



Ахметзянов Талгат Рафинатович

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

Специальность: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», на кафедре «Теоретические основы теплотехники»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Габитов Фаризан Ракибович

Официальные оппоненты: **Глебов Геннадий Александрович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технический университет им.
А.Н.Туполева-КАИ», профессор кафедры
«Реактивные двигатели и энергетические установки»

Джаппаров Тамерлан Абсалам-Гаджиевич,
кандидат технических наук, ФГБУН «Институт
проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»,
старший научный сотрудник лаборатории
теплофизики геотермальных систем

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Поволжский государственный технологический
университет», г. Йошкар-Ола

Защита состоится « 16 » мая 2019 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.082.02 при ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51, зал заседаний диссертационного совета Д-225).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.082.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и на сайте <http://www.kgeu.ru/>.

Автореферат диссертации разослан « 15 » марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.082.02,
доктор технических наук



Зверева Эльвира Рафиковна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Обращение с нефтяными шламами является сложным и трудоемким делом. Применение существующих технологий приводит к выделению в атмосферу вредных веществ.

Сверхкритическая флюидная экстракционная (СКФЭ) технология переработки нефтяных шламов для получения товарного нефтепродукта, исследуемая в настоящей работе, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности.

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

Поэтому, разработка новых технологий укрепления щебня из мало-прочных карбонатных пород, является актуальной задачей. Ее решение позволит улучшить качество щебня и получить высокоэффективный дорожно-строительный материал.

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

При этом необходимо констатировать практически полное отсутствие информации как по теплофизическим свойствам систем участвующих в процессах для СКФ технологий, как фазовое равновесие в системах с углеводородами, вязкость, теплоемкость, теплопроводность, так и кинетическим характеристикам процессов экстракции и импрегнации и других в СКФ состоянии.

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

Степень научной разработанности проблемы. Проблему утилизации тяжелых нефтяных остатков разрабатывали Хайрудинов И.Р., Сайфуллин Н.Р., Султанов Ф.М, Самедова Ф.И., Wu C, Lee D и др. Ежегодно ужесточаются законы, связанные с охраной окружающей среды, поэтому необходимо продолжать работы в данном направлении. Упрочнение карбонатного щебня исследовали Салихов М.Г., Соловьева М.В., Хозин В.Г. и др. Ни в одной работе не достигнута равномерная сквозная пропитка щебня. Данные по фазовому равновесию для систем «углеводороды – пропан/бутановая смесь» в литературе отсутствуют.

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 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 пропитанного карбонатного щебня.

Научная новизна

1) Разработан новый способ измерения растворимости веществ в СКФ средах.

2) Экспериментальные данные по фазовому равновесию для системы «нафталин – пропан/бутан» в диапазоне температур 403,15–443,15К и в интервале давлений 0,8–6,5 МПа получены впервые. Установлено, что фазовая диаграмма исследованной системы, относится к I типу (по классификации D.F.Williams), которые характерны для систем с сильной взаимной растворимостью.

3) Впервые измерены экспериментальные данные по фазовому равновесию для системы «сера – пропан/бутан» в диапазоне температур 403,15–443,15К и в интервале давлений 5–25 МПа. Установлено, что фазовая диаграмма исследуемой системы относится к пятому типу диаграмм, которые характерны для систем со слабой взаимной растворимостью.

4) 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.

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

6) Сквозная пропитка карбонатного щебня деасфальтизатором тяжелого нефтяного остатка с пропан/бутановым растворителем в СКФ состоянии проведена впервые. Установлены принципы оптимального проведения процесса импрегнации деасфальтизатора в пористую матрицу карбонатного щебня.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам 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».

Достоверность и обоснованность полученных результатов работы диссертационного исследования подтверждаются соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, кинетики, использованием общепринятых методов исследования теплофизических свойств веществ и материалов, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности результатов измерений.

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

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

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Оригинальная экспериментальная установка 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.
- 6) Запатентованная авторская конструкция и принцип действия экспериментальной установки для реализации СКФЭ процесса выделения углеводородов из нефтяных шламов.
- 7) Результаты исследования кинетики выделения углеводородов из нефтяного шлама с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

8) Оригинальная экспериментальная установка 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 и др.) пропитанного карбонатного щебня.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XV Российская конф. с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (г. Москва, 2018г.), VIII конф. «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, 2015 г.); IX Научно-практическая конф. «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Сочи, 2017 г.), Всерос. научно-практ. конф. «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 Всерос. студ. научно-практ. конф. «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. Материалы диссертации опубликованы в 26 работах, в том числе 8 научных статей в научных журналах из перечня ВАК РФ по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника», 1 монография, 2 патента, 7 статьей опубликованы в других изданиях 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, пяти глав, заключения и библиографического списка (184 наименования). Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста, включающих 50 иллюстраций и 31 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу традиционных и СКФ методов 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 рабочие среды в сверхкритическом флюидном состоянии.

Во второй главе рассмотрена природа критического состояния. Отмечается, что растворяющая способность СКФ сред сильно зависит от термодинамических параметров состояния.

Представлен обзор работ по экспериментальным методам исследования растворимости веществ в СКФ средах и анализ литературных данных по вопросу фазовых равновесий в бинарных системах.

В третьей главе описана экспериментальная установка (рис. 1), реализующая статический метод измерения использованная для исследования фазового равновесия бинарных систем, с использованием оптической ячейки высокого давления; приведены методики проведения опытов, а также результаты контрольных и основных измерений; приведена оценка неопределенности результатов исследований.

Корректность методики измерения растворимости и работоспособность установки подтверждены данными пробных измерений фазового равновесия бинарных систем «индивидуальное вещество–пропан» и «нафталин–пропан» (рис.2). При каждом P и T проведено по 5 измерений. Имеет место согласие с литературными данными в пределах неопределённости результатов исследований 2 – 4 %, что позволяет сделать вывод о работоспособности экспериментальной установки и предлагаемой методики.

Эффективность процесса экстракции углеводородов из нефтяного шлама и содержание в экстракте нежелательных веществ, такой как сера, определяются, прежде всего, растворимостью перечисленных компонентов в используемом экстрагенте. Как следствие, для оптимизации предложенных технологических решений по выделению углеводородов из нефтяных шламов, моделирования и масштабирования лабораторного процесса на коммерческий уровень необходима информация по термодинамическим и теплофизическим свойствам систем участвующих в процессе. Это и обусловило постановку исследований фазовых равновесий таких компонентов нефтяного шлама, как нафталин, сера с вышеупомянутым пропан/бутановым экстрагентом. Соотношение пропан : бутана составляет 60,9 : 39,1 мольн. доли соответственно.

Нафталин – ароматический углеводород, входящий в состав нефтяных шламов. В результате исследования фазового равновесия системы «нафталин–пропан/бутан» (рис.3) с использованием оптической ячейки высокого давления установлена ее принадлежность к фазовому поведению I типа (по классификации D.F.Williams). 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 и подтверждается ранее

установленной предпочтительностью использования СКФ экстракционного процесса (в противовес жидкостному) в тех случаях, когда «растворяемое вещество–экстрагент» представляет собой систему с непрерывной критической кривой.

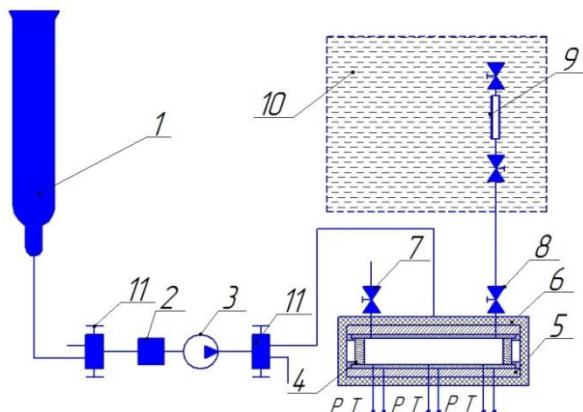


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой)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

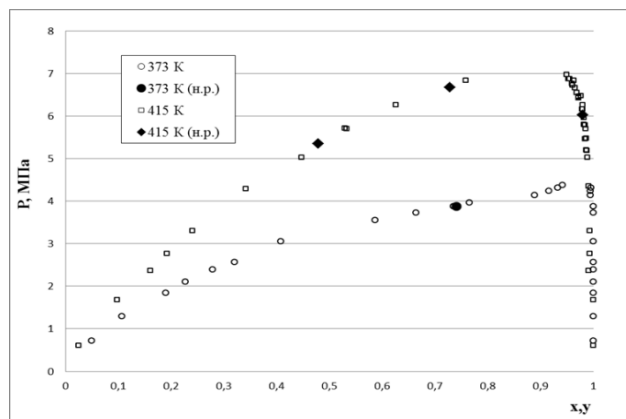


Рис. 2. Фазовое равновесие термодинамической системы «нафталин-пропан»: (○–Tobaly, P.High-Pressure Phase Diagrams of Propane + Decahydronaphthalene and Propane + Naphthalene Mixtures // Pascal Tobaly and Philippe Marteau // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – №49. P795-799); ♦ – настоящая работа.

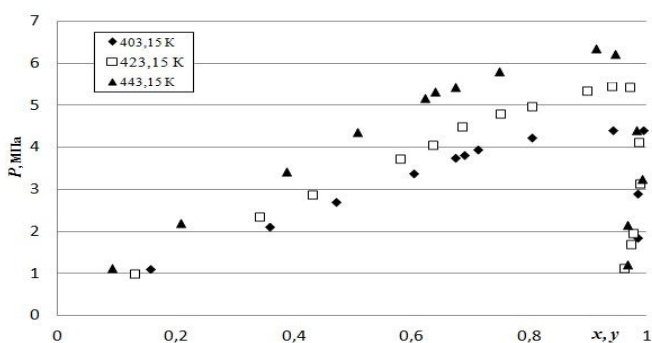


Рис. 3. Фазовое равновесие термодинамической системы «нафталин–пропан/бутан».

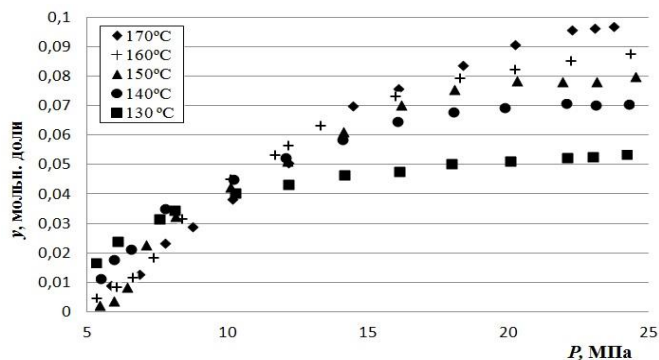


Рис. 4. Растворимость серы в сверхкритическом пропан/бутане

Фазовое поведение бинарной системы «сера–пропан/бутан», относится к поведению V типа. Как следствие, в области сверхкритических параметров пропан/бутановой смеси сохраняется граница раздела фаз и существует возможность исследования растворимости серы в СК пропан/бутане. Результаты исследования растворимости серы в пропан/бутане, осуществлённого при температурах 130–170°C представлены на рисунке 4.

Четко прослеживается кроссовое поведение изотерм растворимости.

Растворимость серы в СК пропан/бутане по результатам настоящего исследования описана в рамках модели, позволяющей обобщать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах:

$$\ln(y) = \ln(P_v/P) - \ln(\Phi_2) + PV_m/RT, \quad (1)$$

где, y – растворимость вещества в сверхкритическом флюидном растворителе, мольные доли; P_v – давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P – давление в системе; Φ_2 – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде; V_m – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициент летучести растворяемого вещества во флюидной фазе может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга-Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество–сверхкритический флюид»:

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

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

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

$$a_{ij} = (a_{ij} a_{jj})^{0,5} b_{ij} = (b_{ij} b_{jj})^{0,5}, \quad (3)$$

где, y_i и y_j – мольные доли соответственно i -го и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз, m_{ij} – эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул, определяется в рамках правила комбинирования Мухопадхья и Рао.

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

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

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

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

Таблица 1. Исходные параметры и результаты описания растворимости серы в СК пропан/бутане с использованием уравнения Пенга-Робинсона

Параметры/результаты	Сера	Пропан/бутан
Температура кипения $T_{кип}$, К	717,82	253,93
Критическая температура $T_{кр}$, К	1313	403,15
Критическое давление $P_{кр}$, Па	18208100	4250
Фактор ацентричности w	0,65402	0,18356

Подгоночный эмпирический параметр бинарного взаимодействия m_{ij} определяется при фиксированной температуре путем минимизации

среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

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

где n – количество экспериментальных точек на изотерме.

Таблица 2. Значения коэффициента бинарного взаимодействия и давления насыщенных паров

$T, ^\circ\text{C}$	m_{21}	$P_v, \text{Па}$	$F, \%$
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

В дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия, в качестве подгоночного параметра использовалось давление насыщенных паров растворяемого вещества. Это позволило существенно повысить точность описания растворимости для случаев, когда экспериментальное значение давления насыщенных паров на исследуемой изотерме неизвестно.

В четвертой главе представлены результаты по экстракции углеводородов из нефтяного шлама с использованием пропан/бутана в качестве экстрагента в жидком и СКФ состояниях.

В качестве исходного отхода использован нефтяной шлам, содержащий до 12,05% механических примесей, 5,7% асфальтенов и до 5,5% серы. Кинематическая вязкость шлама составляет 3010,1 мм²/с.

Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей реализовывать экстракционный процесс с пропан/бутановым экстрагентом в жидком и СКФ состояниях, приведена на рисунке 5.

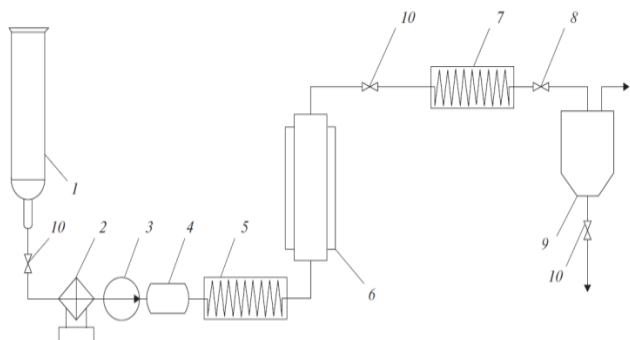


Рис. 5. Принципиальная схема экстракционной установки: 1 – баллон с пропан/бутаном; 2 – холодильный агрегат; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – теплообменник; 8 – клапан регулятор; 9 – обогреваемый сепаратор; 10 – вентиль.

На рисунках 6 – 8 представлен выход нефтепродукта из нефтяного шлама в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан/бутанового экстрагента в широком диапазоне изменения режимных параметров (P , T , время осуществления процесса). Относительная неопределенность экспериментальных данных по выходу нефтепродукта из нефтяного шлама в процессе экстракционного извлечения изменяется в диапазоне 5,4 – 8,3%.

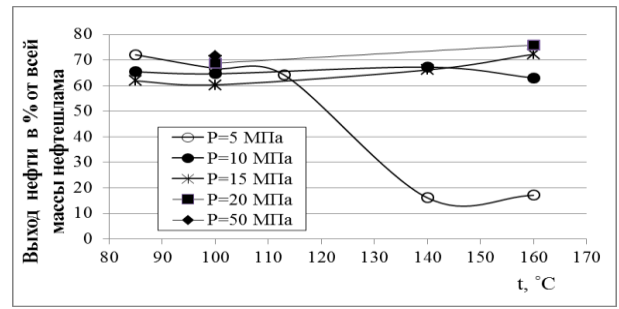
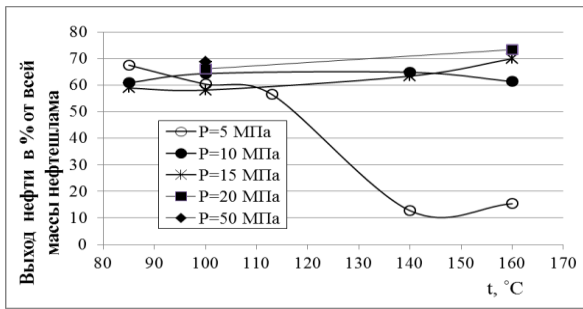


Рис. 6. Зависимость выхода нефтепродукта из нефтяного шлама от температуры в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан/бутанового экстрагента в жидком и СКФ состояниях при длительности процесса: а – 90 минут; б – 120 минут.

На рисунках 7 достаточно отчетливо можно видеть как меняется температурная зависимость выхода нефтепродукта в различных диапазонах давлений. И, в частности, если в диапазоне $P=6,5-12$ МПа с ростом температуры выход падает, то при $P>12,5$ МПа наблюдается обратная тенденция, а именно, при увеличении температуры увеличивается и выход нефтепродукта. Согласно приведенных результатов с учетом неопределенности результатов измерений первой и второй кроссоверным точкам отвечают давления, соответственно равные $\sim 5-6,5$ МПа и $\sim 11-12$ МПа.

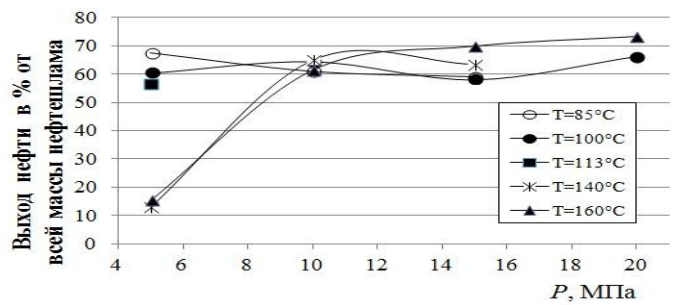
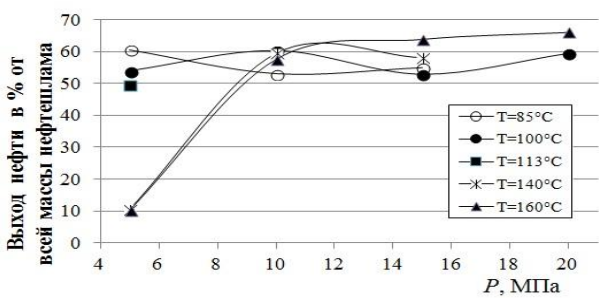


Рис. 7. Зависимость выхода нефтепродукта из нефтяного шлама от давления в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан/бутанового экстрагента в жидком и СКФ состояниях при длительности процесса: а – 60 минут; б – 120 минут.

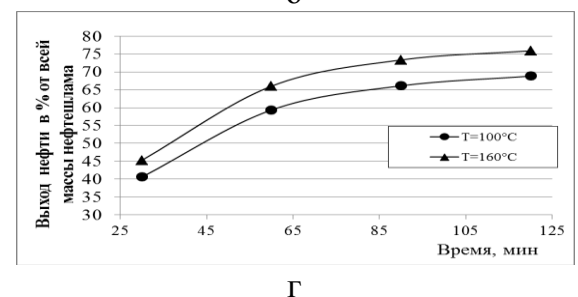
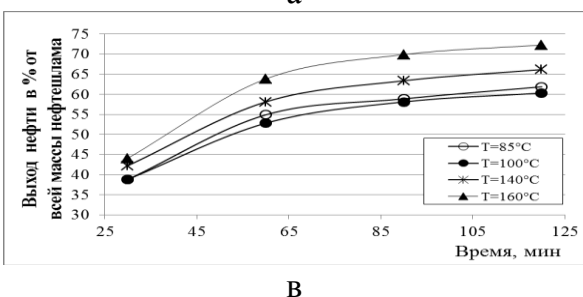
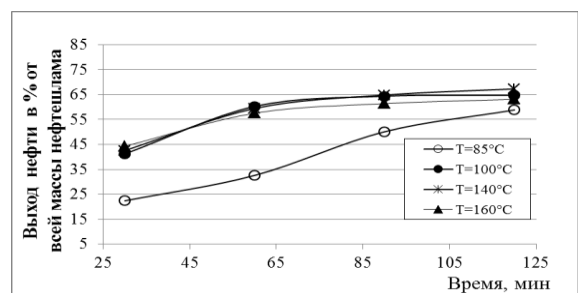
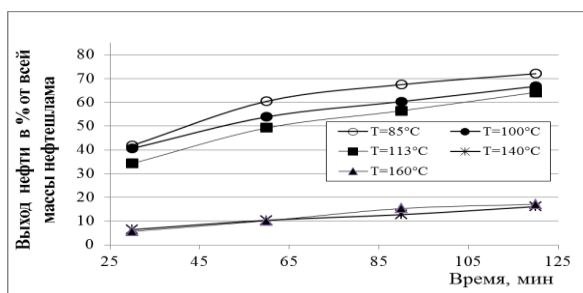


Рис. 8. Кинетика выхода нефтепродукта из нефтяного шлама в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан/бутанового экстрагента в жидком (85 °С, 100 °С, 113 °С) и СКФ (140 °С, 160 °С) состояниях: а – 5 МПа; б – 10 МПа; в – 15 МПа; г – 20 МПа.

Данные об экстракции нефтепродукта из нефтяного шлама показывают:

- на эффективность жидкостной экстракции при 100°C и что увеличение давления с 5 до 11 МПа практически не влияет на процесс (рис. 8а и 8б);
- возможности СКФ экстрагента кратно (в 6-8 раз) возрастают, причем, изолинии для 140°C и 160°C совпадают.

В случае СКФ-экстрагента имеет место обработка шлама по всему объему образца, площадь контакта фаз, а соответственно и массоотдача существенно выше (рис. 8 (в) и 8 (г)).

В таблице 3 представлены свойства нефтепродукта, полученного с использованием экстракционного процесса при температуре $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $P=10\text{ МПа}$.

Таблица 3. Некоторые характеристики нефтепродукта, полученного с использованием экстракционного процесса

Определяемые показатели	Методы испытания	Результаты
Содержание хлористых солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534-76	30
Плотность нефти при 20 °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 механических примесей, % масс.	ГОСТ 6370-83	0,0090
Вязкость кинематическая, мм ² /с	ГОСТ 33-00	73,75

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. Экспериментальная установка, использованная для пропитки щебня, представлена на рисунке 9.

Влияние условий осуществления СКФ-импрегнационного процесса на качество пропитки щебня деасфальтизатором хорошо видно по фотографиям, приведенным на рисунке 10.

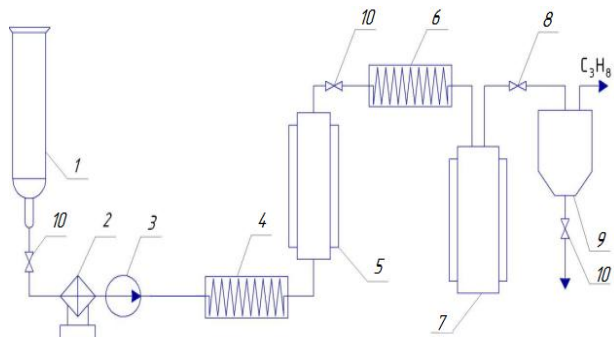


Рис. 9. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с пропан/бутаном; 2 – холодильный агрегат; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – экстрактор; 6 – теплообменник; 7 – обогреваемый сосуд импрегнации (пропитки); 8 – клапан регулятор; 9 – обогреваемый сепаратор; 10 – вентиль.

Режимные параметры осуществления процесса пропитки щебня представлены в таблице 4.

В таблице 5 приведены физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня, оцененные в рамках методики ГОСТ 8269.0-97.

Таблица 4. Режимные параметры осуществления процесса пропитки щебня.

№	$P_{\text{экстракции}}$ МПа	$T_{\text{экстракции}}$, °С	$P_{\text{пропитки}}$, МПа	$T_{\text{пропитки}}$, °С	Соотношение «экстрагент: нефт.остаток» (масс.)	Выход деасфальтизата %
1	4,5	85	4,5	85	2:1	66
2	4,5	85	4,5	138	1,5:1	54
3	6	85	7	138	2:1	65,4
4	7	85	7	138	1,5:1	52
5	7	85	7	138	1:1	42

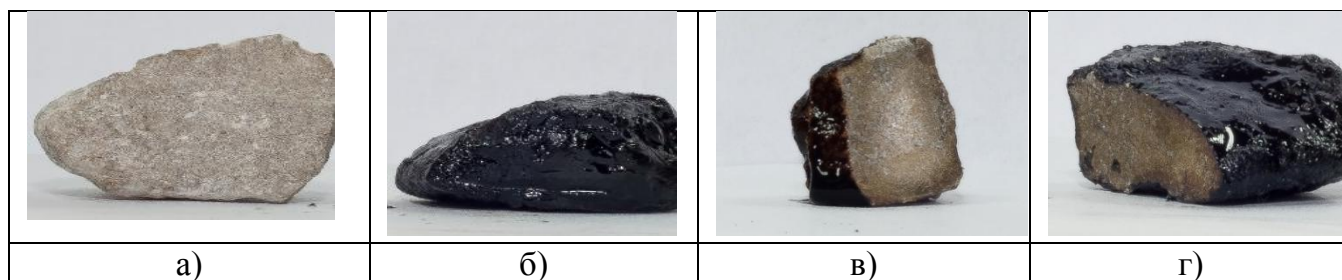


Рис. 10. Фотографии образцов щебня: а) исходный образец; б) внешний вид образца щебня после процесса пропитки; в) срез образца после пропитки в условиях №1 (табл. 4); г) срез образца после пропитки в условиях №4 (табл. 4).

Таблица 5. Физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня

№ (см. табл.4, столб. 1)	Фракция мм	Истинная плотность г/см ³	Средняя плотность г/см ³	По- рис- тость, %	Водо- пог- лоще- ние %	Показатели дробности, % марка	
						В сухом состоянии	В водонасыщенном состоянии
Исх. образец	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

Показатели водопоглощения определены после дробления исходного и пропитанных образцов щебня. Как мы видим, показатель водопоглощения образца, подвергнутого жидкостной пропитке (условие №1 в табл. 4) не отличается от показателя, полученного для исходного образца щебня, что объясняется отсутствием пропитки внутренней части этого образца. В случае же пропитки щебня раствором деасфальтизата в пропан/бутановой смеси, находящейся в сверхкритическом флюидном состоянии (условия №3 и №4 в табл. 4), водопоглощение образцов уменьшается в разы.

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, и позволяет повысить производительность и снизить неопределенность измерений.

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 интервале 2,5–4 %. 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 $T=358,15–433,15\text{K}$ и $P=5–50\text{ МПа}$.

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 $P=5–10\text{ МПа}$ и $T=358–373\text{K}$, 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 с 3,6% до 0,54%.

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

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы:

- исследование фазового равновесия термодинамических систем с участием пропан/бутана и широкого класса углеводородов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

Из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Ахметзянов Т.Р. 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. (Scopus)
2. Ахметзянов Т.Р. 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. (Scopus)
3. Ахметзянов Т.Р. 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. Каменова, Т.Р. Ахметзянов // **Сверхкритические флюиды: Теория и практика**. 2016. Т.11. №4. С.54-65. (Scopus)
4. Ахметзянов Т.Р. Теплоёмкость смеси рапсового масла и спиртов, находящихся в суб и сверхкритических флюидных условиях / Р.Р. Габитов, И.Р. Габитов, Ф.Н. Шамсетдинов, Т.Р. Ахметзянов, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов // **Вестник Казанского технологического университета**. 2012. Т.15. №9. С. 56-58.
5. Ахметзянов Т.Р. Диспергирование поликарбоната допированного квантовыми точками CdS/CdSe с использованием метода SAS / Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // **Вестник Казанского технологического университета**. 2013. Т.16. №10. С.93-95.
6. Ахметзянов Т.Р. Исследование растворимости парацетамола в органических растворителях применительно к сверхкритическому флюидному SAS процессу диспергирования лекарственных препаратов / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // **Вестник Казанского технологического университета**. 2014. Т.17. №22. С. 81-83.
7. Ахметзянов Т.Р. Экспериментальное исследование по диспергированию парацетамола с применением сверхкритических флюидных технологий для получения лекарственного препарата с улучшенными характеристиками / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // **Вестник Казанского технологического университета**. 2014. Т.17. №22. С. 87-89.
8. 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 Казанского технологического университета**. 2014. Т.17. №22. С. 311-314.

Патенты:

9. **Пат.** 157167 Рос. Федерация: На полезную модель «Экстрактор» / Фарахов М.И., Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Габитов Р.Р., Ахметзянов Т.Р., Габитов Р.Ф. №201512320/05. заявл. 18.06.15. опубл. 20.11.15. Бюл. №32. 5 с.

10. Пат. 169873 Рос. Федерация: На полезную модель «Экстрактор/ Сошин С.А., Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Р.Ф., Ахметзянов Т.Р., Яруллин Л.Ю., Габитов Р.Р. №201612423. заявл. 20.06.16. опубл. 04.04.17. Бюл. №10. 6 с.

Монография

11. Advances in Environmental Research / F.M. Gumerov, V.F. Khairutdinov, M.I. Farakhov, Z.I. Zaripov, F.R. Gabitov, T.R. Akhmetzyanov. Increasing the Functionality of Carbonate Crushed Stone by Using Supercritical Fluid Impregnation with Bituminous Compounds // **Monograph In: Nova Science Publisher, Inc. New York.** 2018, Chapter 1. Volume 63. P.1-78. ISBN: 978-1-53613-918-1

Работы, опубликованные в других изданиях:

12. Ахметзянов Т.Р. 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. (Scopus, WoS)

13. Akhmetzyanov T.R. 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. Т.35. №2. P.163-168.(Scopus)

14. Akhmetzyanov T. R. 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. Т.34. №4. P.372-378.(Scopus)

15. Akhmetzyanov T. R. Disposal of oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant / V.F. Khayrutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, M.I. Farakhov, A.V. Mukhutdinov, F.M. Gumerov // **Contemporary Engineering Sciences.** 2016. Vol. 9. №1-4. P.163 – 174. (Scopus)

16. Akhmetzyanov T.R. 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 // **American journal of analytical chemistry.** 2015. №6. P. 1004-1009.

17. Akhmetzyanov T.R. 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 // **American journal of analytical chemistry.** 2014. №5. P. 945-956.

18. Ахметзянов Т.Р. Некоторые равновесные свойства термодинамических систем, участвующих в процессах утилизации нефтяных шламов и деревянных железнодорожных шпал с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, М.Р. Хазипов, Л.Ю. Яруллин, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // **Бутлеровские сообщения.** 2018.Т.56.№1. С.127-135. и др.