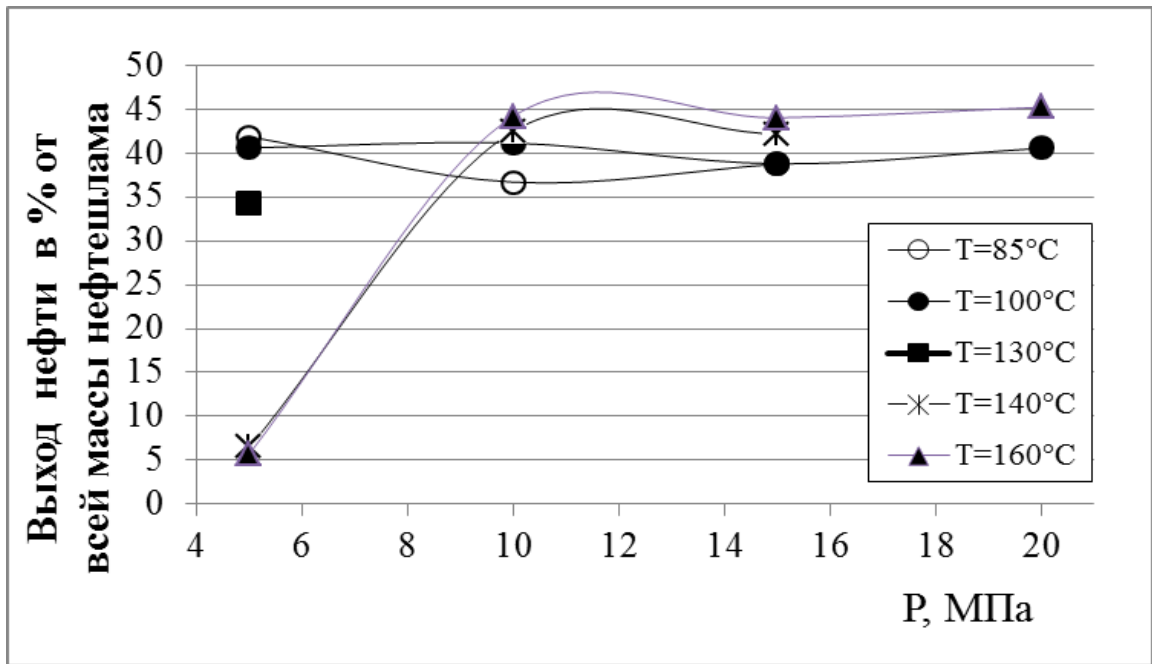


Рис. 4. 8. Зависимость выхода углеводородов из нефтяного шлама от давления в процессе пропан/бутановой экстракции: длительность процесса 30 минут.

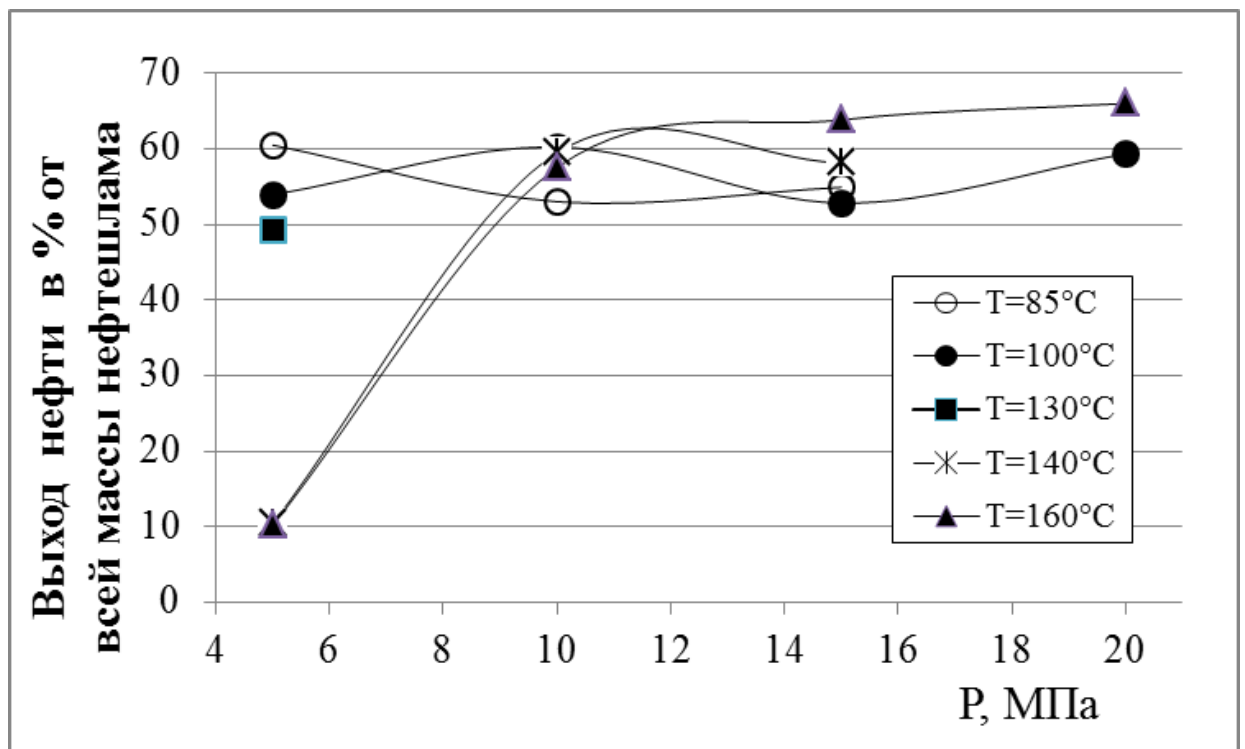


Рис. 4.9. Зависимость выхода углеводородов из нефтяного шлама от давления в процессе пропан/бутановой экстракции: длительность процесса 60 минут.

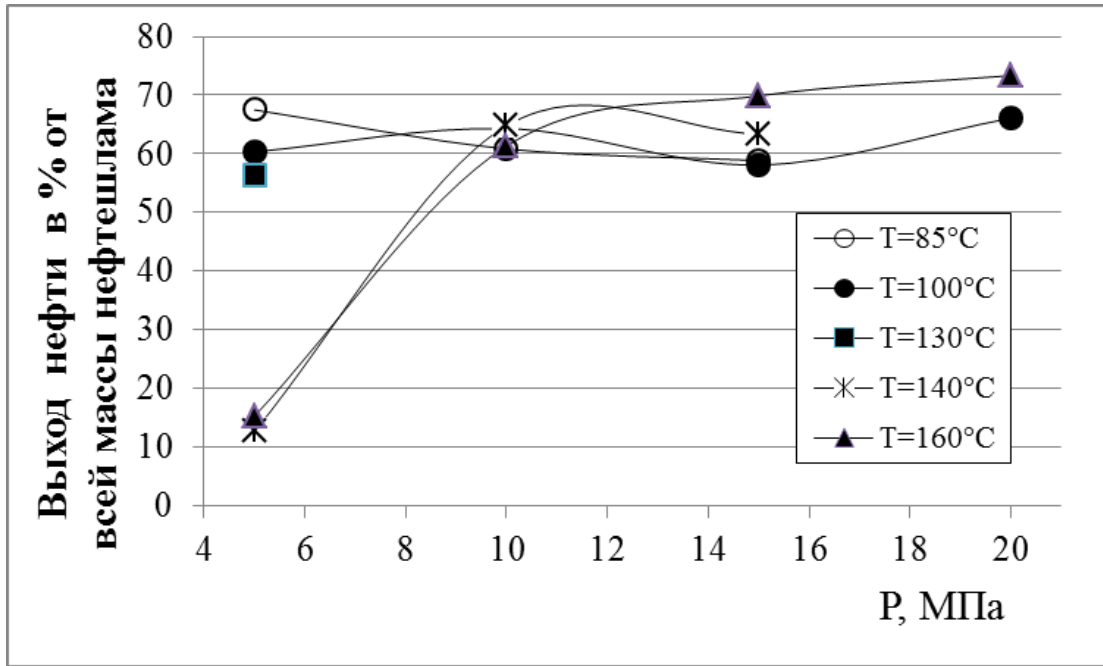


Рис. 4.10. Зависимость выхода углеводородов из нефтяного шлама от давления в процессе пропан/бутановой экстракции: длительность процесса 90 минут.

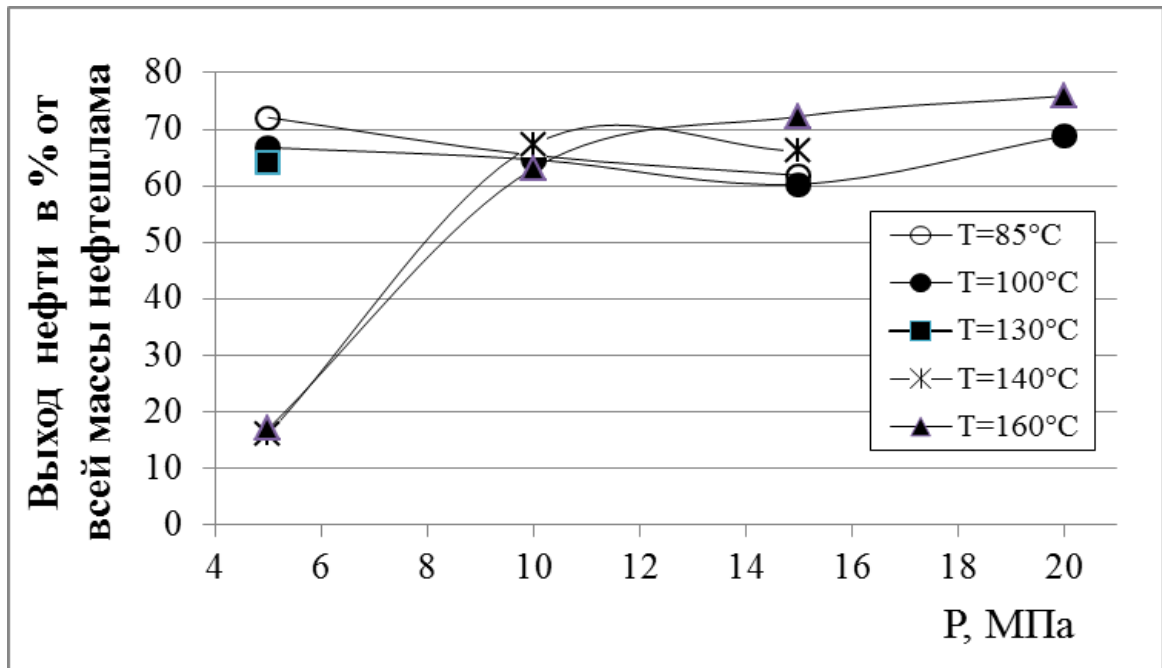


Рис. 4.11. Зависимость выхода углеводородов из нефтяного шлама от давления в процессе пропан/бутановой экстракции: длительность процесса 120 минут.

На рисунках 4.8–4.11 хорошо видно изменение температурной зависимости выхода нефтепродукта при различных давлениях. При этом в области от 6,5 до 12 МПа выход углеводородов с увеличением температуры снижается, и при давлениях больше 12 МПа наоборот, выход увеличивается с увеличением температуры.

Таким образом, с учетом неопределенности результатов эксперимента, можно выделить первые и вторые кроссоверные точки для наших систем: ~5–6,5 МПа (первая) и ~11–12 МПа (вторая).

4.4.2. Кинетика экстракции углеводородов из нефтяного шлама

Кинетика любого процесса, а в данном случае экстракционного извлечения углеводородов из нефтяного шлама является неотъемлемой частью при моделировании процессов. На рисунках 4.12–4.16 приведены результаты исследования кинетики обсуждаемого процесса в зависимости от термодинамических параметров осуществления процесса.

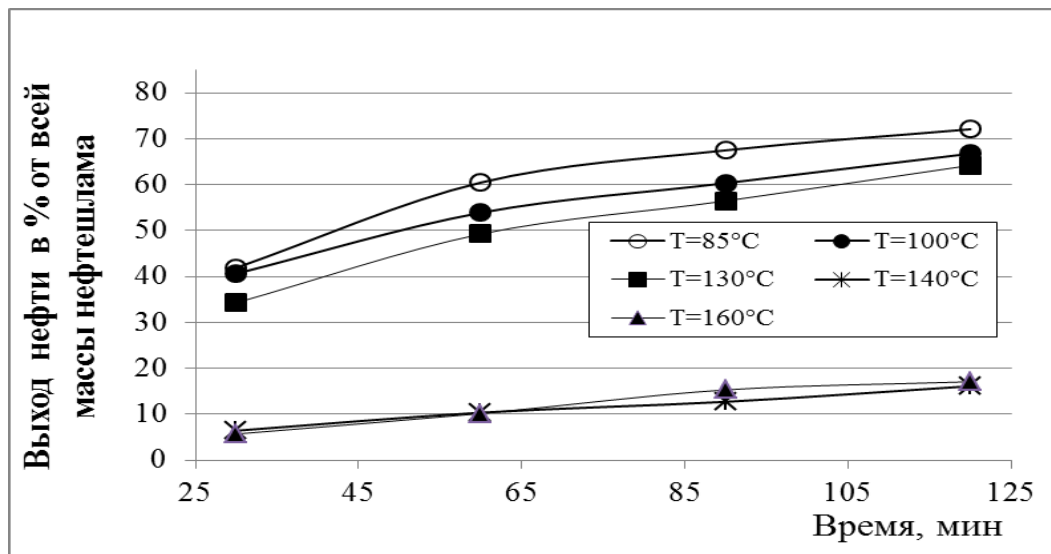


Рис. 4.12. Кинетика выхода углеводородов из нефтяного шлама в процессе пропан/бутановой экстракции: P=5 МПа.

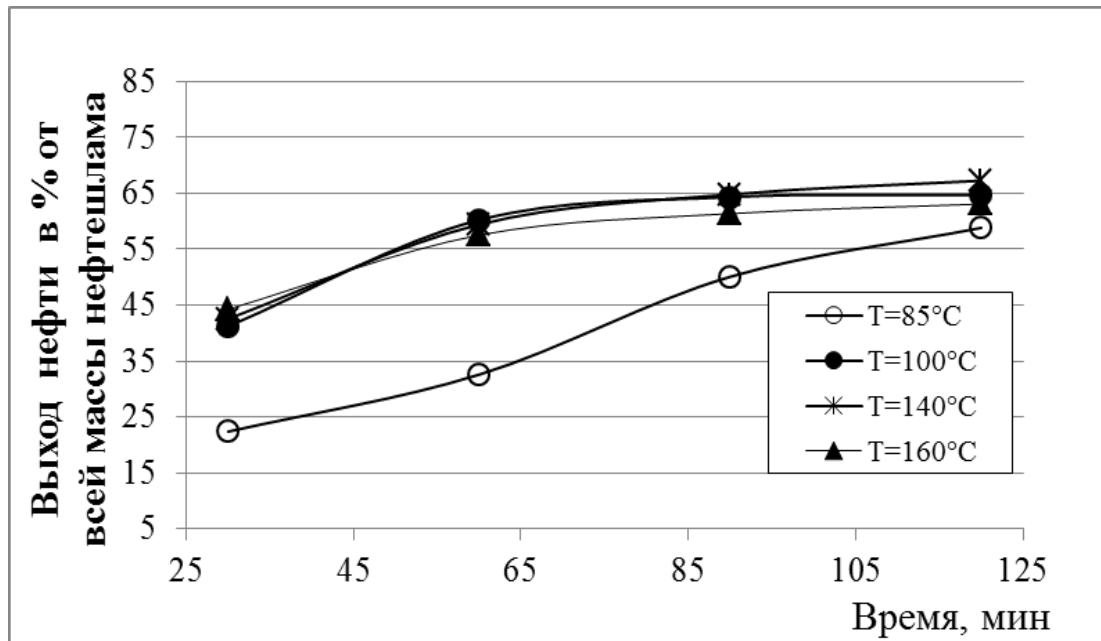


Рис. 4.13. Кинетика выхода углеводородов из нефтяного шлама в процессе пропан/бутановой экстракции: $P=10$ МПа.

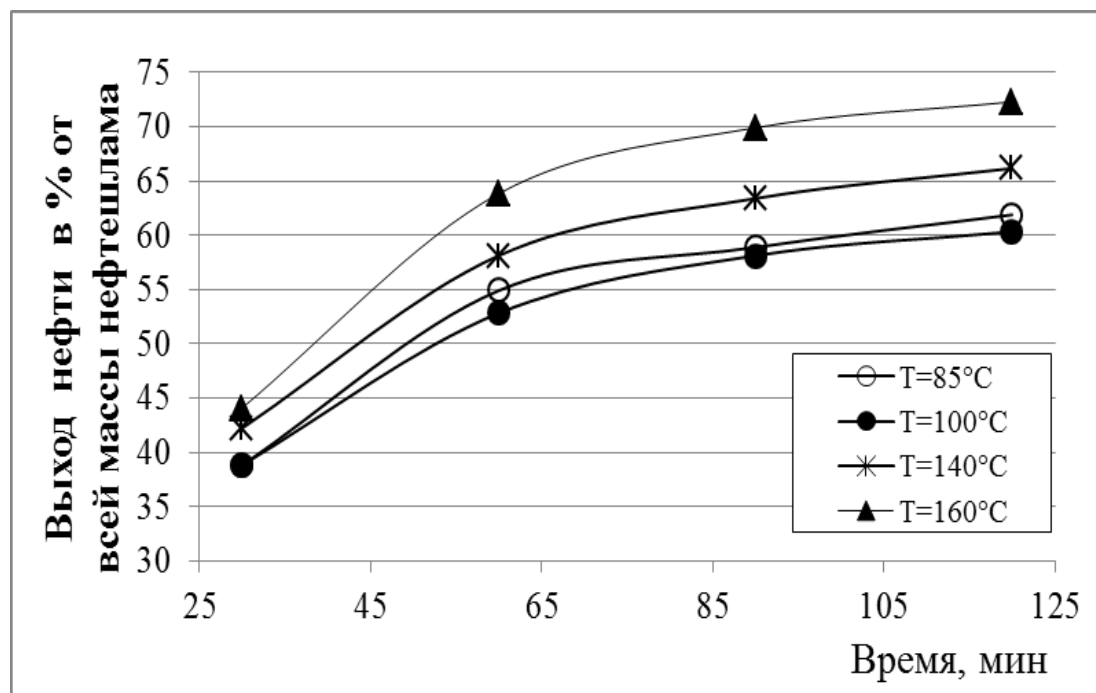


Рис. 4.14. Кинетика выхода углеводородов из нефтяного шлама в процессе пропан/бутановой экстракции: $P=15$ МПа.

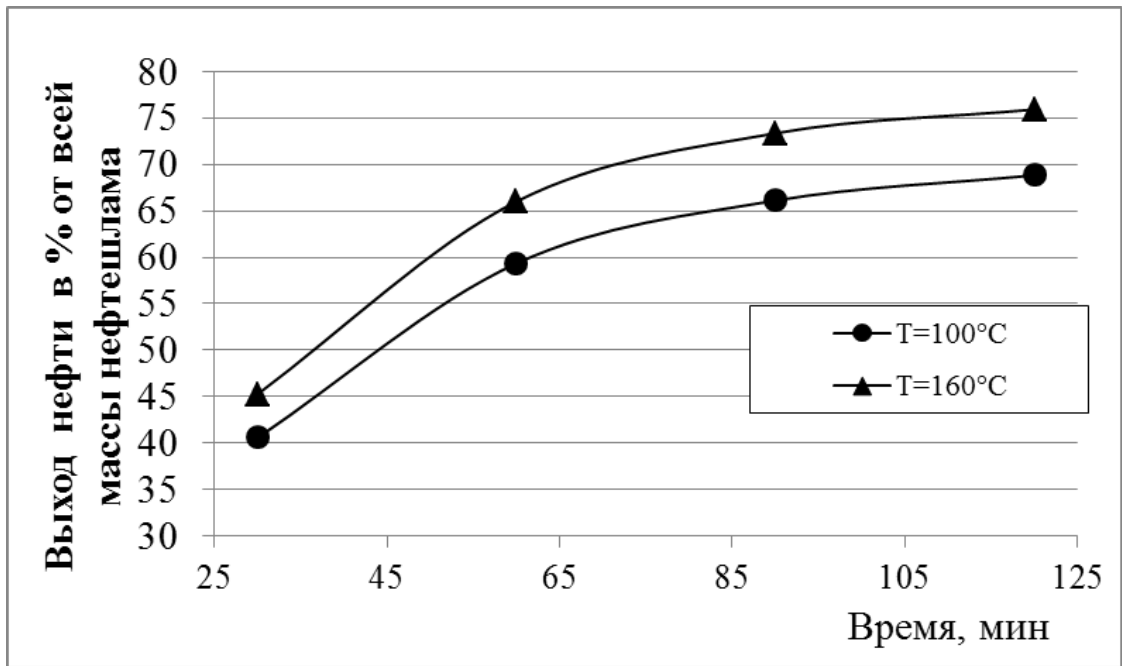


Рис. 4.15. Кинетика выхода углеводородов из нефтяного шлама в процессе пропан/бутановой экстракции: P=20 МПа.

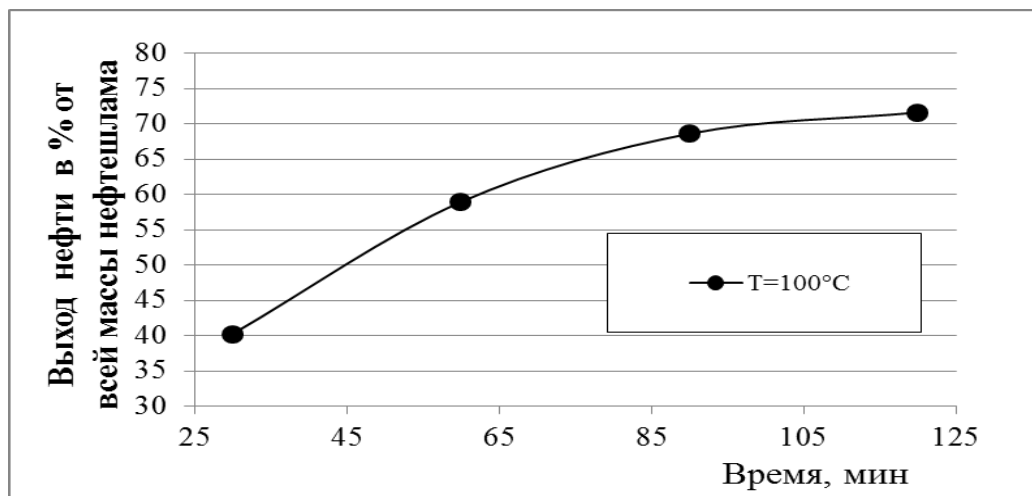


Рис. 4.16. Кинетика выхода углеводородов из нефтяного шлама в процессе пропан/бутановой экстракции: P=50 МПа.

Значение растворимости зависит:

- с одной стороны от растворяющей способности пропан/бутановой смеси, которая зависит от его плотности;
- а с другой – от давления насыщенных паров нефтепродукта в соответствующих термодинамических условиях. В таблице 4.2 и на рисунке

4.17 приведен характер изменения плотности пропан/бутана соответствующего состава и давления насыщенных паров некоторых нефтепродуктов в условиях проведенных экспериментов.

Таблица 4.2. Плотность смеси пропан₍₁₎/бутан₍₂₎ ($x_1=0,7308$, $x_2=0,2692$) в условиях проведенных экспериментов [174], кг/м³

T, °C (K)				
P, МПа	85(358)	100 (373)	140 (413)	160(433)
5	432,3755	316,1102	302,511	255,8818
10	459,6025	432,8735	359,3068	322,5788
15	475,266	452,992	391,7253	360,6488
20	490,9295	473,1105	424,1438	398,7188
50	541,0635	529,2038	498,1778	483,3127

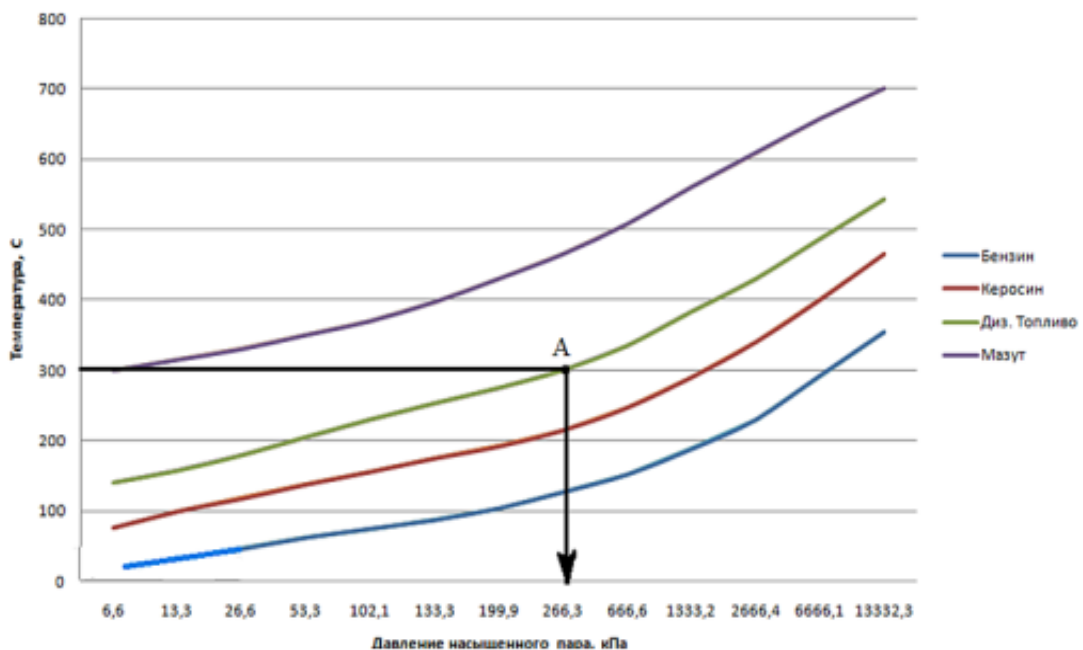


Рис. 4.17. Давление насыщенных паров некоторых нефтепродуктов в широком диапазоне температур [177].

Из таблицы 4.2 следует, что при давлении $P=5$ МПа пропан/бутан в сверхкритическом флюидном состоянии (140°C и 160°C) имеет плотность существенно меньшую той, что характерна экстрагенту в жидком состоянии (85°C и 100°C). Это и определяет меньший выход нефтепродукта, обеспечиваемый СКФ-экстрагентом при $P=5$ МПа (рис. 4.12). При этом, практическое равенство выхода нефтепродукта при двух различных сверхкритических температурах говорит в пользу того, что значение давления в 5 МПа по сути является характеристикой, отмеченной ранее первой или нижней кроссоверной точки. Касательно жидкого состояния экстрагента (85°C , 100°C и 130°C) при $P=5$ МПа необходимо отметить следующее: наибольший выход нефтепродукта, имеет место при $T=85^{\circ}\text{C}$, что указывает на то, что в этих условиях фактор температурного изменения плотности экстрагента превалирует над фактором температурного изменения давления насыщенных паров растворяемого вещества. То есть, с ростом температуры плотность экстрагента, а соответственно и его растворяющая способность падает более значимо, нежели при том же увеличении температуры возрастает давление насыщенных паров растворяемого нефтепродукта, увеличивая тем самым обсуждаемую растворимость.

Результаты извлечения экстракта из нефтяного шлама при давлении $P=10$ МПа можно описать так:

- Рост давления с 5 МПа до 10 МПа не влияет на характер выхода нефтепродуктов;
- использование пропан/бутана в СК состоянии в несколько раз улучшает эффективность процесса. Изотермы 140°C и 160°C совпадают.

Результаты исследования кинетики извлечения экстракта из нефтяного шлама при давлении 15 МПа дают основание утверждать, что такое совпадение является неслучайным и что давление 10 МПа является давлением во второй кроссоверной точке. При давлениях выше 10 МПа и, например, при $P=15$ МПа можно заметить как меняется характер выхода углеводородов. Рост температуры в сверхкритической флюидной области

сопровождается увеличением выхода экстракта (рис. 4.14). Значения выхода углеводов в ходе жидкостной и СКФ экстракции становятся равными. Это можно было бы объяснить, если плотности стали бы равными. Однако, в нашем случае (см. табл. 4.2) это далеко не так (плотность СКФ-экстрагента существенно меньше плотности пропан/бутановой смеси при $T=100^{\circ}\text{C}$: $322,58 \text{ кг/м}^3$ и $359,31 \text{ кг/м}^3$ против $432,87 \text{ кг/м}^3$). Полученный результат достигается благодаря уникальным свойствам СКФ – экстрагента, а именно высокой проникающей способности в поры, за счет чего увеличивается площадь контакта фаз, а соответственно и массоотдача улучшается [38, 109]. Данная трактовка результатов хорошо объясняет тенденции, наблюдаемые на рисунках 4.14 и 4.15. И, наконец, нельзя не обратить внимание на резкое снижение выхода продукта в процессе, осуществляемом при температуре 85°C , при увеличении давления с 5 МПа до 10 МПа. И это при том, что подобная тенденция для процесса, осуществляемого при $T=100^{\circ}\text{C}$, отсутствует. Объяснить это можно тем фактом, что с ростом давления в данном случае при 85°C вязкость жидкого пропан/бутана существенно возрастает и возможности обработки твердой матрицы значительно ухудшаются, тогда как при 100°C подобная тенденция мало заметна, так как при этой температуре вязкость пропан/бутановой смеси опять-таки меньше вязкости, имеющей место при 85°C .

Известно [40], что растворители в СКФ состоянии могут в несколько раз снизить вязкость нефтепродуктов. И это является важным в технологическом плане моментом. С этой целью проведена оценка этого показателя применительно к полученным нефтепродуктам предложенным способом.

На рисунке 4.18 приведены результаты исследования кинетики выделения пропан/бутановой смеси из нефтепродукта. Рассмотрены нефтепродукты полученные в процессах жидкостной (85°C , 100°C) и сверхкритической флюидной (140°C) экстракции.

Нефтепродукт, полученный при температуре $T=140^{\circ}\text{C}$ и давлении $P=10$ МПа был проверен на соответствие к товарной нефти (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Характеристики нефтепродукта, полученного с использованием СК-экстракционного процесса, осуществленного при $T=140^{\circ}\text{C}$ и $P=10$ МПа.

Определяемые показатели	НД на методы испытания	Результаты
Содержание <u>хлористых</u> солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534-76	30
Плотность нефти при 20 ⁰ С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	880,0
Содержание воды, % масс.	ГОСТ 2477-65	0
Содержание серы, % масс.	ГОСТ 51947-02	2,831
Содержание <u>механических</u> Примесей, % масс.	ГОСТ 6370-83	0,0090
Вязкость кинематическая, мм ² /с	ГОСТ 33-00	73,75
Выход фракций: начало кипения, ⁰ С при температуре 100 ⁰ С, % при температуре 150 ⁰ С, % при температуре 200 ⁰ С, % при температуре 250 ⁰ С, % при температуре 300 ⁰ С, % при температуре 325 ⁰ С, % конец кипения, ⁰ С	ГОСТ 2177-99	43,6 2,5 3,5 4,5 7 17 19 325

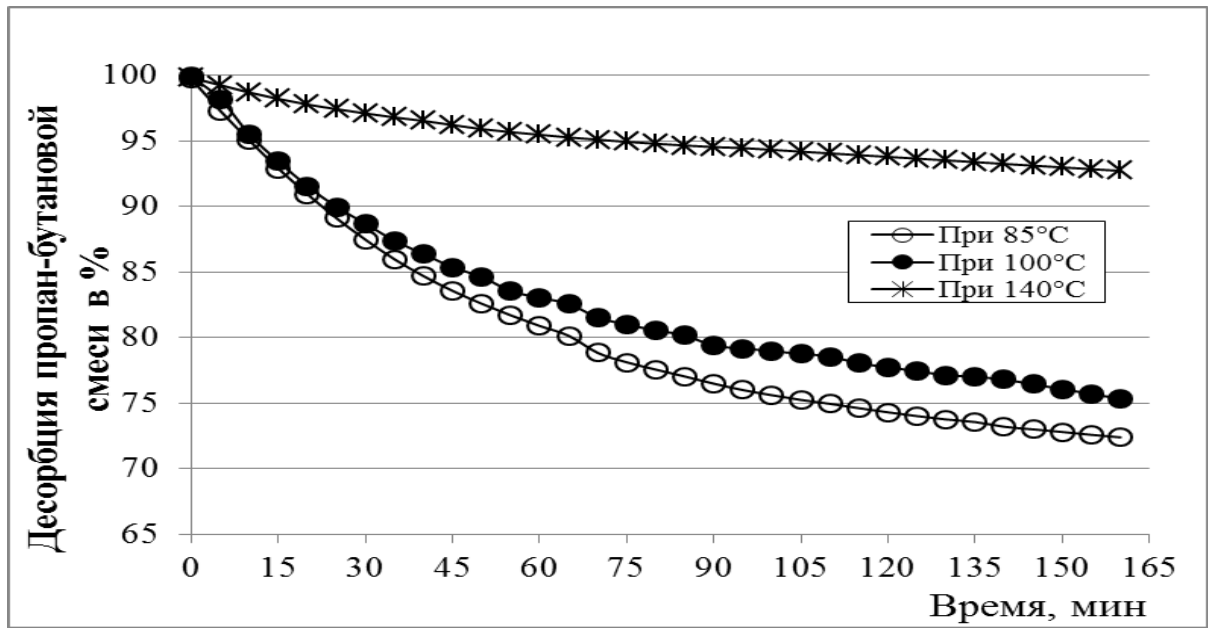


Рис. 4.18. Кинетика десорбции пропан/бутановой смеси из нефтепродукта, полученного в процессах жидкостной (85⁰С, 100⁰С) и сверхкритической флюидной (140⁰С) экстракции.

Вывод к 4 главе:

- 1) Установлена, что экстракция со сверхкритическим пропан/бутаном в качестве экстрагента является более эффективным для выделения углеводородов из нефтяных шламов;
- 2) Определены первые и вторые кроссоверные точки применительно растворимости/экстракции углеводородов из нефтяных шламов. Диапазон давлений для первой кроссоверной точки составляет 5-6,5 МПа и для второй – 11-12 МПа.
- 3) Разработанная технология позволяет выделять из шламов товарный нефтепродукт.

ГЛАВА V. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОПИТКИ КАРБОНАТНОГО ЩЕБНЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ ИМПРЕГНАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

5.1. Физико-химические свойства объектов исследования

Для исследований был выбран щебень карбонатный Салтыковского месторождения республики Татарстан. Размер щебня составил 20-40 мм. [178]. Значение водопоглощения выбранного щебня составляет 3,6%.

Химический состав щебня представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Химический состав щебня из карбонатных пород фракции 20-40

№ пп	Содержание в % на абс. сухую навеску							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.*	н.о.**	орг. примеси
1.	9,28	1,60	0,93	48,75	0,78	37,81	10,72	Менее эталона
2.	9,39	1,66	0,91	48,26	0,78	37,67	10,89	Менее эталона

*п.п.п. – потери при прокаливании; **н.о. – нерастворимый осадок.

В качестве исходного сырья для получения материала пропитки был выбран кубовый продукт процесса разделения нефти Ашальчинского месторождения метом акватермолиза [179]. Далее этот тяжелый остаток был подвергнут процессу пропан/бутановой деасфальтизации [180].

5.2. Экспериментальная реализация импрегнационного процесса с растворителем в СКФ состоянии

Пропитка карбонатного щебня проводилась на экспериментальной установке, представленной на рисунке 5.1.

Так как процесс экстракции и пропитки совмещен, рассмотрим более подробно процесс пропитки. Этап получения материала пропитки подробно описан в главе 4.

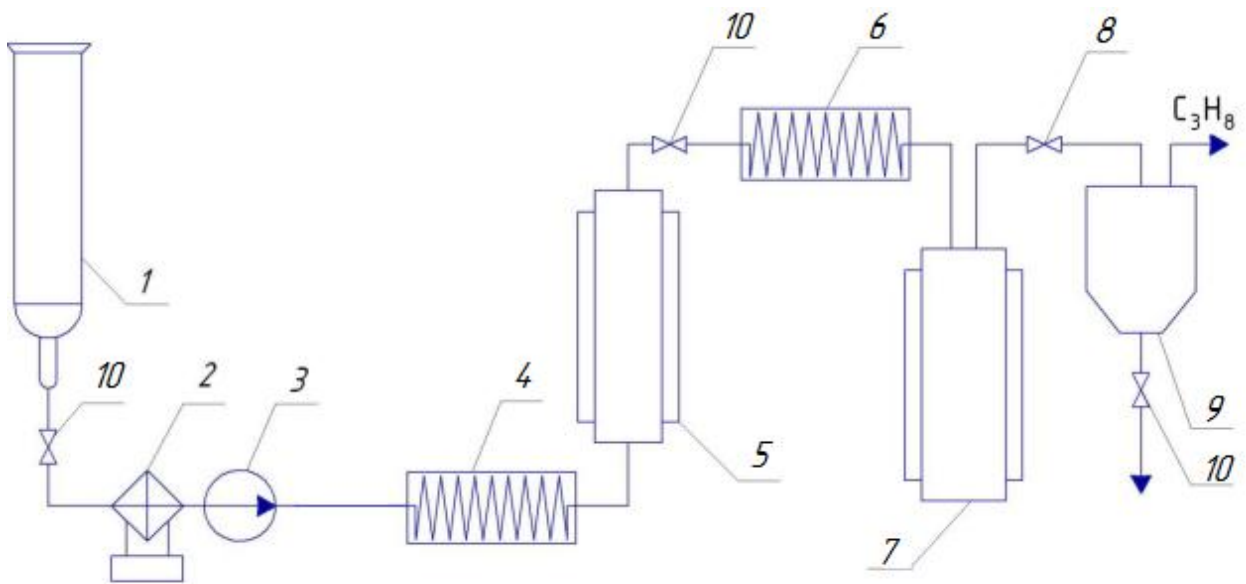


Рис. 5.1. - Схема экспериментальной установки по пропитке щебня продуктом экстракции тяжелых нефтяных остатков: 1-баллон с экстрагентом; 2-холодильник; 3- насос; 4 – теплообменник; 5-экстрактор; 6 – теплообменник; 7 – обогреваемый сосуд импрегнации (пропитки); 8 – клапан регулятор; 9 – сепаратор; 10 – вентиль.

Смесь десфальтизата и пропан/бутана из экстракционного сосуда подается в сосуд пропитки, куда изначально загружается карбонатный щебень. При этом данная смесь нагревается в теплообменнике (6). Сосуд пропитки представляет из себя сосуд высокого давления объемом 1 литр. Пропитка осуществляется при сверхкритических параметрах смеси. Требуемая температура смеси в импрегнационном сосуде достигается благодаря использованию теплообменника между экстрактором и импрегнационным сосудом.

Процесс пропитки осуществляется в динамическом режиме в течении определённого времени. По этой причине осаждение нефтепродуктов в пористой структуре щебня рассматривается как непрерывный процесс.

Что касается механизма осаждения, то он осуществляется не благодаря резкому сбросу давления, а за счет снижения растворяющей способности экстрагента по отношению материала пропитки (углеводородам). Снижение растворяющей способности обеспечивается за счет повышения температуры. При этом в сосуде пропитке необходимо поддерживать относительно небольшие давления, которые находятся ниже первой кроссоверной точки, но в сверхкритической области состояния.

Эти термодинамические параметры определены из результатов исследований по экстракции углеводородов из нефтяных шламов (глава 4).

Общий вид экспериментальной установки по экстракции приведен на рис. 5.2.



Рис. 5.2. Общий вид экспериментальной установки по экстракции

Температура в сосуде пропитки поддерживается за счет электрических нагревателей. Эти нагреватели расположены таким образом, что позволяет ступенчато регулировать температуру по высоте сосуда.

Исследования растворимости и экстракции требуют высокой точности. С учетом этого на данном этапе были приобретены и использованы в исследованиях весы лабораторные и прецизионные.

На рисунке. 5.3. представлен внешний вид материал пропитки.



Рис. 5.3. Материал пропитки

5.3. Методика проведения экспериментов пропитки щебня

Технологический процесс состоит из следующих этапов:

- 1) Взвешивают и загружают в экстрактор (б) тяжелый нефтяной остаток, а в сосуд импрегнации – щебень.
- 2) Далее включают холодильный агрегат и устанавливают значение температуры минус 5°C.
- 3) Включают нагреватели экстрактора и сосуда пропитки. Устанавливают значения температуры в экстракторе 450 К, а в сосуде пропитки 500 К.
- 4) После достижения установленных значений температуры открывают

подачу пропан/бутановой смеси.

5) Далее включают насос для подачи пропан/бутановой смеси. Расход 15 гр. в минуту.

6) Создают давление в системе 10 МПа и в течение 3 часов проводят процесс пропитки.

7) После истечения 3 часов подачу пропан/бутана останавливают и сбрасывают давление. После чего систему продувают инертным газом.

8) Открывают экстрактор и сосуд импрегнации.

9) Взвешивают полученные продукты.

10) Далее экспериментальные образцы щебня анализируют.

5.4. Осуществление процесса пропитки карбонатного щебня деасфальтизатором с использованием СКФ импрегнационного процесса

Фазовые состояния исходного сырья и материала пропитки в немалой степени определяют эффективность обсуждаемых процессов (жидкостной экстракции и сверхкритической флюидной импрегнации). Выбор температурных режимов проведения этих процессов должен быть осуществлен, в том числе, на основе анализа фазовых состояний.

Проведение процесса пропитки щебня деасфальтизатором состоит из следующих этапов: экстракция жидким пропаном деасфальтизатора (масляных углеводородов) из тяжелого нефтяного остатка; пропитка щебня деасфальтизатором при сверхкритических параметрах пропан/бутановой смеси; регенерация пропан/бутановой смеси и возвращение его на рецикл.

Режимные параметры осуществления комплексного процесса представленные в таблице 5.2, были определены на основе калориметрических измерений.

На рисунке 5.4 приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости нефтепродуктов и продуктов его переработки, таких как битум, диасфальтизатор и асфальт.

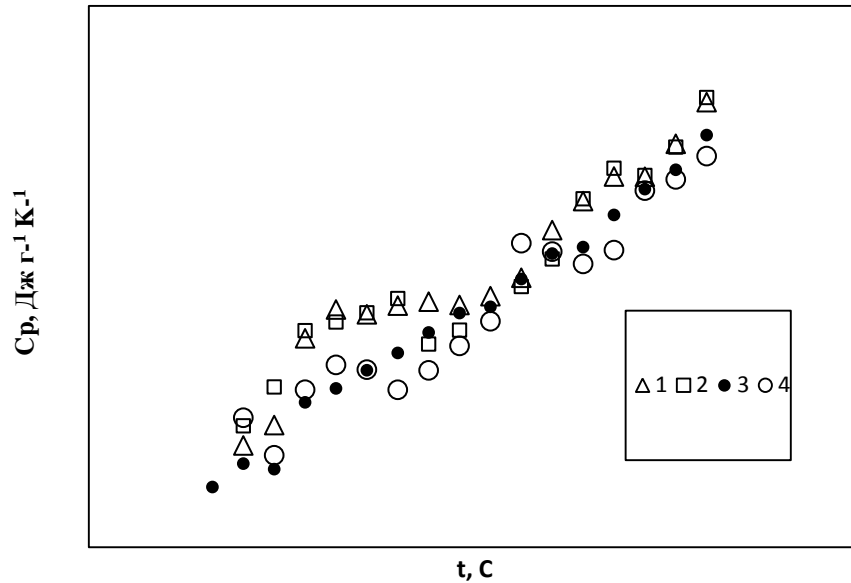


Рис. 5.4. Теплоемкость тяжелой нефти и продуктов его переработки в зависимости от температуры. 1– исходная нефть; 2 – битум; 3– диасфальтизат; 4–асфальт.

Как видно из рис. 5.4, характер изменения теплоемкости C_p исходной нефти и продуктов СКФ обработки имеют некоторые особенности, характерные тяжелым нефтям [164, 181]. На рисунке можно выделить области фазовых переходов: в области температур 50 – 160°C для нефти и битума, для асфальта первый в диапазоне 50 – 100°C и второй 130 – 160°C. Из этого рисунка следует, что применительно к подпроцессу жидкостной экстракции пропан/бутановой смесью нефтепродукта (диапазон температур до 125°C) предпочтительным является диапазон температур 85 – 125 °C, по причине большей фазовой однородности, подвергнутой экстракции среды (плато на диаграмме). Выбор нижнего предела температур обусловлен вопросом энергосбережения.

Из этих результатов, представленных на рисунке 5.4, также можно сделать вывод, что при температурах выше 135 °C не происходят структурные изменения материала пропитки. Что в свою очередь и

определяет выбор температурных режимов процесса пропитки щебня нефтепродуктами.

Таблица 5.2. Режимные параметры процесса пропитки щебня.

№	Процесс экстракции		Процесс пропитки		Массовое соотношение «экстрагент: нефт.остаток»	Выход экстракта,%
	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C		
1	4,5	85	4,5	85	2:1	66
2	4,5			7	138	1,5:1
3	6		2:1			65,4
4	7		1,5:1			52
5	7		1:1	42		

Количественный и качественный состав экстракта зависит от состава исходного сырья, соотношения сырье/экстрагент и от термодинамических параметров осуществления процесса.

На рисунке 5.8 представлены результаты спектрального анализа деасфальтизата, полученного на первом этапе комплексной технологии при соответствующих режимных параметрах осуществления экстракционного процесса (условия №1 в табл. 5.2).

Кубовый остаток или асфальт, являющийся остаточным продуктом процесса деасфальтизации, состоит в основном из асфальто-смолистых веществ и механических примесей (рис 5.5).

Из этих кубовых остатков можно производить дорожные битумы путем смешения с мазутом [180]. Их пригодность для такого компаундирования объясняется тем, что они имеют высокую плотность и высокие значения температур коксуемости и размягчения.



Рис. 5.5. Асфальт, полученный при деасфальтизации нефтяных остатков пропан-бутановой смесью.

Результаты спектрального анализа асфальта, полученного на этапе экстракционной деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка (условия №1 в табл. 5.2) приведены на рисунке 5.6.

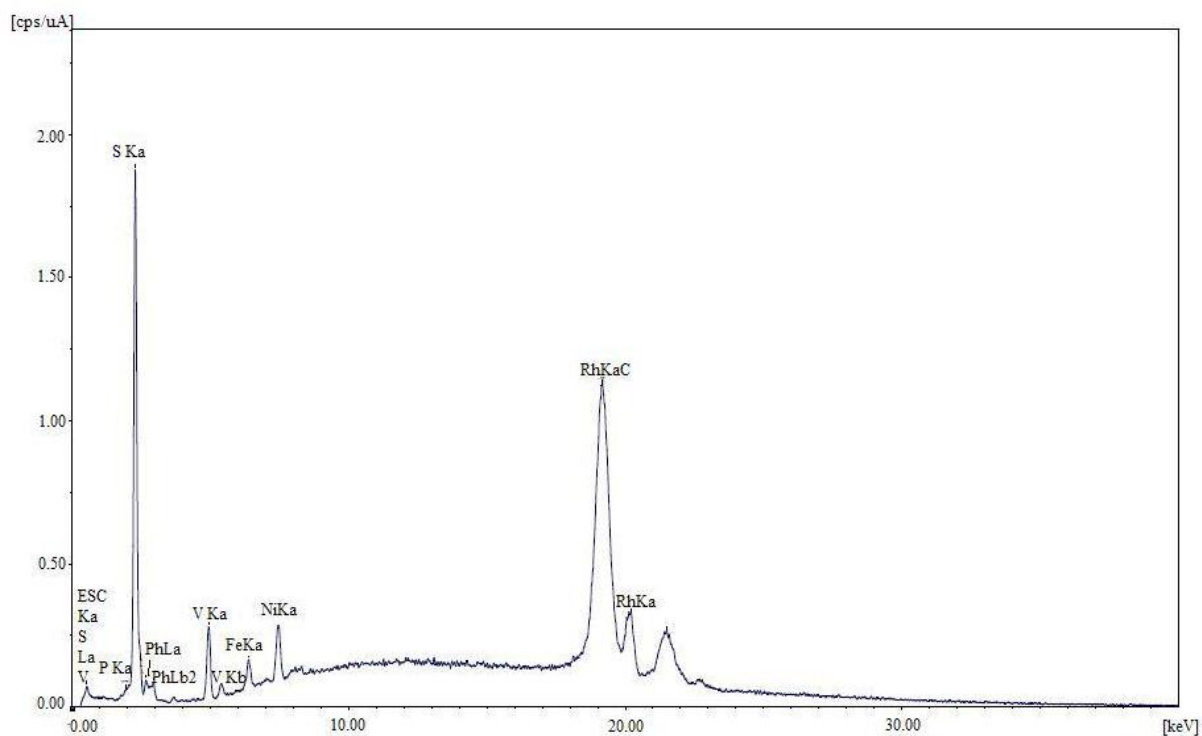


Рис. 5.6. Результаты спектрального анализа асфальта, полученного на этапе экстракционной деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка

На рисунке 5.7. сопоставлены спектры деасфальтизата и асфальта.

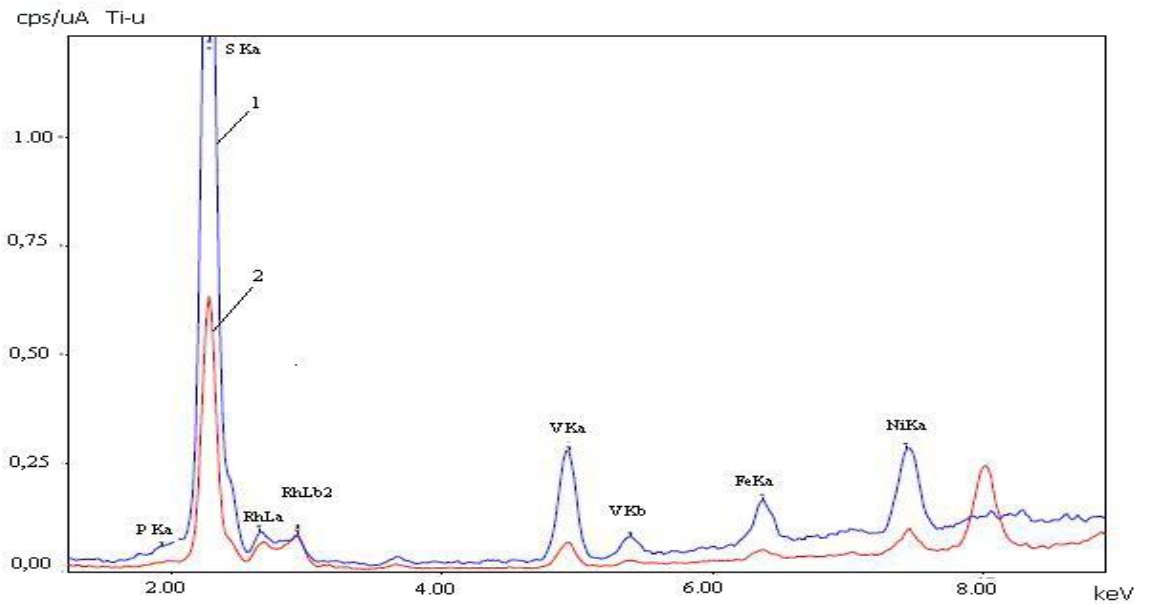


Рис. 5.7. Спектры деасфальтизата и асфальта, полученные на первом этапе комплексного процесса (условия №1 в табл. 5.2).

Процесс экстракции при условиях №1 (табл. 5.2) обеспечивает максимальный выход экстрагента.

Из рисунков 5.6-5.7 видно, что сера и металлы остаются в кубовом продукте. В работе [179] так же приводится информация, что содержание этих веществ в экстракте зависит от выхода экстракта. Чем больше выход, тем больше их находится в экстракте.

Условию №1, осуществления экстракционного процесса отвечает максимальный выход деасфальтизата. Известно, что с увеличением выхода деасфальтизата, в его составе повышается содержание смол, серы и металлов.

В таблице 5.3 приведены результаты химического анализ содержания ванадия (V) в асфальте.

Таблица 5.3. Результаты химического анализа содержания (V) в асфальте для образца, полученного при условиях №1 (табл. 5.2)

Содержание	
V в золе	Зольность
23,4 мг/кг	0,34 %

Качество пропитки сильно зависит от термодинамических параметров осуществления импрегнационного процесса. И это хорошо видно по фотографиям, приведенных на рисунке 5.8.



а)



б)



в)



г)

Рис. 5.8. Фотографии образцов щебня: а) исходный образец; б) внешний вид образца щебня после процесса пропитки; в) срез образца после пропитки в условиях №1 (табл. 5.2); г) срез образца после пропитки в условиях №4 (табл. 5.2).

После осуществления процесса пропитки на поверхности щебня образуется оболочка из нефтепродуктов (рис. 5.8б, 5.8в, 5.8г). Данная оболочка обеспечивает хорошие гидрофобные и адгезионные свойства. Именно адгезионные свойства щебня применительно к асфальту является важным и необходимым условием во время укладки дороги. При этом значение такого показателя, как водопоглощение щебня снижается до 0,24%.

Однако, в ходе укладки дороги и с началом ее эксплуатации карбонатный щебень, из-за невысоких показателей дробимости, не выдерживает нагрузки и разрушается. В итоге оголяется его внутренняя часть.

Пропитка традиционными технологиями не обеспечивают пропитку внутренней части. Соответственно, при раскалывании щебня увеличивается водопоглощение и теряется эффект от пропитки щебня. А это в свою очередь приводит к разрушению дорожного полотна.

Решением данной проблемы может стать сквозная пропитка щебня нефтепродуктами.

Из рисунка 5.8 отчетливо видна эффективность процесса в зависимости от условий пропитки:

- на рисунке 5.8. в смоделирована пропитка жидким деасфальтизатором (условие №1 в табл. 5.2), характерная для традиционных методов. Видно, что пропитана лишь внешняя часть щебня, образуя «корочку».

- на рисунке 5.8 г пропитка осуществления уже при сверхкритическом флюидном состоянии (условия № 2-5 в табл. 5.2). Достигнута сквозная пропитка щебня.

В таблице 5.4 приведены физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня. Показатели определены согласно ГОСТ 8269.0-97 [182].

Характеристики исходного и обработанного щебня, представленные в таблице 5.4, определены после их дробления.

Результаты показывают, что жидкостная пропитка (условие №1 в табл. 5.2) не обеспечивает существенное улучшение по снижению водопоглощения. Значения водопоглощения уменьшаются незначительно по сравнению с показателями исходного щебня. При осуществлении процесса

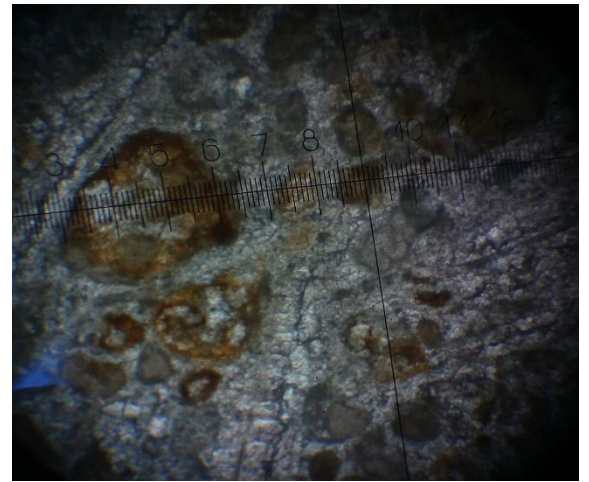
Таблица 5.4. Физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня

№	Фракция мм	Истинная плотность, г/см ³	Средняя плотность, г/см ³	Пористость, %	Водопоглощение, %	Показатели дробности, %/ марка	
						В сухом состоянии	В водонасыщенном состоянии
Исх. обр	20 – 40	2,7	2,36	12,6	3,6	16,4/600	17,1/600
1	20 – 40	-	-	-	2,04	-	-
2	20 – 40	-	-	-	0,95	-	-
3	20 – 40	2,69	2,29	14,9	0,54	16,4/600	16,9/600
4	20 – 40	2,69	2,29	14,9	0,21	16,4/600	16,9/600

пропитки щебня смесью пропан/бутана и нефтепродуктов в сверхкритическом флюидном состоянии (условия №2, №3 и №4 в табл. 5.4) показатели водопоглощения снижаются в десятки раз.



а)



б)

Рис. 5.9. Фотографии среза образцов щебня: а) исходного б) обработанного.

Так же были приготовлены и проанализированы шлифы исходного и обработанного щебня (условие №3 в табл. 5.4) (рис. 5.9). Эти исследования проведены для качественной оценки результатов пропитки предложенным способом.

Описание шлифа исходного образца щебня:

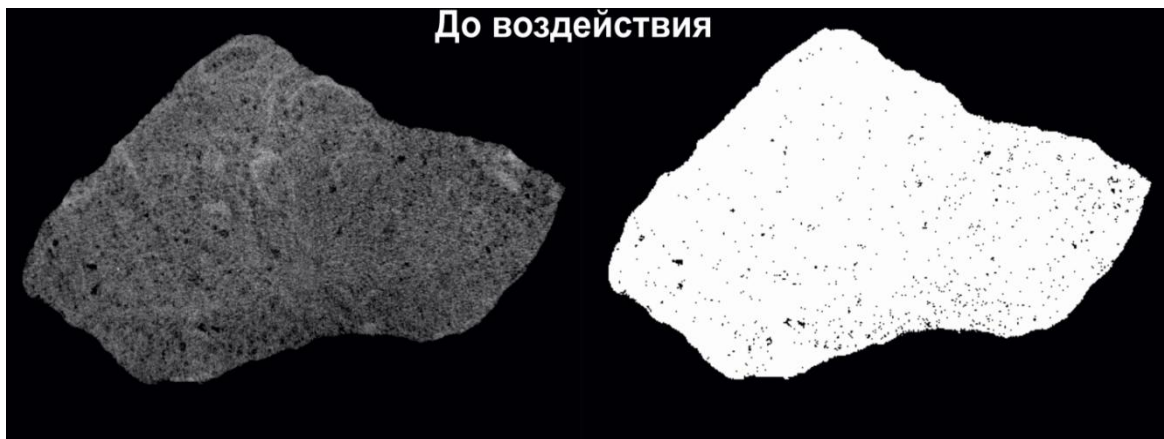
- известняки биогенно-детритовые включающие комковатые образования;
- в объеме шлифа имеются крупные пустоты. Самые большие поры составляют 4 мм;
- рядом с пустотами располагаются образования в виде комков, размерами 0,05-0,2 мм, и более мелкие остатки фауны. Все это зацементировано тонко-мелкозернистым кальцитом;
- реакция ализарина положительная;
- размеры зерен кальцита доходят до 0,15 мм;
- доля пустот 3-5% от общего объёма. Форма пустот изометричные и угловатые. Наблюдается частицы гипса в пустотах.

Описание шлифа образца щебня, подвергнутого обработке:

- известняки органогенно-детритовые, комковатые;
- 30% объема шлифа заняты крупными (1,0-1,5 см) створками пустот;
- слабо глинистый кальцит связывает пустоты;
- комковатые включения имеют размер от 5 мкм до 250 мкм;
- средняя пористость щебня - 3%;
- размеры пустот составляют 0,1 - 0,2 мм. Форма пустот в основном кругловатые. Эти пустоты заполнены нефтепродуктами, реже стенки пустот имеют нефтяную пленку;
- порода окрашена в коричневый цвет. До 30 % комковатых образований пропитаны или имеют пленку из нефтепродуктов;
- кристаллический кальцит не подвергся пропитке;

- нефтепродукты находятся в ослабленных зонах породы. Ближе к поверхности количества пропитанных комочков достигает до 50 %. При ультрафиолетовых лучах видно слабое свечение обработанных зон.

Сравнение теневых проекций в рентгеновском излучении исходного щебня и щебня, пропитанного углеводородами при СКФ параметрах проведения процесса (условие №4 в табл. 5.2), показывает, что количество открытых пор при обработке существенно снижается (рис. 5.10).



а)



б)

Рис. 5.10. Зерна щебня: а – необработанное, б – обработанное. Слева – общий вид образцов в рентгеновском излучении, справа – томографический срез (2D–система).

Открытая пористость у необработанного щебня составляет 0,06%, а после обработки данный показатель снижается до 0,01%. Именно этот показатель отвечает за снижение значения водопоглощения (табл. 5.5). За

счет снижения концентрации пор после пропитки уменьшается и закрытая пористость.

Из результатов анализа распределения пор по размерам, представленных на рисунке 5.11, определено, что в необработанном и обработанном образцах средний размер пор составляет 0,032–0,034 мм. При этом поры с размерами 0,192 мм составляют незначительный объем.

Таблица 5.5. Результаты микротомографии

Показатели	Ед. измерения	Исходный щебень	Щебень после пропитки
Объём образца	мм ³	1489,1	2280,5
Поры	шт.	55153	6485
Концентрация пор	мм ⁻³	40,3	2,8
Пористость,	%		
-общая		0,85	0,1
-открытая		0,06	0,01
-закрытая		0,79	0,09
Максимальный размер пор	мкм	192	192

Количество пор размером 0,032 мм в исходном щебне составляют 186 200 штук, что соответствует концентрации 12,5 шт/мм³. В пропитанном щебне - число пор с таким размером уменьшается в десять раз и составляет 1 687 штук (концентрация 0,74 шт/мм³). С увеличением размера пор их количество уменьшается.

Так же были проведены исследования по определению пространственного распределения пор в объёме щебня до и после пропитки (рис. 5.12). Для этого были приготовлены образцы в виде квадрата с размерами 10 мм. Анализ показывает, что в исходном образце щебня поры разбросаны по всему объёму, но при этом они сообщаются (рис.5.12а). В

образце после пропитки количество и объём пор уменьшается. В тоже время эти поры слабо связаны между собой, что в свою очередь определяет его прочность.

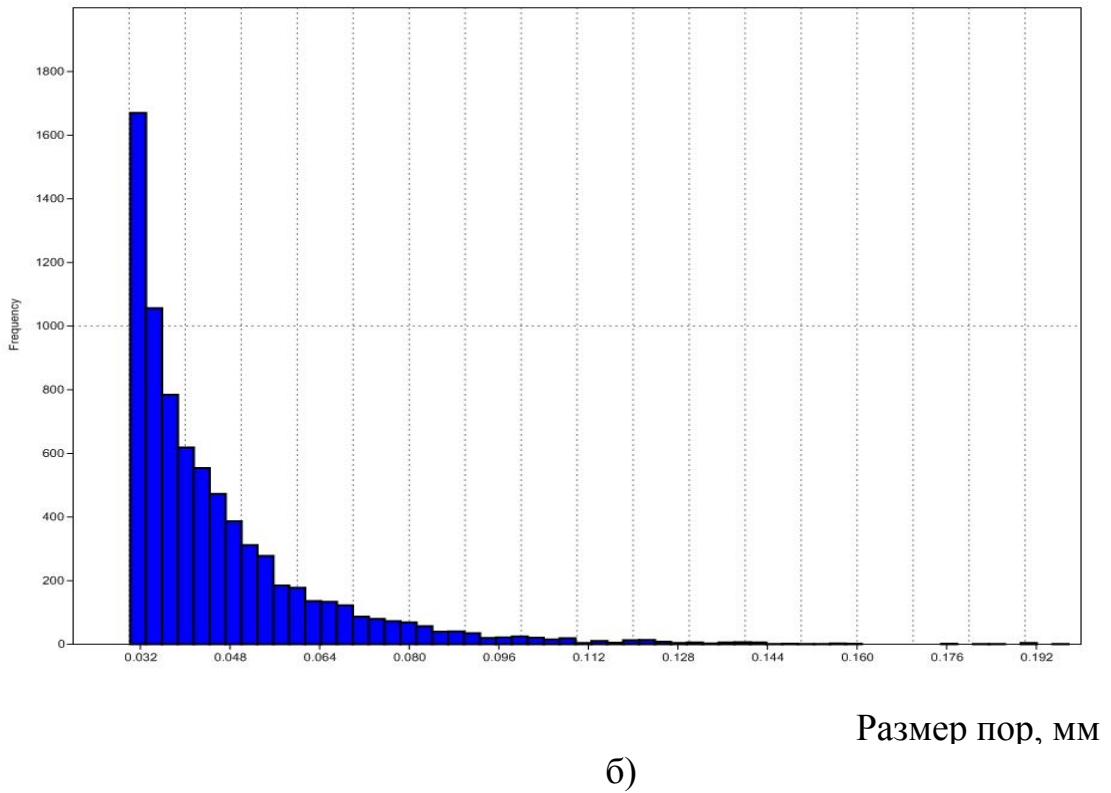
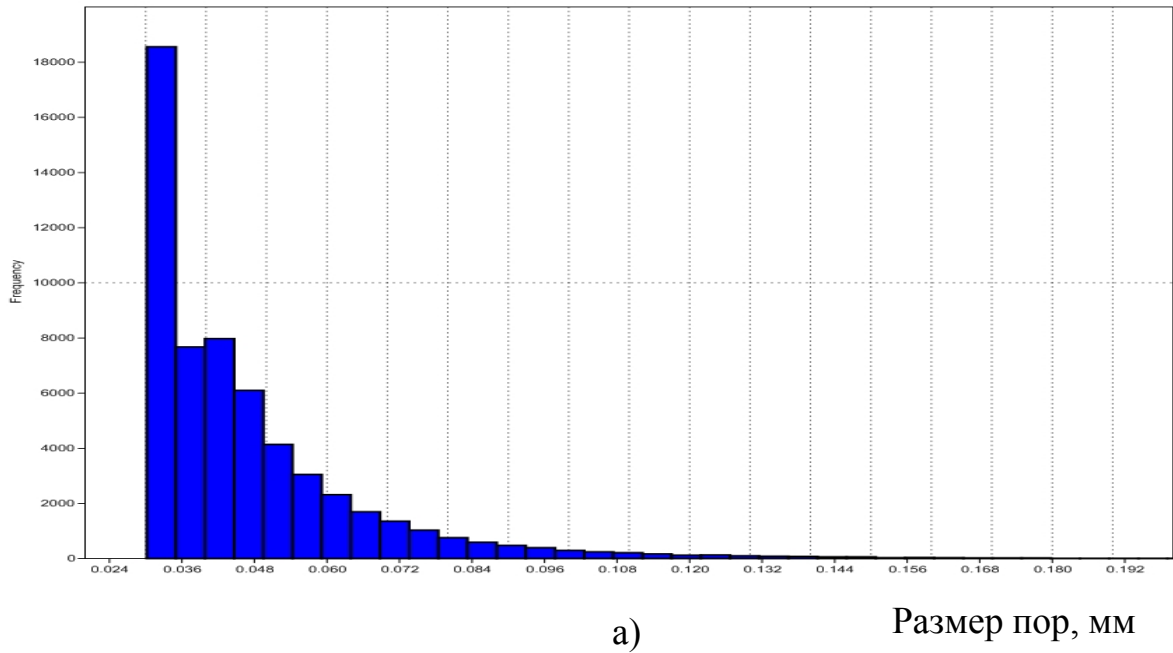
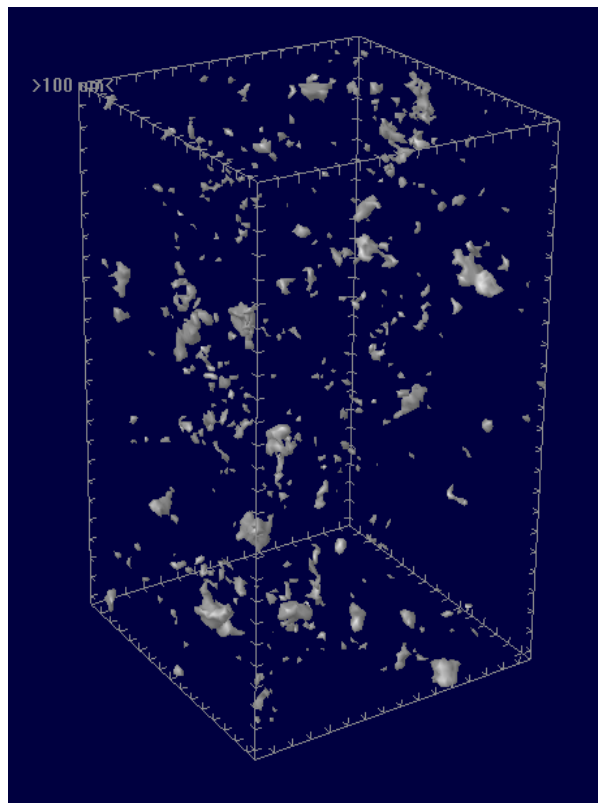
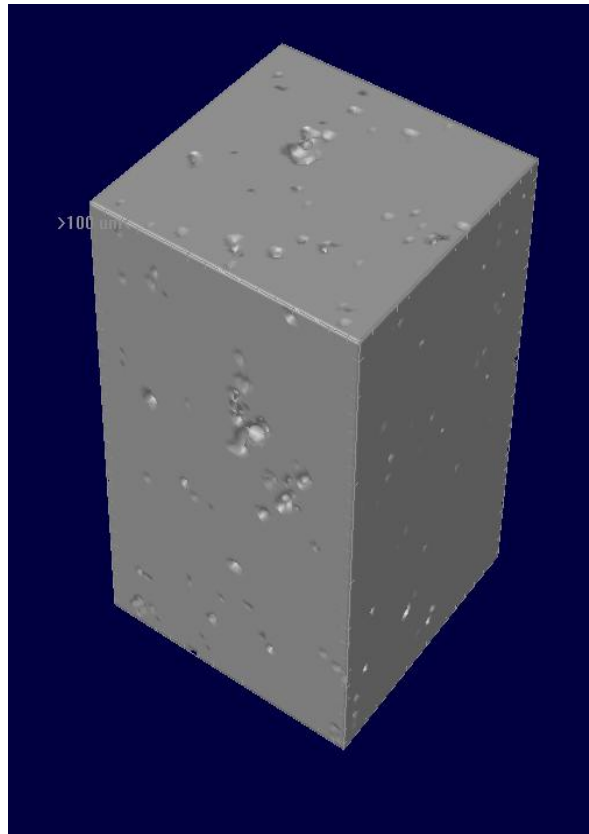
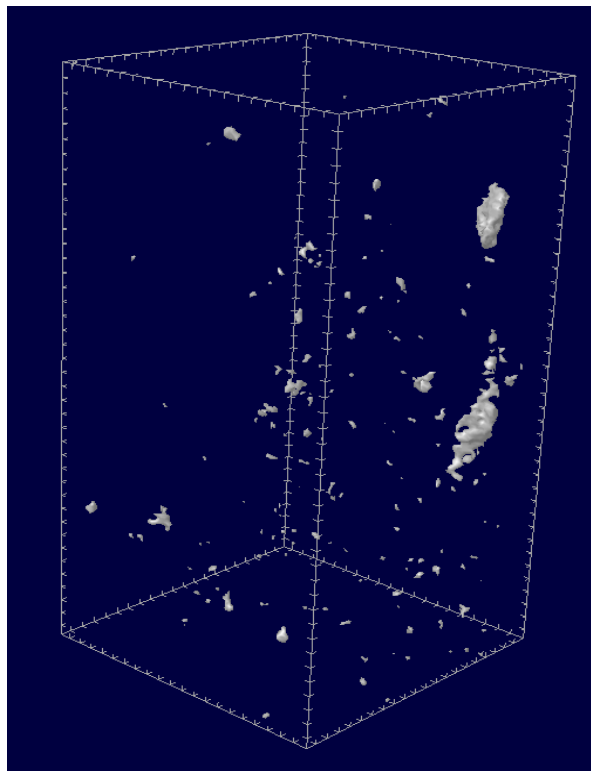
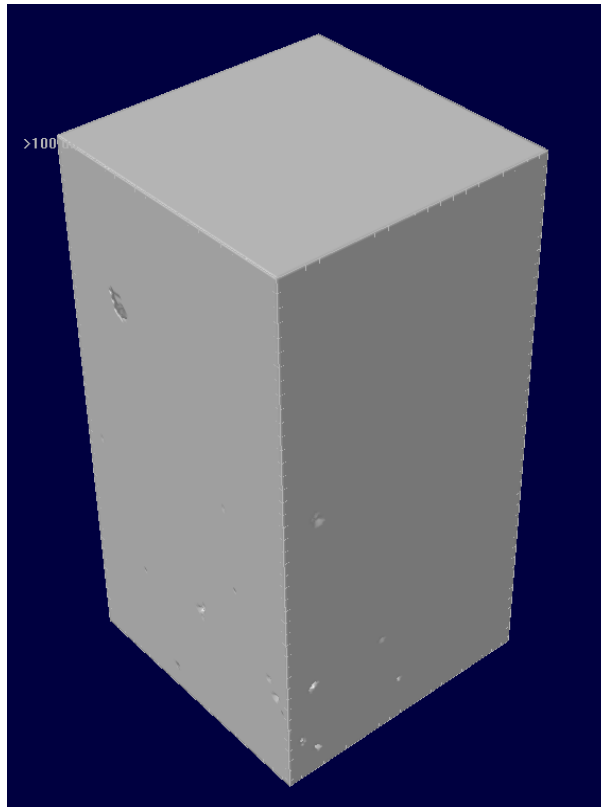


Рис.5.11. Распределение пор по размерам (по оси у – количество пор, шт). а) – необработанный образец, б) – образец после пропитки.



a)



б)

Рис. 5.12. Характер распределения пор по объему (3D–система): а)– необработанный образец; б) – образец после пропитки

Выводы по главе 5:

1) Предложено технико-технологическое решение по пропитки карбонатного щебня компонентами нефтяных фракций с использованием СКФ-импрегнационного процесса.

2) Установлено, что как мелкие, так и крупные пустоты заполняются нефтепродуктом.

3) Равномерная по всему объему пропитка образцов щебня достигается приготовлением пропиточного раствора при $P=5-10$ МПа и $T=358-373$ К, где растворяющая способность высокая, а осаждение пропиточного материала (углеводородов) приводит в диапазоне давлений $5-7$ МПа и в интервале температур $413-433$ К, когда растворимость низкая, при условии достаточной проникающей способности флюида.

4) Значение влагосодержания обработанного щебня снижено до $0,54\%$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Созданы оригинальные экспериментальные установки: для исследования фазового равновесия бинарных систем в рамках статического метода; для реализации СКФ экстракционного процесса обработки нефтяных шламов с пропан/бутановым экстрагентом в жидком и СКФ состояниях; для сквозной пропитки пористых матриц веществами, растворенными в СКФ пропан/бутановой смеси. Основные элементы установки обладают патентной новизной.

2) Разработан способ измерения растворимости веществ в средах находящихся в СКФ состоянии. Способ обладает патентной новизной.

3) Экспериментально определены характеристики фазового равновесия для системы «нафталин – пропан/бутан» в диапазоне температур 403,15 – 443,15 К и в интервале давлений 0,8 – 6,5 МПа. Установлено, что данная бинарная система относится к фазовому поведению I типа.

4) Экспериментально определена растворимость серы в пропан/бутане в диапазоне температур 403,15 – 443,15 К и в интервале давлений 5 – 25 МПа. Установлено, что данная бинарная система относится к фазовому поведению V типа. Установлено кроссоверное поведение изотерм растворимости. Неопределенность значений растворимости оценивается в 4 %. На основе закона соответственных состояний проведено описание результатов измерений растворимости серы в СК пропан/бутане с использованием уравнения Пенга – Робинсона. Итоговая неопределенность описания не превышает 12%.

5) Реализован процесс экстракции углеводородов из нефтяных шламов с использованием пропан/бутановой смеси, находящейся как в жидком, так и в СКФ состояниях. Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из нефтяного шлама с использованием жидкостной и СК пропан/бутановой смеси при $T=358,15-433,15$ К и $P=5-50$ МПа.

6) Определены кинетические характеристики процесса и влияния режимных параметров осуществления процесса на его эффективность. Установлена эффективность и предпочтительность сверхкритического флюидного экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом в рамках задачи извлечения нефтепродукта из нефтяного шлама. Осуществлена косвенная оценка узких диапазонов давлений для первой (5 – 6,5 МПа) и второй (11 – 12 МПа) кроссоверных точек изотерм растворимости исследованных нефтепродуктов в пропан/бутановом растворителе.

7) Реализован процесс СКФ импрегнации карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем. Равномерная по всему объему пропитка образцов щебня достигается приготовлением пропиточного раствора при $P=5-10$ МПа и $T=358-373$ К, где растворяющая способность высокая, а осаждение пропиточного материала (углеводородов) приводит в диапазоне давлений 5-7 МПа и в интервале температур 413–433 К, когда растворимость низкая, при условии достаточной проникающей способности флюида. В результате использования предложенной технологии влагосодержание подвергнутых обработке образцов щебня понижено до 0,54%.

8) Термодинамические свойства, кинетические характеристики и технико-технологические решения для изученных в диссертационной работе процессов экстракции введены в базу данных ПАО «Татнефтехиминвест – холдинг».

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы.

- разработка технологии утилизации водосодержащих нефтяных шламов;
- моделирование и масштабирование предложенных процессов;
- исследование фазового равновесия термодинамических систем с участием пропан/бутана и широкого класса углеводородов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходченко С.М., Губанова Е.С. Разработка и анализ экономической эффективности «зеленой» цепи поставок продуктов переработки нефтешламов // В сб. научных трудов по материалам VII Международной НПК «Логистика и экономика ресурсоэнергосбережения в промышленности («ЛЭРЭП-7-2013»)). - Ярославль: Госуд. академия промышл. менеджмента им. Н.П. Пастухова (27-29 ноября 2013 г.) – С. 10 – 12.
2. Охрана окружающей среды от нефтяных загрязнений: учебное пособие для высших учебных заведений / [Б. А. Никитин и др.]; под ред. В. В. Ерофеева, Р. Г. Шарафиева. Челябинск; Уфа: [б. и.], 2014. 380 с.
3. Абдуллин Р.А. Охрана окружающей среды в отечественной и зарубежной нефтедобывающей промышленности // Науч. и техн. аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация / ВИНТИ. – 1996. – № 9.
4. Абросимов А.А. Экологические проблемы нефтеперерабатывающего производства. Методология комплексного подхода к решению проблемы // Науч. и техн. аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация / ВИНТИ. – 1999. – № 4.
5. Калимуллин А.А. Полигоны утилизации нефтешламов – решение экологических проблем нефтяников /Калимуллин А.А., Волочков Н.С., Фердман В.М.// Экологическая и промышленная безопасность – 2003. – №6. 100 с.
6. Шорникова Е.А. Некоторые возможные способы утилизации отходов бурения и нефтедобычи //Биологические ресурсы и природопользование. Вып. 5 Сургут 2002: Дефис, С. 99-109.
7. Сханова С.Э., Медрес Е.Е. Пути повышения конкурентоспособности дорожного строительства в рыночных условиях // Российское предпринимательство. – 2007. – № 10 Вып. 2 (100). – С. 203-208. <http://www.creativ-economy.ru/articles/12247/>.

8. Мешковский А.В. Проблемы дорожного хозяйства России на современном этапе // Российское предпринимательство. – 2006. – № 12 (84). – С. 155-158.
9. Пат. 2200717 Российская Федерация, МПК С04В26/00, С08L95/00. Способ приготовления черного щебня / Пушкин Е.А; Заявитель и патентообладатель Марийский государственный технический университет - заявл. 04.06.2001; опуб. 20.03.2003.
10. Пат. 2461522 Российская Федерация, МПК С04В26/00, С08L95/00. Способ приготовления черного щебня/ Гайдар С. М., Конова М.М., Громов Е.В. Заявители и патентообладатели Гайдар С. М., Конова М.М., Громов Е.В.- заявл. 30.03.2011; опуб. 20.09.2012.
11. Соловьева М.В. Упрочнение дорожных каменных материалов расплавленной серой Соловьева М.В., Хозин В.Г., Фомин А.Ю. // Известия КАСУ – 2013. – №2. – С.263-267.
12. ВСН 123-77. Инструкция по устройству покрытий и оснований из щебеночных, гравийных и песчаных материалов, обработанных органическими вяжущими. Москва. –1978. – С.1-77.
13. Строительство и реконструкция автомобильных дорог: Справ. энцикл. дорожника. Т 1/ А.П. Васильев, Б.С. Марышев, В.В.. Силкин и др.; Под ред. А.П. Васильева. М.: Информавтодор. – 2005. 646с.
14. Ахметзянов Т.Р. Пропитка щебня компонентами нефтяных шламов с использованием пропан-бутанового импрегнационного процесса, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях / Ахметзянов Т.Р., Габитов Р.Ф., Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. // Вестник Казан. Технол. Ун-та. –2014. –Т.17. –№22. –С. 311-314.
15. Гумеров Ф.М. / Увеличение функциональности карбонатного щебня посредством сверхкритической флюидной импрегнации битуминозными соединениями / Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов, Р.Ф. Габитов, З.И. Зарипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов //

- Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2015. –Т.10. –№2. –С. 4 - 16.
16. Tobaly, P. High-Pressure Phase Diagrams of Propane + Decahydro naphthalene and Propane + Naphthalene Mixtures // Pascal Tobaly and Philippe Marteau // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – №49. P.795-799.
17. ГОСТ 20448-90.
18. Хайрутдинов, В.Ф. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков / В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, М.И. Фарахов, // Теоретические основы химической технологии. –2017. –Т.51. –№3. –С. 288-294.
19. Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. Кн.3. Разработка принципиальных технологических процессов разделения нефтешламов. Сургут. –1996. 101с.
20. Бахонина Е. И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов // Башкирский химический журнал – 2015. – Т.22. – №1. – С. 20-29.
21. Дмитриевский А. Б. Идентификация и минимизация химического и радиационного загрязнения окружающей среды нефтешламами : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.26.03 / А. Б. Дмитриевский. – СПб. : СП ГТИ, 2007. –С. 29
22. Ибатулин Р. Р. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации / Р. Р. Ибатулин, И. И. Мути, М. Н. Исхакова, К. Г. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. – С. 116–118.
23. Филатов Д. А. Отмыв нефтешлама композициями ПАВ с последующей биодеструкцией нефти в отработанном растворе / Д. А. Филатов, Сваровская Л. И., Алтунина Л. К. // Вода: химия и экология. –2011. – № 2. – С. 41–46.

24. Рахматуллин, Д.В. Утилизация отходов бурения с последующей биологической доочисткой / В.Р. Рахматуллин, Г.Г. Ягафарова, И.Р. Ягафаров, А.В. Московец // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 42 - 44.
25. Патент РФ №2093478 от 20.10.97. Ягафарова Г.Г., Мавлютов М.Р., Баряхнина В.Б. и др. Способ очистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и полимерных добавок в буровой раствор, Б.И. №29. – 282 с.
26. Ягафарова Г.Г. Утилизация экологически опасных буровых отходов / Ягафарова Г.Г., Баряхнина В.Б. // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – С.48-64.
27. Гронь В.А. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов / В.А. Гронь, В.В. Коростовенко, С.Г. Шахрай, Н.М. Капличенко, А.В. Галайко // Технические науки, успехи современного естествознания – 2013. – №9. – С.159 – 162.
28. Шорникова Е.А. Некоторые возможные способы утилизации отходов бурения и нефтедобычи [Электронный ресурс] <https://neftegaz.ru> – 2007.
29. Гумеров, Ф.М. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, М.И. Фарахов, А.В. Мухутдинов, // Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2016. –Т.11. –№2. –С. 75-83.
30. Кудеева А. Р. Проблема переработки и утилизации нефтяных шламов / А. Р. Кудеева // Система управления экологической безопасностью : сборник трудов IX заочной международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 30–31 мая 2015 г.). – Екатеринбург : УрФУ. 2015. – С. 126-134.
31. Гумеров, Ф.М. Увеличение функциональности карбонатного щебня посредством сверхкритической флюидной импрегнации битуминозными

- соединениями / Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов, Р.Ф. Габитов, З.И. Зарипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2015. –Т.10. –№2. –С. 4-16.
32. Гумеров, Ф.М. Пропитка щебня деасфальтизатором нефтяного остатка с использованием сверхкритических флюидов / Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, Е.Е. Каменева, Т.Р. Ахметзянов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. –2016. –Т.11. –№4. –С. 54-65.
33. Ахметзянов, Т.Р. Пропитка щебня компонентами нефтяных шламов с использованием пропан-бутанового импрегнационного процесса, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. Технол. Ун-та. –2014. –Т.17. –№22. –С. 311-314.
34. Ахметзянов, Т.Р. Анализ современной литературы по пропитке щебня с использованием пропан-бутанового импрегнационного процесса, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, И.Ш. Хабриев, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, // Вестник Казан. Технол. Ун-та. –2015. –Т.18. –№8. –С.81-84.
35. Ахметзянов, Т.Р. Сверхкритическая флюидная технология по переработке нефтяных шламов / Т.Р. Ахметзянов, В.А. Каюмова, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, // Вестник Казан. Технол. Ун-та. –2016. –Т.19. –№15. –С.70-72.
36. Khairutdinov , V. F. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant / V. F. Khairutdinov, T. R. Akhmetzyanov, F. R. Gabitov, Z. I.

- Zaripov, M. I., Farakhov, A. V. Mukhutdinov, F. M. Gumerov & R. S. Yarullin, / *Petroleum science and technology*. –2016. –V.34. №.4. –P.372-378.
37. Gumerov, F.M. Impregnation of carbonate rock by deasphalted oil with the use of a supercritical fluid impregnation process / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.R. Gabitov, E.E. Kameneva. // *Petroleum science and technology*. – 2017. –V.35. №2. –P.163-168.
38. Gumerov, F.M. Impregnation of Crushed Stone with Bitumenous Compounds using Propane/Butane Impregnation Process Carried out in Supercritical Fluid Conditions / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khayrutdinov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriyev, T.R. Akhmetzyanov // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2014. –№5. –P. 945-956.
39. Gumerov, F.M. Impregnation of carbonate rock with bituminous compounds. II. Improvement of the Impregnation Material / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khayrutdinov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriyev, T.R. Akhmetzyanov // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2015. –№6. – P. 1004-1009.
40. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров /Ф.М.Гумеров, А.Н.Сабирзянов, Г.И. Гумерова//*Superwoodmagazin*. 2007, С. 336.
41. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в технологических процессах / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова, Ф.Р. Габитов, Р.Н. Максудов, Р.С. Яруллин, Трионг Нам Ханг // *Бутлеровские чтения*. – 2005. –V.6. – №1. P.47- 56.
42. Kay W.B. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems. n-Butane and n-pentane / W.B. Kay // *J. of Chem. Eng. Data*. – 1970. –V.15. –No. 1. –P.46-52.
43. Juntarachat N. Validation of a new apparatus using the dynamic for determining the critical properties of binary gas/gas mixtures / N Juntarachat, S. Bello, Privat R. // *J.of Chem. Eng. Data*. – 2013. –№58 (3). P.671–676.

44. Мухлѐнов, И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухлѐнов, Е.И. Допкина, В.И. Дерюжина, В.Е. Сороко. // Изд. «Химия». – 1989. С. 272.
45. Asplund S. Coke formation and its effect on internal mass transfer and selectivity in Pd-catalysed acetylene hydrogenation// J. of Catalysis. – 1996. V.158. P.267-278.
46. Билалов Т.Р., Процессы производства и регенерации катализаторов/ Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода./ Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М.//LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. DudweilerLandstr. 99, 66123 Saarbrucken, Germany. – 2011. С.153.
47. Кошелева, Н. А. Исследование процесса пропитки полимерами при модификации малоценных пород древесины / Н. А. Кошелева, Д. В. Шейкман // Вестник Казан. Технол. Ун-та. –2015. –Т.18. –№14. –С. 126-130.
48. Garrabos, Y. Fluides critiques et gravite, fluides supercritiques et materiaux / Y. Garrabos, B. le Neindre, P. Subra, F. Cansell, and C. Pommier // Ann. Chim. – 1992. – V.17, №1. P. 55.
49. Залепугин, Д. Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова, В.С. Поляков // Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2006. –Т.1. –№1. –С. 27-50.
50. Berens, A.R., Huvard, G.S., Korsmeyer, R.W., Kunig F.W.: Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers. / A.R. Berens, G.S. Huvard, R.W. Korsmeyer, F.W. Kunig // J. Appl. Polym. – 1992. –№ 46 (2). – P.231.
51. Хабриев, И.Ш. Экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического флюидного антирастворителя / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М.

- Гумеров // Вестник Казан. Технол. Ун-та. – 2014. – Т.17. –№3. – С.248-251.
52. Пат. 4598006АСША. Method for impregnating a thermoplastic polymer/
Michael L. Sand заявительипатентообладатель Michael L. Sand. Заявлен 2
май 1985; опубликован.1 июля 1986.
53. Пат. 4678684АСША Method for impregnating a thermoplastic polymer /
Michael L. Sand заявительипатентообладатель Michael L. Sand. Заявлен
21 марта 1986; опубликован.7 июля 1987.
54. Пат. 3177407 Япония A chemical curing process for polyimide formation/
Srinivasan MadarusiPalavedu. Заявительипатентообладатель, Srinivasan
MadarusiPalavedu. Заявлен 13 окт 2000 опубликован 26 апр 2001 .
55. Пат. 5340614 США, МПКС08J7/06. Utilizing supercritical fluid with selected
additives/, Manfred E. Riechertзаявительипатентообладатель Minnesota
Mining And Manufacturing Company. Заявл. 11 фев 1993 Оpub. 23 авг 1994.
56. Пат. WO 1994018264 A1, МПК С08J3/20, Methodsofpolymerimpregnation/
Joanne M Bartkus. заявитель и патентообладатель Joanne M Bartkus.
Заявл. 10 фев 1994 Оpub. 18 авг 1994.
57. Пат. US 5169687 А США, МПК В05D1/18,В05D7/06,В27К3/15.
Supercritical fluid-aided treatment of porous materials / Aydin K. Sunol.
Заявительипатентообладатель University of South Florida. Заявл. 27 мар
1990; Оpub. 8 дек 1992.
58. Gastiger, M. Impregnation des bois en phase supercritique in Fluides
supercritiques et mate-riaux / M. Gastiger, H. Van Oost, P. Eymard and D.
Masson // AIPFS. Publ. Nancy. – 1995. –P. 301-340.
59. Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.// Chem.Ing.Tec. –1994. –V.66 (5). –P.
683.
60. Knittel D., Gebert B., Saus W., Buschmann H.J., Scholl-Meyer E.// Textile
Res.J. –1994. –V. 64. –№ 7. –С. 371.
61. Krukonis V.J. Proceeding of the 1 st Symposium on Supercritical fluids. Nice.
Oct. 17-19. 1989. Ed.M.Perrut. INPZ. Nanci. –P. 542.

62. Wagner R.A., Krukonis V.J., Coffey M.P. *Mat.Res.Soc.Symp.* –1988. –P. 121.
63. Cansell F., Petiter J.-P. *Fluidessupercritiquesetmateriaux.* France. LIMHP CNRS. –1995. –P.327.
64. Чернышев, А.К. Диоксид углерода. Свойства, улавливание (получение), применение./Чернышев А.К., Гумеров Ф.М., Цветинский Г.Н., Яруллин Р.С., Иванов С.В., Левин Б.В., Шафран М.И., Жилин И.Ф., Бесков А.Г., Чернышев К.А.// М. Изд. Галлея-принт. –2013, –С.903.
65. Gumerov F.M., Utilization efficiency improvement of tea leaves' biological potential as a result of SC-CO₂ pretreatment/Truong Nam Hung, Shamsetdinov F.N., Zaripov Z.I., Gabitov F.R., B. Le Neindre. // In: Caffeine: consumption, side effects and impact on performance and mood. Nova Science Publisher, Inc., New York, –2014, Chapter 6, – P.139-202.
66. Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина./Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. // М: Академкнига. –2010, –С.490.
67. Stamenic M. Swelling of plant material in supercritical carbon dioxide,/ Stamenic M., Zizovic I., Eggers R., Jaeger P., Heinrich H., Roj E., Ivanovic J., Skala D. // *The Journal of Supercritical Fluids* –2010, –V. 52, №1, P. 125-133.
68. Амирханов Д.Г. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. /Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Галимова А.Т.// Изд. Отечество. Казань –2014. –С.264 .
69. Билалов Т.Р. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода /Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А.// *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* –2009. –Т.4. –№2. – С. 34-52.
70. Masmoudi Y. Supercritical impregnation of intraocular lenses/, Ben Azzouk L., Forzano O., Andre J.-M., Badens E.//*J. of Supercritical Fluids.* –2011, –С. 98-105.

71. Liao, S.K. Literatures on Dyeing Technique of Super-critical Fluid Carbon Dioxide /Liao, S.K., Chang, P.S.//American Journal of Analytical Chemistry – 2012, Изд.3, –С.923-930.
72. Kjellow A.W. Partitioning of organic biocides between wood and supercritical carbon dioxide/Kjellow A.W., Henricsen O., Sorensen J.C., Johannsen M., Felby C.// J. of Supercritical Fluids. –2010, –V. 52, –р. 1-5.
73. Иконников В.К. Разработка технологии массовой обработки носителей информации на бумажной основе с использованием диоксида углерода, обеспечивающей их длительную сохранность/Иконников В.К., Добродская Т.В., Ромашенкова Н.Д., Сиротин С.А., Добрусина С.А., Подгорная Н.И. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. –2010. –Т. 5. –№ 3. –С. 43-59.
74. Weidner E. Impregnation via supercritical fluids. Principles and applications // Proceedings of the 10th Int. Symposium on Supercritical Fluids. –2012. –P.76-84.
75. Fernandes J. Modeling and optimization of the supercritical wood impregnation process - focus on pressure and temperature/Fernandes J., Kjellow A.W., Henriksen O. // Proceedings of the 10th Int. Symposium on Supercritical Fluids, –2012, San Francis-co (USA).
76. Lucas S. Impregnation Isotherms of Linalool onRadiata Pine Wood from Supercritical Carbon Dioxide/Lucas S., Alonso E., Lang S, Sastre A., Cocero M.J. // Proceedings of the 10th Int. Symposium on Supercritical Fluids. –2012. San Francisco (USA). Электронный ресурс: San Francisco (USA). http://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Barcelona/ISASF%202008/PDF/Posters/Process%20&%20Reactions/P_PR_5.pdf.
77. Kjellow A.W. Supercritical wood impregnation / Kjellow A.W., Henricsen O., Fernandes J.L., Madsen H.E.L., Felby C. // J. of Supercritical Fluids. –2009. – V.50. – №3. –P.297-304.

78. Zhongping X. Decay and leaching resistance of wood and wood-based panels treated with IPBC/Zhongping X., Ji-sheng L.//Journal of Northwest Forestry University №5. –2010. –С.187-190.
79. Kerton F.M. Alternative solvents for green chemistry. //RSC Publishing. UK. – 2009. – 226. с.
80. Филенко Д.Г. Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработки и нефтехимии./Филенко Д.Г., Дадашев М.Н., Винокуров В.А., Григорьев Е.Б.//Вести газовой науки. Выпуск№ 2 (7) – 2011. –С.82-92.
81. Самедова, Ф.И. Деасфальтизация тяжелого нефтяного остатка с использованием двухфазной системы «сверхкритический СО₂–ионная жидкость»/С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, А.Д. Кулиев.//СКФ-ТП 2013. №4. С. 53-61.
82. Лифшиц, С.Х. Экстракция углеводородов из углеродсодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода./С.Х. Лифшиц С.Х. Лифшиц, О.Н. Чалая, И.Н. Зуева//СКФ-ТП. –2012. –№3. - С. 12-19.
83. Усманов Р.А. Сверхкритические флюиды //Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2011. – № 2. – С.1-8.
84. Shamsetdinov F.N. High Yield Biofuel Production from Vegetable Oils with Supercritical Alcohols / Shamsetdinov F.N., Zaripov Z.I. // Монография Liquid fuels: types, properties and production (раздел3). NY. Nova Science Publishers. –2012. –С. 99-146
85. Зарипов, З.И. Экспериментальная установка для сушки капиллярно-пористых материалов/З.И. Зарипов, Р.Р. Гайфуллина, Д.А. Анашкин, М.С. Курбангаллеев//Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2011. – №3. – С.44-50.
86. Гайфуллина, Р. Р. Влияние режимных параметров сверхкритической сушки на скорость сушки пористых материалов и на их качество./Р. Р. Гайфуллина. Л. Ю. Яруллин, З. И. Зарипов, Ф. М. Гумеров.//Вестник

- Казанского Технологического Университета –2013. –Т.16. –№19.– С.130-132.
87. Пат. US 528723 А США, МПК В22F3/004, В29С31/04 . Machine for molding confectionery / Daniel M. Holmes. Заявители и патентообладатели Daniel M. Holmes .- заявл. 14 апр 1894 ; опуб. 6 ноя 1894.
88. Пат. US 4734277 А США, МПК А61Q5/12, А61K8/41, А61K8/73 . Bisquaternary ammonium compounds / Robert B. Login . Заявители и патентообладатели JordanChemicalCompany .- заявл. 22 авг 1986 ; опуб. 29 мар 1988.
89. Пат. US 4734451 А США, МПК В05В7/14, В05D1/02 . Supercritical fluid molecular spray thin films and fine powders / Richard D. Smith. Заявителиипатентообладатели Battelle Memorial Institute .- заявл. 12 мар 1986 ;опуб.29 мар 1988.
90. Автомобильные дороги: безопасность, экологические проблемы, экономика. Российско-германский опыт / под ред. В. Н. Луканина и К. Х. Ленца .– М. : Лого. –2002. 624с.
91. Акимова, Т. А. Теоретические основы организации эколого-экономических систем // Экономика природопользования. Вып. 4. – М. : ВИНТИ. –2003.
92. Бабков, В.Ф. Проектирование автомобильных дорог : учебник для вузов / В.Ф. Бабков, О.В. Андреев. – Изд. 2-е. перераб. и доп. – М. : Транспорт. – 1987. – Ч .1. 368с.
93. Пособие по приготовлению и применению битумных дорожных эмульсий (к СНиП 3.06.03-85), Москва, –1989. 41с.
94. ДМД 02191.2.020-2008. Рекомендации по приготовлению и применению эмульсионно-минеральных смесей для конструктивных слоев с ускоренным сроком формирования, Минск, –2008. 65с.
95. ВСН 123-77. Инструкция по устройству покрытий и оснований из щебеночных, гравийных и песчаных материалов, органическими вяжущими, Москва, –1978. 77с.

96. Строительство и реконструкция автомобильных дорог: Справ. энцикл. дорожника. Т 1/ А.П. Васильев, Б.С. Марышев, В.В. Силкин и др // Под ред. А.П. Васильева. М.: Информавтодор, –2005. 1519с.
97. Beranek, P. Vapour-liquid equilibria in the propane-n-butane system at high pressures / P. Beranek, I. Wichterle. // Fluid Phase Equilibria. –1981. –V.6. – P. 279-282.
98. Ефимова, Д.В. Отработанные шпалы – проблема железнодорожной отрасли / Д.В. Ефимова // Молодёжь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского – Красноярск. –2012. Электронный ресурс: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/7885>
99. Погодина, Е. Будущее – за полимерными шпалами?// Пластикс. – 2011. – №11. – С. 58-61.
100. Долматов, Л.В. Переворот в "рецептуре" пропитки шпал./Л.В. Долматов, А.Б. Тарасевич // Транспортная газета Евразия Вести. – 2004. №1. 10с.
101. Anders W. Kjellow. Supercritical wood impregnation / Anders W. Kjellow // J. of Supercritical Fluids. – 2009. –№50. –С. 297–304.
102. Sahle-Demessie, E. Impregnation of wood with biocides using supercritical fluid carriers / E. Sahle-Demessie, K. L. Levien, J. J. Morell // ACS Symposium Series. – 1995. –№608. С. 415-428.
103. Kjellow, A. W. Supercritical wood impregnation / PhD Dissertation, Copenhagen: Department of Forest and Landscape. Faculty of Life Sciences, University of Copenhagen. – 2010. 567с.
104. Пат. US 4582731 А США, МПК B05D1/02, B05B7/14, C08J3/12, C08J5/18 . Expanding through orifice and directing against surface / Richard D. Smith. Заявители и патентообладатели BattelleMemorialInstitute .- заявл. 1 сен 1983 ; опуб. 15 апр 1986.

105. Пат. US 5508060 А США, МПК А61К9/00, А61L17/00, А61К47/32, А61К47/34, С08J7/06, А61L31/16, А61L29/16, А61К9/16, D06P1/94, D06M23/10, С08J3/20. Swelling polymer substrate in supercritical fluid so that carrier and additive penetrates and is trapped within polymer / Craig A. Perman. Заявители и патентообладатели Minnesota Mining And Manufacturing Company.- заявл. 10 фев 1994; опуб. 16 апр 1996.
106. Пат. US 4552786 А США, МПК В22F3/004, В29С31/04 . Dissolving precursor in supercritical fluid, impregnation of porous ceramic / Philip L. Berneburg, Val J. Krukonis .Заявители и патентообладатели TheBabcock&WilcoxCompany.- заявл. 9 окт 1984 ; опуб. 12 ноя 1985.
107. Бекетова А.Б. Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий /А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. –2012. – №4. –С. 249-255.
108. Marentis R. T. Selection of Components for Commercial Supercritical Fluid Food Processing Plants / R. T. Marentis, S. W. Vance // J. Supercritical Fluid Science and Technology, –1989.- Chapter 33. P. 525-536.
109. McHugh, M.A. Supercritical Fluids Extraction / M.A. McHugh, V.J. Krukonis // Principles and Practice. Sec. Edit. Butterworth-Heinemann. – 1994. –P.507.
110. Mukhopadhyay, M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide // CRC Press. – 2000. –P.339.
111. Aim K. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Fluids / K. Aim, M. Fermeglia // The Experimental Determination of Solubilities // –2004. – V.6. – P.491-555.
112. Crampon C. High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂ / C. Crampon, G. Charbit, E. Neau. J. Supercrit // J. of Supercritical Fluids. – 1999. – V.16. – P.11-20.
113. Hourri A. Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant: Application to CO₂-naphthalene / A. Hourri, J. M.

- St-Arnaud, T. K. Bose // *Review of Scientific Instruments*. – 1998. – V.69. – P. 2732-2737.
114. Daneshvar M. In *Supercritical Fluid Science and Technology* / M. Daneshvar, E. Gulari // ACS Symposium Series, American Chemical Society. – 1989. – P. 72-85.
115. Chouchi D. The Influence of Phase Behavior on Reactions at Supercritical Conditions: The Hydrogenation of α -Pinene / D. Chouchi, D. Gourgouillon, M. Courel, J. Vital, M. Nunens da Ponte // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – V.40. – P.2551-2554.
116. Pereda, S. Supercritical Fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions / S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole // *Appl. Catal., A*. – 2005. – V.281. – P.129-137.
117. Christov, M. High-pressure fluid - phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999) / M. Christov R. Dohrn // *Fluid Phase Equilib.* – 2002. – V.202. – P.153-218.
118. Andreev, M.V. The fibre optic reflectometer : A new and simple probe for refractive index and phase separation measurements in gases, liquids and supercritical fluids / M.V. Andreev, A.N. Konovalov, V.N. Bagratashvili, V.K. Popov, S.T. Tsykina, M.S. Sokolova, J. Ke, M. Poliakov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V.6. – P.1258-1268
119. Abdulagatov, I. M. Experimental and theoretical studies of the crossover behavior of the specific heat $C_{v,x}$ of ethane, propane, and their mixture at critical isochors / I. M. Abdulagatov, S. B. Kiselev, L. N. Levina, Z. R. Zakaryaev, O. N. Mamchenkova // *Int. J. Thermophys.* – 1996. – V.17. P.423-440.
120. Abdulagatov, I. M. / Isochoric Heat Capacity of Heavy Water at Subcritical and Supercritical Conditions / I.M. Abdulagatov, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1995. – V.27. – P.1385-1406.

121. Ambrose, D. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2 Normal Alkanes / D. Ambrose, C. Tsonopoulos. // J. Chem. Eng. Data – 1995. –V.40. –P.531-546.
122. Barber, J. R. Phase relationships of binary hydrocarbon systems propane-n-butane / J. R. Barber // Masters Thesis. Ohio State University. – 1964. –P.75.
123. Barber J. R. A study of the volumetric and phase behavior of binary systems. Part I. Critical properties of propane-perfluorocyclobutane mixtures / J.R. Barber, W.B. Kay, A. S. Teja // AIChE J. –1982. –V.28. –P.134-138.
124. Beattie J. A. The Critical Constants of Propane / J. A. Beattie, N. Poffenberger, C. Hadlock // J. Chem. Phys. – 1935. – V.3. – P.96-97.
125. Brunner E. J. Fluid mixtures at high pressures II. Phase separation and critical phenomena of (ethane + an n-alkanol) and of (ethene + methanol) and (propane + methanol) / Chem. Thermodyn. – 1985. – V.17. –P.871-885.
126. Brunner E. J. Fluid mixtures at high pressures VI. Phase separation and critical phenomena in 18 (n-alkane + ammonia) and 4 (n-alkane + methanol) mixtures / E. J. Brunner // Chem. Thermodyn. – 1988. – V. 20. –P.273-297.
127. Chun S.W. Critical states of propane-isomeric hexane mixtures / S.W. Chun, W.B. Kay, A.S. Teja // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1981. – V.20. –P.278-280.
128. Clegg H.P. The physical properties of some fluorine compounds and their solutions. Part 2. –The system sulphur hexafluoride+propane/ H.P. Clegg, J.S. Rowlinson // Trans. Faraday Soc. – 1955. – V.51. –P.1333-1340.
129. Deschner W.W. P–V–T Relations for Propane / W.W. Deschner, G.G. Brown // Ind. Eng. Chem. – 1940. –V.32. –P.836-840.
130. Glowka, S. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. – 1972. –V.20. –P.163-167.
131. Gomez-Nieto M. A New Vapor Pressure Equation and Its Application to Normal Alkanes / M. Gomez-Nieto, G. Thodos // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1977. –V.16. –P.254-259.
132. Hainlen A. Ueber Propan und Aethan im flüssigen Zustande/ A. Hainlen // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1894. –V.282. – P. 229-245.

133. Higashi Y. Experimental determination of the critical locus for the difluoromethane (R32) and propane (R290) system // *Fluid Phase Equilib.* – 2004. –V.219. –P.99-103.
134. Holcomb C.D. Density measurements on natural gas liquids. Research Report RR-147 / C.D. Holcomb, J.W. Magee, W.M. Haynes // *Gas Processors Association*, – 1995. – P.47-50.
135. Honda Y. Critical parameters for propane determined by the image analysis / Y. Honda, T. Sato, M. Uematsu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – V.40. – P.208-211.
136. Horstmann S. Experimental determination of critical data of mixtures and their relevance for the development of thermodynamic models / S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling // *J. Chem. Eng. Sci.* –2001. – V.56. –P.6905-6913.
137. Jou F.-Y. Azeotropy and critical behavior in the system propane-hydrogen sulfide / F.-Y. Jou, J.J. Carroll, A.E. Mather // *Fluid Phase Equilib.* – 1995. – V.109. – P.235-244.
138. Kay W.B. P-T-x Diagrams in the Critical Region. Acetone-n-Alkane Systems // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V.68. – P.827-831.
139. Kay W.B. Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems - Propane - Hydrogen Sulfide System / W.B. Kay, G.M. Rambosek // *Ind. Eng. Chem.* – 1953. – V.45. – P.221-226.
140. Kratzke H. Thermodynamic quantities for propane 1. The vapour pressure of liquid propane // *J. Chem. Thermodyn.* – 1980. – V.12. – P.305-309.
141. Kratzke, H. Experimental determination of the thermal state quantities of liquid propane, n-butane, n-pentane and acetonitrile at pressures up to 60 MPa. Ph.D. Dissertation, Ruh-Universita't, Bochum. – 1983.
142. Kreglewski A. Critical constants of conformed mixtures / A. Kreglewski, W.B. Kay // *J. Phys. Chem.* – 1969. – V.73. – P.3359-3366.
143. Kuenen J.P. LXXX. On the mutual solubility of liquids.—II // *Philos. Mag.* – 1903. –V.6. –P.637-653.
144. Lebeau, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1905. –V.33. –P.1454-1456.

145. Maass O. Some physical properties of hydrocarbons containing two and three carbon atoms / O. Maass, C.H. Wright // *J. Am. Chem. Soc.* – 1921. – V.43. –P.1098-1111.
146. Matschke D.E. Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System / D.E. Matschke, G. Thodos // *J. Chem. Eng. Data* – 1962. – V.7. –P.232-234.
147. Matteson, R. Physical constants of hydrocarbons boiling below 350 °F. / R. Matteson // *ASTM. Special Tech. Publication.* – 1950. –No. 109. –P. 9-23.
148. Mousa, A. H. N. The physical properties of highly purified samples of propane and n-hexane / *J. Chem. Thermodyn.* – 1977. –V.9. –P.1063-1065.
149. Mousa A.H.N. The critical constants of binary mixtures of certain perfluoro-compounds with alkanes / A.H.N. Mousa, W.B. Kay, A. Kreglewski // *J. Chem. Thermodyn.* – 1972. – V.4. –P.301-311.
150. Olszewski K. On the liquefaction of gases / *Philos. Mag.* – 1895. – V.39. - P.188-212.
151. Opfell J.B. Application of Benedict Equation to Theorem of Corresponding States / J.B. Opfell, B.H. Sage, K.S. Pitzer // *Ind. Eng. Chem.* – 1956. – V.48. –P.2069-2076.
152. Reamer H. H. Volumetric Behavior of Propane / H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. –V.41. –P.482-484.
153. Roof J. G. Three-phase critical point in hydrocarbon-water systems // *J. Chem. Eng. Data.* – 1970. – V.15. – P.301-303.
154. Sage B.H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Propane–n–Pentane System / B.H. Sage, W.N. Lacey // *Ind. Eng. Chem.* – 1940. – V.32. – P.992-996.
155. Sage B.H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems V. Pressure-Volume-Temperature Relations and Thermal Properties of Propane / B.H. Sage, J.G. Schaafsma, W.N. Lacey // *Ind. Eng. Chem.* – 1934. – V.26. – P.1218-1224.
156. Scheeline H. W. Vapor-Liquid Equilibrium in the System Propane-Isobutylene / H.W. Scheeline, E.R. Gilliland // *Ind. Eng. Chem.* – 1939. – V.31. –P.1050-1057.

157. Thomas R.H.P. Pressure-volume-temperature relations of propane / R.H.P. Thomas, R.H. Harrison // *J. Chem. Eng. Data* – 1982. –V.27. – P.1-11.
158. Tomlinson J.R. Liquid densities of ethane, propane, and ethanepropane mixtures. *Nat. Gas Process. Assoc., Tech. Publ. TP-1.* – 1971.V.6. –P.276-285.
159. Yasumoto M. Critical Properties of Three Dimethyl Ether Binary Systems: Dimethyl Ether (RE-170) + Propane (HC-290), Butane (HC-600), and 2-Methyl Propane (HC-600A) / M. Yasumoto, Y. Uchida, K. Ochi, T. Furuya, K. Otake // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V.50. – P.596-602.
160. Yesavage V.F. E. Experimental determinations of several thermal properties of a mixture containing 77 mole % propane in methane / V.F. Yesavage, D.L. Katz, J. E. Powers // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – V.14. –P.137-149.
161. Lemmon, E.W. Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa / Eric W. Lemmon and Mark O. McLinden // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. –V.54. –P.3141-3180.
162. Krukonis V.J. Proceeding of the 1 st Symposium on Supercritical fluids. Nice. Oct. 17-19. 1989. Ed.M.Perrut. INPZ. Nanci. C. 542.
163. Wagner R.A. Supercritical Fluid Applications in Advanced Materials Processing / R.A. Wagner, V.J. Krukonis, M.P. Coffey // *Mat.Res.Soc.Symp.* – 1988. –P.121
164. Cansell F. Fluides supercritiques et materiaux / F. Cansell, J.-P. Petitier // France. LIMHP CNRS. – 1995. – P.327.
165. Bartle K.D. Solubilities of solids and liquids of low Volatility in supercritical Carbon dioxide / K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, G.F. Shilstone // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1991. – V. 20. –№4. – P.713-757.
166. Цеханская, Ю. В. Растворимость нафталина в этилене и двуокиси углерода под давлением / Ю. В. Цеханская, М. Б. Иомтев, Е. В. Мушкина // *Журнал физической химии.* –1964. – Т. 38. – № 9. – С. 2166-2171.
167. Konynenburg, P.H.V. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures / P. H. V. Konynenburg, R. L. Scott // *Philosophical*

- Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1980. – V.298. –№1442. – P.495-540.
168. Mukhopadhyay M. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design / M. Mukhopadhyay, G.V.R. Rao // Ind. Eng. Chem. Res. –1993. –№32. –P. 922-930.
169. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз. –1963. 567с.
170. Rau H. High temperature saturated vapor pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities, / H. Rau, T.R.N. Kutty, J.R.F. Guedes de Carvalho // J. Chem. Thermodyn. –1973. –V.5. –P. 291-302.
171. Захаров А.А. Растворимость пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода / А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика". – 2015. – Т.10. – №2. – С. 60-70
172. Ameer Abed Jaddoa. Некоторые термодинамические свойства смеси «антрацен—диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния / Ameer Abed Jaddoa, А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Р.Р. Накипов, И.Р. Габитов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика". – 2015. – Т.10. – №4. – С. 18-35.
173. ГОСТ Р 54500.3-2011. Неопределённость измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределённости измерения. Введ. 2012-01-01. – М.: Стандартинформ. –2011. –100 с.
174. Miyamoto H. The (p, ρ, T, x) properties of (x1 propane + x2n-butane) with x1 = (0.0000, 0.2729, 0.5021, and 0.7308) over the temperature range from (280 to 440) K at pressures from (1 to 200) MPa / H. Miyamoto, M. Uematsu //J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – V.40. – P.240.
175. Амирханов Д.Г. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий / Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров // Казань: КГТУ. – 2009. –359с.

176. Mukhopadhyay M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press. – 2000. – P.339.
177. Хафизов Ф.Ш., Краснов А.В. Давление насыщенных паров для нефтепродуктов / Ф.Ш.Хафизов, А.В. Краснов // Нефтегазовое дело. – 2012. – №3. – С.406-413.
178. ГОСТ 8267-93
179. Патент РФ2371468 (2009)
180. Султанов Ф.М. Нефтепереработка и нефтехимия: Сборник научных трудов ИПНХПАНРБ / Ф.М. Султанов, И.Р. Хайрутдинов //. Уфа: Изд-во ИПНХПАНРБ. – 2001. –№33. – С.51.
181. В. Guzel B., Akgerman A. Journal of Supercritical Fluids. –2000. –V.18. No. 3. –P. 247.
182. ГОСТ 8269.0-97
183. Патент на изобретение № 2552286 от5.05.2014.
184. Патент на изобретение № 2566775 от01.07.2014.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ААЖ «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
420061, г. Казань, ул. Н. Ершова, д. 29, а/я 113
тел/факс: (843) 272-41-74, 272-53-07

ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»
РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН
р/с 40702810800020000274, к/с 30101810000000000805
БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казани
ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190

22.11.18 Исх. № 417

СПРАВКА

**об использовании результатов диссертационной
работы Ахметзянова Т.Р. «Термодинамические основы процессов
экстракции нефтяных шламов и импрегнации пористых
материалов с использованием сред в
сверхкритическом флюидном состоянии»**

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам (фазовое равновесие) и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции углеводородов из нефтяных шламов с пропан/бутановым растворителем и импрегнации карбонатного щебня формируют профильный сегмент общей базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов и кинетическим характеристикам процессов экстракции и импрегнации.

Вышеотмеченные данные в сочетании с результатами осуществления самих процессов экстракции и импрегнации необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий.

Термодинамические свойства, кинетические характеристики и технико-технологические решения для изученных в диссертационной работе процессов экстракции введены в базу данных ОАО «Татнефтехиминвест - холдинг»

Генеральный директор



Р.С. Яруллин

Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации
Федеральное агентство по недропользованию
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных
ископаемых» (ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»)

Аналитико-технологический сертификационный испытательный центр
Аттестат Федеральной службы по аккредитации № РОСС RU.0001.510445
Аттестат аккредитации Федерального агентства по техническому регулированию и
метрологии САРК.RU.0001.441036

Аттестат аккредитации ИЛАС-АЛАС ААЦ «Аналитика» № ААС.А.00016
Аттестат признания компетентности испытательной лаборатории (Роснано) №
РОСС RU.B503.04НЖ00.16.04.0020

Свидетельство о соответствии отраслевым требованиям ФНМЦ ВИМС № 0002
Свидетельство о допуске к работам по инженерно-экологическим изысканиям №
0030.03-2010-1655010347-И-026

Лицензия федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору №
ВО-03-209-1594

420097, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Зинина 4,
Тел.: (843)2364793 факс: (843)2364704 e-mail:atsic@geolnerud.net

Протокол физико-механических испытаний №157(3)-Т/И-13

от 29.04.2015 г. (на 3 листах)

Заказчик: ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим» **Договор №** по письму

Тип пробы: щебень из карбонатных пород с пропиткой из отходов нефтепереработки

Салтыковское месторождение, РТ, РФ

Число проб 1

Дата получения пробы: ноябрь 2013 г. **Дата проведения испытаний:** декабрь-январь 2013-
2014 гг.

Вид испытаний: истинная и средняя плотности, пористость, водопоглощение, дробимость,
петрографическое описание

Таблица

Физико-механические свойства щебня: насыпная, истинная и средняя плотности,
пористость, водопоглощение, дробимость,

№ пробы	Фрак- ция, мм	Истин- ная плот- ность, г/см ³	Средняя плот- ность, г/см ³	Порис- тость, %	Водо- погло- щение, %	Показатели дробимости, %/марка	
						В сухом состоя- нии	Водонасы- щенном состоянии.
ЛТИ-1	20-40	2,69	2,29	14,9	0,54	16,4/600	16,9/600

Описание шлифов

Шлиф Сал-1 (исходная порода)

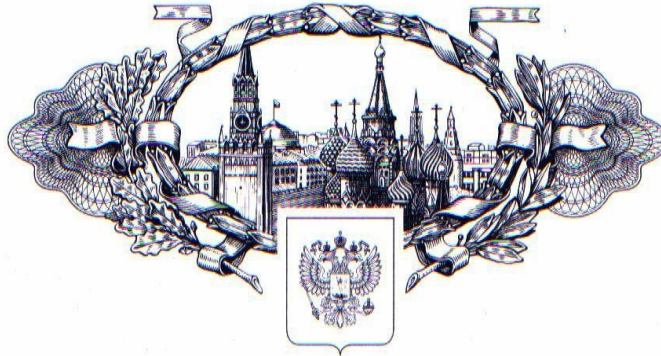
Известняки органогенно-обломочные, комковатые.

Комковатые образования составляют от 20% до 45% от общей массы и состоят из известкового пелитоморфного глинистого вещества. Очертания в основном округлые, изометричные, где-то угловатые. Размеры их составляют от 0,04 мм до 0,2 мм. Отдельные комки угловатой формы с сохранившейся слоистостью размером до 1 мм. Отмечены участки, где комковатые образования сливаются в более крупные агрегаты с расплывчатыми контурами.

Руководитель АТСИЦ _____ Т.З.Лыгина

Руководитель ТИЦ _____ А.С.Чекмарев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 157167

ЭКСТРАКТОР

Патентообладатель(ли): *Общество с ограниченной ответственностью "Инженерно-внедренческий центр "ИНЖЕХИМ" (ООО "Инженерно-внедренческий центр "ИНЖЕХИМ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015123320

Приоритет полезной модели 18 июня 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 30 октября 2015 г.

Срок действия патента истекает 18 июня 2025 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Иванов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 169873

ЭКСТРАКТОР

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Сошин Сергей Александрович (RU), Гумеров Фарид Мухамедович (RU), Фарахов Мансур Инсафович (RU), Хайрутдинов Венер Фаилевич (RU), Габитов Рашид Фаризанович (RU), Ахметзянов Талгат Рафинатович (RU), Яруллин Ленар Юлдашевич (RU), Габитов Радиф Ракибович (RU)*

Заявка № 2016124237

Приоритет полезной модели 20 июня 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 04 апреля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 20 июня 2026 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



XV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(с международным участием)
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ (РКТС-15)



ДИПЛОМ

Награждаются авторы

**Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р.,
Габитов И.Р., Гумеров Ф.М.**

за лучший стендовый доклад

**Исследование фазового равновесия бинарной системы
«нафталин – СКФ растворитель»**

Председатель оргкомитета
академик РАН

Э.Е. Сон



FASO Russia
FEDERAL AGENCY
FOR SCIENTIFIC ORGANIZATIONS





Международный конкурс

НАЦИОНАЛЬНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

2016

ДИПЛОМ

к медали

«Гарантия качества и безопасности»

Награждается

Участник Международного салона «Комплексная безопасность-2016»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

За разработку сверхкритической флюидной экстракционной технологии
по переработке нефтяных шламов

Председатель конкурсной комиссии -
Заместитель Министра Российской Федерации по делам
гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и
ликвидации последствий стихийных бедствий

Москва

20 мая 2016 года

А.П. Чуприян





Международен панаир Пловдив International Fair Plovdiv, Bulgaria

ДИПЛОМ DIPLOMA

Международен панаир Пловдив награждава със Златен медал и Диплом експоната „Технология за увеличаване на функционалността на материалите за пътни покрития чрез свръхкритично импрегниране на компонентите им с нефтени остатъци“
 Производител: „ИВЦ INZHEKHIM“ ООД и Казанския НИТУ, Руска федерация
 Изложител: „Инженерно-внедрителен център INZHEKHIM“ ООД, гр. Казан, Руска федерация
представен на МЕЖДУНАРОДЕН ТЕХНИЧЕСКИ ПАНАИР 2015

International Fair Plovdiv awards a Gold Medal and Diploma to the exhibit „The technology for functionality increasing of road pavement materials (gravel, cross-ties) by the use of supercritical fluid impregnation with oil sludge components“
 Manufacturer: EPC "Inzhekhim" with the Kazan National Research Technological University, Russian Federation
 Exhibitor: Engineering Promotional Center "Inzhekhim", Russian Federation
exhibited at the INTERNATIONAL TECHNICAL FAIR 2015

МЕЖДУНАРОДЕН
ТЕХНИЧЕСКИ
ПАНАИР



ufi
Approved
Event

INTERNATIONAL
TECHNICAL
FAIR

2015

30.09.2015
Пловдив

Изпълнителен директор: Богомил Бонев
Executive director: Bogomil Bonev

Спечелилият кандидат няма право да използва по какъвто и да е начин наградата "Златен медал и диплом" относно изделие, различно от посоченото в настоящия диплом
 The "Gold Medal and Diploma" award may not be applied in any way to a product other than the one specified in this diploma