

## УВЕЛИЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ КАРБОНАТНОГО ШЕБНЯ ПОСРЕДСТВОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ БИТУМИНОЗНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

<sup>1</sup>Ф. М. Гумеров, <sup>2</sup>М. И. Фарахов, <sup>1,2</sup>В. Ф. Хайрутдинов\*,  
<sup>1</sup>Р. Ф. Габитов, <sup>1</sup>З. И. Зарипов, <sup>1</sup>И. Ш. Хабриев, <sup>1</sup>Т. Р. Ахметзянов

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжсехим», Казань, Россия

\*kvener@yandex.ru.

Поступила в редакцию 9.10.2014 г.

Разработан комплексный процесс деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка и последующей пропитки (импрегнация с использованием растворителя в СКФ состоянии) карбонатного щебня деасфальтизатором в целях улучшения его функциональных характеристик, прежде всего, снижения водопоглощения. Для уточнения параметров проведения процесса определена теплоемкость тяжелого нефтяного остатка и деасфальтизатора. Представлены результаты экспериментальной реализации процесса и характеристики модифицированного щебня; в частности, водопоглощение снизилось с 3,6 % до 0,54 %.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пропан-бутановая смесь, сверхкритическое флюидное состояние, деасфальтизатор, растворимость, карбонатный щебень, импрегнация.

### ВВЕДЕНИЕ

Современное дорожное строительство в РФ нуждается в качественных и доступных материалах [1, 2]. Низкое качество дорожных материалов приводит, как правило, к преждевременному износу и разрушению дорожного покрытия, вследствие чего сокращаются нормативные сроки службы дорог и появляется необходимость проведения внеплановых работ по их ремонту.

В последнее время в качестве приоритетного выбрано направление использования в основаниях дорог высококачественных каменных материалов. На практике же для формирования основания дорожного полотна зачастую применяются традиционные песок и щебень. Дефицит качественного щебня вызывает необходимость поиска альтернативных дорожно-строительных материалов. Так, на территории Республики Татарстан средняя марка местного щебня характеризуется невысоким показателем дробимости 400—600, а ввоз высокомарочного гранитного щебня с показателем 1000—1200, например, с Урала экономически невыгоден. Подобная ситуация характерна для всей европейской части РФ [3].

В настоящее время уже имеются работы, в которых предлагаются различные варианты укрепления карбонатного щебня [4—6]. К примеру, в работе [4] предложен процесс пропитки при комнатной температуре и под избыточным давлением до 6,0 МПа в течение 120—300 секунд шпалопропиточным составом (каменноугольное масло, сланцевое масло или их смесь различного состава) с последующей обработкой щебня расплавленным битумом (3 % от массы щебня) до достижения

равномерного обволакивания дорожного материала. Использование такого способа обработки позволяет уменьшить водопоглощение в 2—4 раза.

В работе [5] пропитка известнякового щебня проведена расплавленным при 110—120 °С битумом в присутствии продукта взаимодействия борной кислоты, диэтанолamina и смеси жирных кислот растительных масел (фракции C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub>) при мольном соотношении реагентов 1 : 3 : (0,5—2,5), взятых в суммарном количестве 0,5—2,0 % от массы битума. При этом расход битума составил 1,5—2,0 % от массы известнякового щебня. Как результат, повысилась трибостойкость и водопоглощение уменьшилось до 0,9 %.

В работе [6] укрепление щебня из малопрочных карбонатных пород проведено посредством его пропитки расплавленной серой, которая способна достаточно глубоко проникать в поры различного диаметра, в том числе капилляры, а в процессе кристаллизации при последующем охлаждении прочно соединяться с матрицей. В результате такой пропитки на поверхности зерен карбонатного щебня образуется градиентный приповерхностный слой с более плотной структурой, препятствующий проникновению воды в поровое пространство срединного «ядра» и обеспечивающий его надежное капсулирование. Такая неравномерная пропитка щебня характерна для всех описанных выше подходов, использующих жидкофазный раствор пропиточного материала, ввиду высокой вязкости, низкой проникающей способности жидкости, наличия у нее поверхностного натяжения и капиллярного эффекта.

Щебень, модифицированный подобным образом, в процессе постройки дороги и первых лет эксплуатации интенсивно дробится, в результате чего оголяется его внутренняя необработанная часть. Как следствие, увеличивается водопоглощение и ухудшаются физико-механические свойства щебня, чем нивелируется эффект от ранее проведенного модифицирования.

По этой причине актуальной является задача разработки технологии равномерной сквозной пропитки щебня, обеспечивающей уменьшение водопоглощения даже при условии дробления щебня в процессе эксплуатации. В основе подобной технологии предложено использовать сверхкритический флюидный (СКФ) импрегнационный процесс [7, 8] с пропан-бутановым растворителем.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

К числу ключевых факторов, определяющих возможность подбора параметров осуществления экстракционного и СКФ-импрегнационного процессов, можно отнести следующие:

1) наличие характеристик фазового равновесия потенциального растворителя (пропан-бутановая смесь), предполагаемого к использованию в жидком и сверхкритическом флюидном состояниях;

2) характер изменения растворимости материала пропитки в пропан-бутановой смеси в диапазоне изменения фазового состояния растворителя от жидкого до сверхкритического флюидного.

Важность знания характеристик фазового равновесия, в данном случае пропан-бутановой смеси, обусловлена различными фазовыми состояниями экстрагента-растворителя в обсуждаемых процессах. Речь идет о комплексной технологии, на первом этапе которой проводится жидкостная экстракционная деасфальтизация нефтяного остатка, а на втором — пропитка карбонатного щебня деасфальтизатором с использованием того же пропан-бутанового растворителя, но в сверхкритиче-

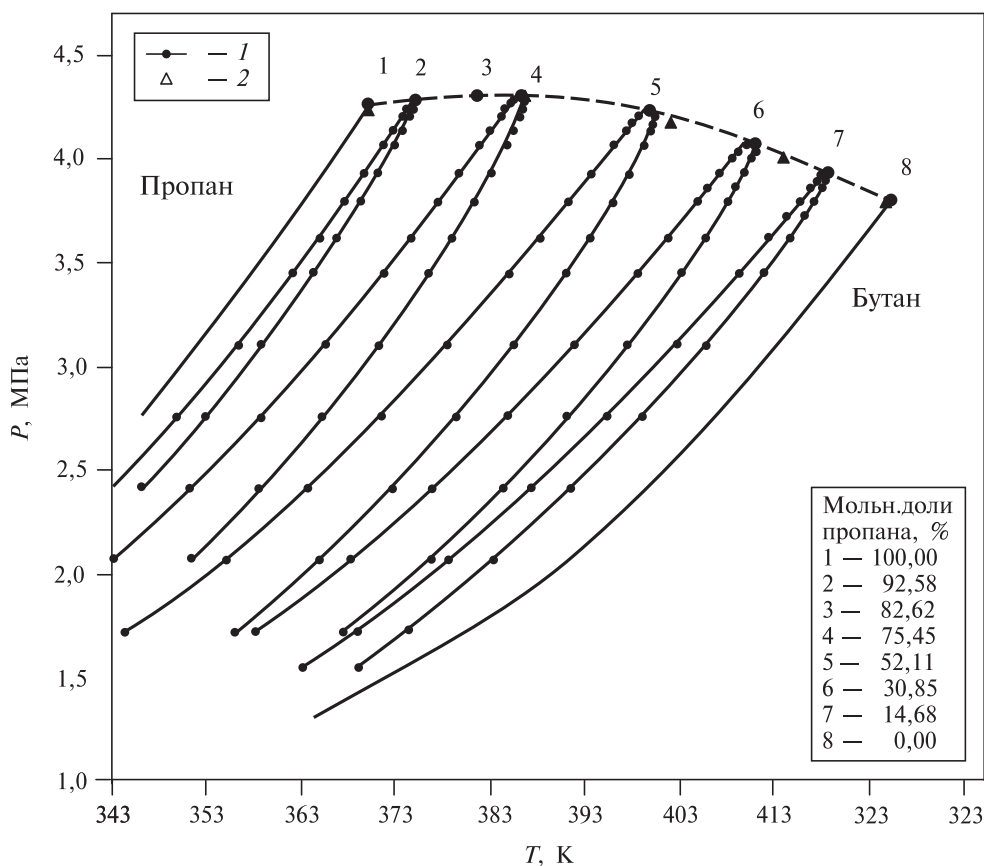


Рис. 1.  $P$ — $T$  диаграмма фазового равновесия пропан-бутановой смеси [9–11]:

1 — экспериментальные точки на кривых сосуществования «жидкость — пар» пропан-бутановой смеси различного состава; 2 — точки на критической кривой для бинарной пропан-бутановой смеси

ском флюидном состоянии. Именно характеристики фазового равновесия дают наиболее четкие представления о параметрах границ различных фазовых состояний. На рис. 1 приведена  $P$ — $T$  диаграмма фазового равновесия пропан-бутановой смеси [9–11], где бинодали 4 (кривая сосуществования равновесия «жидкость—пар») отвечает использованному в настоящей работе составу, содержащему 75 % пропана и 25 % бутана [12]. Исходя из диаграммы 1 и результатов работы [11] этому составу соответствуют  $T_{кр} = 386$  К ( $\sim 113$  °С) и  $P_{кр} = 4,31$  МПа. Ориентируясь относительно бинодали и критической точки, можно определить области существования обсуждаемых фазовых состояний (жидкость, СКФ).

Реализация СКФ-импрегнационного процесса предполагает резкое снижение растворяющей способности пропан-бутановой смеси по отношению к ранее растворенному деасфальтизату при переходе растворителя из жидкого состояния в сверхкритическое флюидное.

На рис. 2 приведен характер изменения растворимости модельного вещества на изобарах в областях жидкого, суб- и сверхкритического флюидного состояний растворителя. Снижение растворимости деасфальтизата в СКФ растворителе, о необходимости которого отмечалось выше, наблюдается с ростом температуры в

области условно «низких» давлений, которую можно охарактеризовать как область давлений в диапазоне от значения в первой кроссоверной точке  $P^*$  до значения во второй кроссоверной точке  $P^{**}$  (рис. 3).

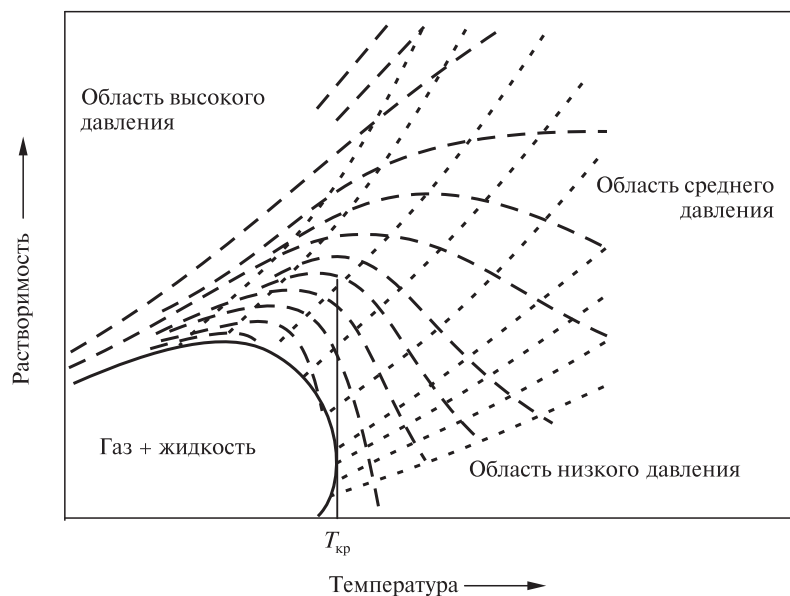


Рис. 2. Характер изменения растворимости модельного вещества на изобарах в областях жидкого, суб- и сверхкритического флюидного состояний растворителя [13]

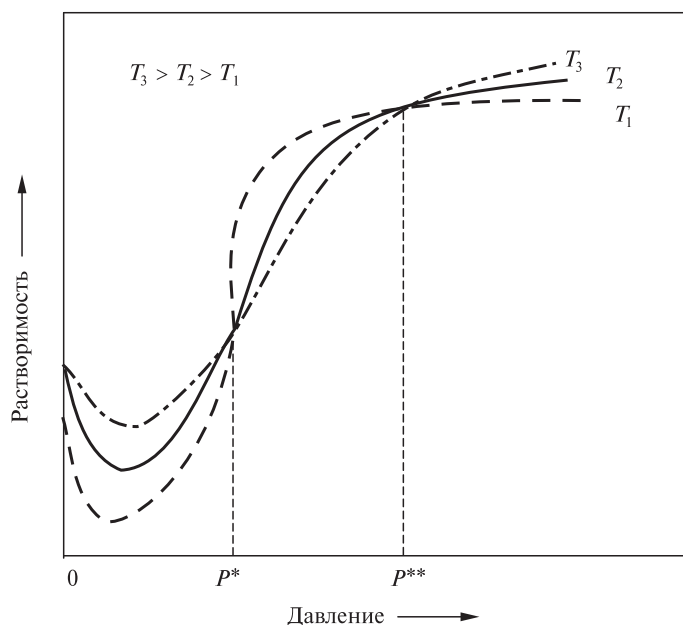


Рис. 3. Характер изменения растворимости модельного вещества в сверхкритическом флюидном растворителе и кроссоверные точки [14].

Таким образом,  $P$ – $T$  диаграмма (рис. 1) и характер изменения растворимости в широком диапазоне изменения параметров и фазового состояния (рис. 2, 3) определяют условия осуществления жидкостного экстракционного (I)

$P_{\text{н}} < P_{\text{кр}} < P^* < P_1 < P^{**}$ ,  $T_1 < T_{\text{кр}}$  (где  $P_{\text{н}}$  — давление насыщения для выбранной температуры)

и сверхкритического флюидного импрегнационного (II)

$P_{\text{II}} = P_1$ ,  $T_{\text{II}} > T_{\text{кр}}$

процессов.

В случае невыполнения условия  $P^* < P_{\text{II}} < P^{**}$ , с ростом температуры растворимость будет увеличиваться, а осаждение отсутствовать, как, собственно, и импрегнационный процесс.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использован щебень из карбонатных пород фракции 20–40 мм [15] Салтыковского месторождения Республики Татарстан. Результаты количественного химического анализа его состава для двух образцов представлены в таблице 1.

В качестве материала пропитки использован деасфальтизат, который былработан из тяжелого нефтяного остатка процесса переработки высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения методом термopарового воздействия [16] и пропан-бутановой деасфальтизации [17]. Выбор материала пропитки не является результатом сравнительного анализа и тем более технико-экономической оптимизации обсуждаемых процессов и комплексной технологии в целом, а обусловлен лишь функциональным соответствием и наличием дешевого и доступного продукта переработки высоковязкой нефти методом термopарового воздействия.

Количественный химический анализ материалов выполнен методом атомно-эмиссионной спектromетрии на ICP-спектрoметре OPTIMA 2000 DV.

Структура и физико-механические свойства щебня исходного и обработанного (зерновой состав, насыпная и средняя плотности, пустотность, пористость, водостойкость, водопоглощение, дробимость, истираемость) определены в соответствии с ГОСТ 8269.0-97 [18].

Исследование плотности тяжелого нефтяного остатка проведено пикнометрическим методом [19]. Для исследований при атмосферном давлении использовались стандартные стеклянные пикнометры (ГОСТ 22524-77) объемом 10 мл [20]. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах модели ВЛА-200. Для термостатирования использован ультратермостат U-10 с точностью поддержания

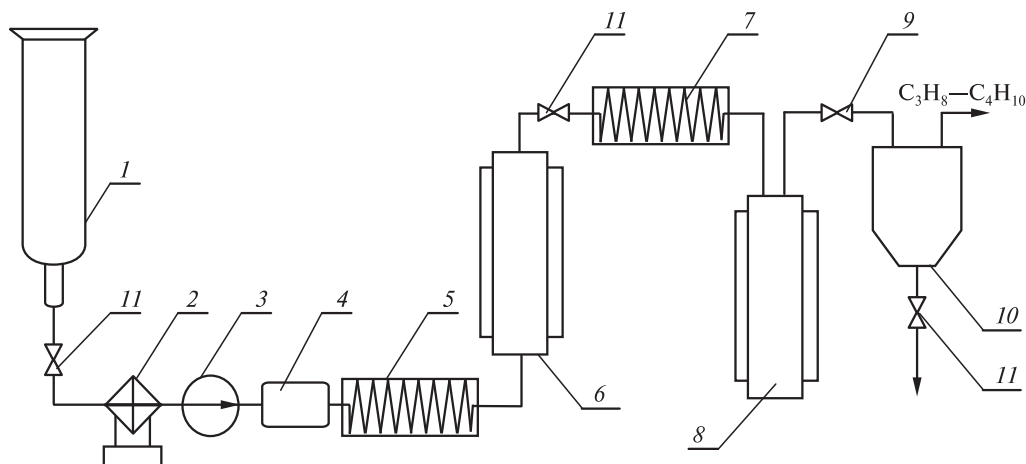
Таблица 1

**Протокол количественного химического анализа состава щебня из карбонатных пород фракции 20–40 мм**

№	Содержание на абсолютно сухую навеску, %							Органические примеси
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п.п.п.*	н.о.**	
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	37,68	10,99	Менее эталона

\* п.п.п. — потери при прокаливании; н.о. — нерастворимый осадок.

**Увеличение функциональности карбонатного щебня  
посредством сверхкритической флюидной импрегнации битуминозными соединениями**



**Рис. 4.** Схема комплексной экспериментальной установки пропитки щебня фракцией нефтяных остатков:

1 — баллон с пропан-бутановой смесью; 2 — холодильный агрегат; 3 — насос; 4 — ресивер; 5, 7 — теплообменники; 6 — экстрактор; 7 — теплообменник; 8 — обогреваемый сосуд импрегнации (пропитки); 9 — регулятор давления; 10 — обогреваемый сепаратор; 11 — вентили

температуры  $\pm 0,02$  °С. Значения показателя преломления определены в соответствии с ГОСТ 3516-74 [21] на рефрактометре ИРФ-22 [22].

Исследования теплоемкости тяжелой нефти и продуктов ее переработки проведены на автоматизированной экспериментальной установке, созданной на базе сканирующего калориметра ИТС-400 [23]. Описание установки и методика измерения подробно изложены в [24, 25].

Экспериментальная установка, сочетающая в себе возможности последовательного осуществления экстракционного и импрегнационного процессов, представлена на рис. 4.

Установка включает в себя в качестве основных элементов системы создания и поддержания давления, а также регулирования и поддержания температуры. Система создания давления состоит из баллона с пропан-бутановой смесью 1 объемом 40 л; холодильного агрегата 2 фирмы «Thermo Electronic Corporation» (марки NeslabRTE7), охлаждающего рабочие камеры насоса; плунжерного градиентного насоса 3 фирмы «Thar Technology» для подачи газа с постоянным объемным расходом в диапазоне от 0,1 до 10 мл/мин и регулятора давления 9 фирмы «GoReg» марки BP66-1A11CJ0151. В начальный момент времени пропан-бутановая смесь охлаждается и конденсируется с помощью холодильного агрегата и выталкивается плунжером насоса в систему. Благодаря наличию ресивера 4 достигается равномерная без пульсаций подача пропан-бутановой смеси в систему. С помощью теплообменника 5 формируются температурные условия осуществления экстракционного процесса, реализуемого в сосуде высокого давления 6 объемом 170 мл, куда предварительно загружен нефтяной остаток. В процессе экстракционной деасфальтизации этого остатка на дне экстрактора накапливается асфальт. Жидкий раствор деасфальтизата в пропан-бутановой смеси, выводимый из верхней части экстрактора, проходит через теплообменник предварительного нагрева 7, обеспечивающий переход раствора в сверхкритическое флюидное состояние. Далее по пути следования уже СКФ раствора находится импрегнационный сосуд

8 с системой интенсивного нагрева в области расположения пропитываемой матрицы (щебень).

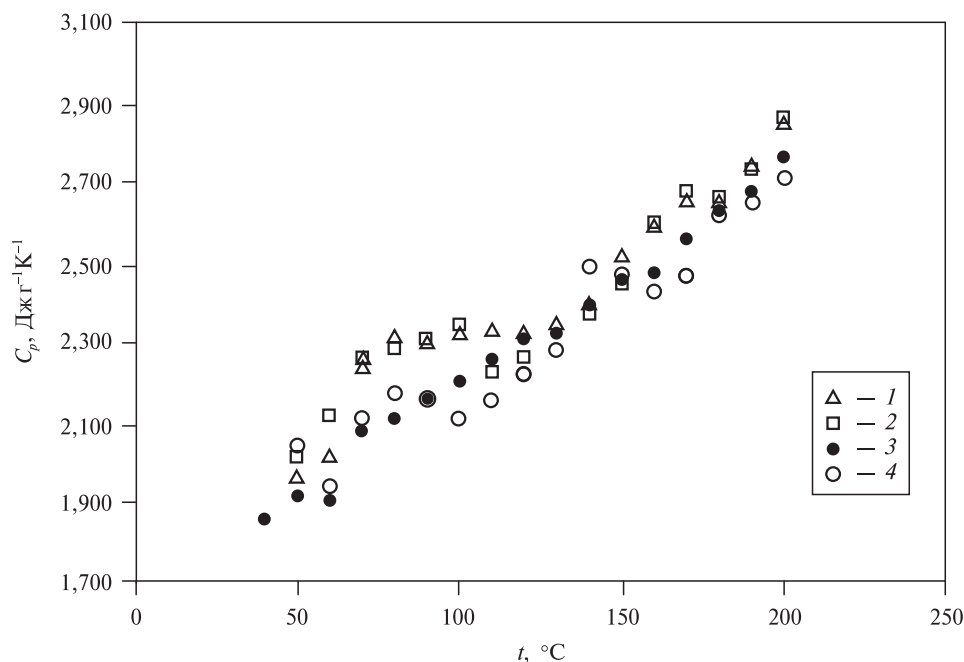
Выбор параметров осуществления процессов экстракции и импрегнации выполнен на основе анализа диаграмм фазового равновесия для пропан-бутановой смеси, представлений о характере изменения растворимости углеводородов при изменении фазового состояния растворителя от жидкого до сверхкритического флюидного и с учетом кроссоверного поведения изотерм растворимости в сверхкритической флюидной области состояния. В частности, в качестве параметров осуществления экстракционного ( $P_I$ ,  $T_I$ ) и импрегнационного ( $P_{II}$ ,  $T_{II}$ ) процессов были приняты значения, представленные в таблице 2.

Таким образом, пропитка щебня осуществляется при сверхкритических параметрах пропан-бутанового раствора деасфальтизата в динамическом режиме, т.е. процесс является непрерывным. Осаждение, обусловленное снижением растворяющей способности пропан-бутановой смеси, реализуется не благодаря резкому одномоментному сбросу давления, как это имеет место в статическом режиме, а вследствие достаточно резкого увеличения температуры в области расположения щебня в импрегнационной камере. При этом напомним, что таковое имеет место лишь при условии, что давление в процессе импрегнации является меньшим значения давления во второй, или верхней, кроссоверной точке на диаграмме растворимости пропиточного раствора в пропан-бутановой смеси, находящейся в сверхкритическом флюидном состоянии.

Спектральный анализ составов деасфальтизата и асфальта проведен на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства «Shimadzu» (Япония) полуколичественным методом. Условия измерений: трубка — Rh-анод (мощность 50 Вт); напряжение — 50 кВ, 15 кВ; установка тока — автоматич.; атмосфера — воздух; измеряемый диаметр — 10 мм; время измерения — 100 с; измерения образцов проводились в диапазонах Ti—U (0,00—40,00 кэВ), Na—Sc (0,00—4,40 кэВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов исследования характеристик фазового равновесия пропан-бутановой смеси [9—11] и в том числе из  $P$ — $T$  диаграммы (рис. 1) следует, что для выбранного состава экстрагента-растворителя параметры осуществления процесса жидкостной экстракции должны определяться значениями  $T_I < 386$  К ( $\sim 113$  °С) и  $P > P_{II}$ . Фазовое состояние и приемлемая вязкость нефтяного остатка, а также умеренные энергозатраты на осуществление экстракционного процесса определили выбор температурного диапазона 80—90 °С. К примеру, температуре 85 °С отвечает давление насыщения, приблизительно равное 2,65 МПа. Выбор давления (4,5 и 7,0 МПа), превышающего критическое значение (4,31 МПа) для обсуждаемого состава пропан-бутановой смеси (75—25 %), обусловлен тем фактом, что оба процесса комплексной технологии ввиду конструктивных особенностей установки реализуются при одинаковом давлении, которое по определению должно превышать критическое значение (для СКФ-импрегнационного процесса). В части необходимости выбора значения давления, отвечающего межкроссоверной области ( $P^* < P_I = P_{II} < P^{**}$ ), следует отметить, что в литературе практически отсутствуют какие-либо данные по растворимости веществ и тем более — деасфальтизата в сверхкритическом пропан-бутановом флюиде обсуждаемого состава. Как следствие, можно привести лишь результаты косвенной оценки. В частности, анализ



**Рис. 5.** Теплоемкость нефтепродуктов:  
1 — тяжелая нефть; 2 — битум; 3 — деасфальтизат; 4 — асфальт

некоторых результатов исследования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода [13] приводит к следующим нестрогим выводам:

— значение давления, отвечающего первой, или нижней, кроссоверной точке для изотерм растворимости левуленовой и олеиновой кислот, трипалмитина и *n*-(4-этоксофенил)этанамидом составляет 8–9 МПа, что является близким к значению критического давления диоксида углерода (~7,3 МПа);

— вторая, или верхняя, кроссоверная точка для изотерм растворимости этилпропионата, холестерилбензоата, холестерилацетата, фенантрена, пирена, нафтохинона, антрацена, эйкозана превышает  $P_{кр}$   $CO_2$  в 2,0–2,5 раза.

Если подобные соотношения распространить на сверхкритический пропан-бутановый флюид обсуждаемого состава, то можно прийти к выводу, что выбранные значения давления (4,5 МПа и 7,0 МПа) отвечают им.

Для уточнения температурного режима осуществления процесса пропитки ( $T_{II} > T_{кр}$ ) проведены экспериментальные исследования теплоемкости некоторых нефтепродуктов (рис. 5).

Как видно из рис. 5, характер изменения теплоемкости  $C_p$  отдельных нефтепродуктов имеет некоторые особенности, отмеченные ранее в работах [26, 27]. В частности, можно выделить несколько областей полуаномального изменения: области температур 50–160 °C для нефти и битума; 50–100 °C и 130–160 °C для асфальта; 50–70 °C и 120–135 °C для деасфальтизата.

Природа возможных структурных фазовых переходов в нефтепродуктах не является предметом настоящего исследования, но их наличие с большой вероятностью может явиться причиной значимого изменения растворимости, к примеру, деасфальтизата в сверхкритическом флюидном растворителе, что может непредвиденным образом изменить характер протекания импрегнационного процесса.



Таблица 2

Параметры осуществления комплексного процесса

№ режима	$P_I$ , Мпа	$T_I$ , °С	$P_{II}$ , Мпа	$T_{II}$ , °С	Массовое соотношение «экстрагент : нефт. остаток»	Выход деасфальтизата, %
1	4,5	85	4,5	85	2 : 1	66
2	4,5	85	4,5	138	1,5 : 1	54
3	7	85	7	138	2 : 1	65,4
4	7	85	7	138	1,5 : 1	52
5	7	85	7	138	1 : 1	42

Как следствие, представление о температуре осуществления СКФ-импрегнационного процесса  $T_{II} > T_{кр}$  формализовано в виде диапазона «135 °С и выше» вне области предполагаемых фазовых изменений. Параметры режимов осуществления комплексного процесса на обеих стадиях приведены в таблице 2.

Исследованность процесса деасфальтизации тяжелых нефтяных фракций [28], в том числе и с использованием сверхкритических флюидных экстрагентов [29, 30], а также наличие его многочисленных промышленных реализаций (ROSE, DEMEX, LEDA, SOLVAHL) [31] делают изучение экстракционного этапа настоящего исследования в значительной степени формальным. Он служит лишь для получения возможности охарактеризовать продукт, который в дальнейшем используется для импрегнации.

На рис. 6 представлены результаты анализа состава образцов деасфальтизата и асфальта, отвечающих режиму № 1 (таблица 2), полученные с использованием энергодисперсионного флуоресцентного рентгеновского спектрометра.

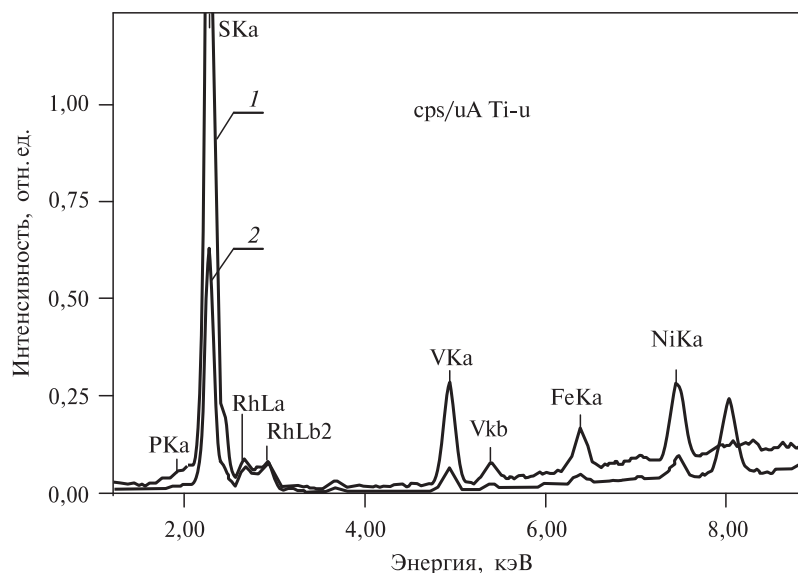


Рис. 6. Рентгеновские спектры, отвечающие режиму № 1 (табл. 2) проведения экстракционного процесса:

1 — асфальта; 2 — деасфальтизата

**Увеличение функциональности карбонатного щебня  
посредством сверхкритической флюидной импрегнации битуминозными соединениями**

Этому режиму осуществления экстракционного процесса отвечает максимальный выход деасфальтизата. Известно [17], что с увеличением выхода деасфальтизата в его составе повышается содержание смол, серы и металлов. Тем не менее, из рис. 6 следует, что сера и металлы предпочтительно концентрируются в асфальте.

Влияние условий осуществления СКФ-импрегнации на качество пропитки щебня деасфальтизатом можно наблюдать на фотографиях, приведенных на рис. 7 (см. цв.вкладку).

Равномерная деасфальтизатная оболочка, образующаяся на поверхности камня после осуществления процесса пропитки (рис. 7б, 7в, 7г), обладает хорошими гидрофобными и адгезионными к дорожному асфальту свойствами. Последнее имеет силу и применительно к материалу асфальтового покрытия, традиционно накладываемого на поверхность щебеночного слоя при формировании дорожного покрытия в целом. Водопоглощение такого образца щебня составляет 0,24 %.

Однако в процессе постройки дороги и первых лет эксплуатации щебень интенсивно дробится, в результате чего оголяется его внутренняя часть. В случае пропитки с использованием традиционного подхода эта часть, как правило, оказывается необработанной, что приводит к быстрому увеличению водопоглощения материала и ухудшению его физико-механических свойств. Одним из путей решения данной проблемы является сквозная и равномерная пропитка щебня.

Пропитка щебня жидким раствором деасфальтизата в пропан-бутановой смеси (режим № 1 в таблице 2) обеспечивает преимущественно периферийную, так называемую «корочковую» пропитку (рис. 7в). В случае же перевода пропан-бутановой смеси в сверхкритическое флюидное состояние (режимы № 2—5 в таблице 2) пропитка щебня деасфальтизатом оказывается равномерной и «сквозной» (рис. 7д).

В таблице 3 приведены физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня, оцененные в рамках методики ГОСТа [18].

Показатели водопоглощения определены после дробления исходного и пропитанных образцов щебня. Как мы видим, показатель водопоглощения образца, подвергнутого жидкостной пропитке (режим № 1 в таблице 2), не отличается от показателя, полученного для исходного образца щебня, что объясняется отсут-

Таблица 3

**Физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня**

№ режима	Фракция, мм	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Водопоглощение, %	Показатели дробимости, %/марка	
						В сухом состоянии	В водонасыщенном состоянии
Исходн. образец 1	20—40	2,7	2,36	12,6	3,6	16,4/600	17,1/600
	20—40	—	—	—	3,6	—	—
2	20—40	—	—	—	0,95	—	—
4	20—40	2,69	2,29	14,9	0,54	16,4/600	16,9/600

ствием пропитки внутренней части этого образца. В случае же пропитки щебня раствором деасфальтизата в пропан-бутановой смеси, находящейся в сверхкритическом флюидном состоянии (режимы № 2 и № 4 в таблице 2), водопоглощение образцов уменьшается в несколько раз.

В целях определения и некоторых иных качественных показателей процесса пропитки были исследованы структуры исходного и обработанного (режим № 4 в таблице 2) образцов щебня, для чего были приготовлены соответствующие шлифы (рис. 8, цв.вкладка).

**Описание шлифа исходного образца щебня:** известняки органогенно-детритовые, с комковатыми образованиями. Облик основной массы создают крупные (до 3 мм) ракушки, разбросанные по площади шлифа. Между ними располагаются комковатые образования размерами 0,04—0,2 мм и более мелкие остатки фауны. Вся эта масса сцементирована тонко-мелкозернистым кальцитом. Реакция ализарина положительная. Размеры зерен кальцита доходят до 0,15 мм. Пустоты составляют около 3—5 % от общей массы, а их размеры достигают 0,15 мм. Очертания пустот изометричные и угловатые. Пустоты частично заполнены зернами гипса.

**Описание шлифа образца щебня, подвергнутого обработке:** известняки органогенно-детритовые, комковатые. До 30 % площади шлифа занимают крупные (1,0—1,5 см) створки ракушек. Остальная площадь шлифа состоит из комковатых глинисто-карбонатных образований. Эти образования связаны тонко-мелкозернистым слабоглинистым кальцитом. Размеры комковатых образований изменяются в диапазоне от 0,05 мм до 0,24 мм. Пористость составляет около 3 %. Пустоты имеют округлую и угловатую формы. Их размеры изменяются в диапазоне от 0,1 мм до 0,2 мм. Стенки пустот покрыты пленкой из нефтепродуктов, реже пустоты ими заполнены. Порода имеет слабо коричневатую окраску общей массы. До 30 % комковатых образований пропитаны или имеют кайму из нефтепродуктов. Площадь породы, представленная кристаллическим кальцитом, осталась без изменений. Проникновение нефтепродуктов наблюдается в ослабленных зонах породы. Ближе к обработанной поверхности увеличение количества пропитанных комочков достигает 50 %. На УФЛ отмечается слабое свечение обработанных зон.

Предложенная технология обладает патентной новизной [32].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена работоспособная технология улучшения эксплуатационных характеристик дешевого известнякового щебня путем эффективной пропитки его недорогим нефтяным сырьем.

Достигнута равномерная по всему объему пропитка образцов щебня. По характеру проникновения нефтепродуктов в образцы щебня обработке в большей степени подвергнуты криптозернистые участки породы с примесью глинистого вещества, задействованы зоны развитой пористости и ослабленные участки породы.

В результате использования предложенной технологии водопоглощение подвергнутых обработке образцов щебня понижено до 0,54 %.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО Казанский государственный технологический университет при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки



*a*



*б*



*в*



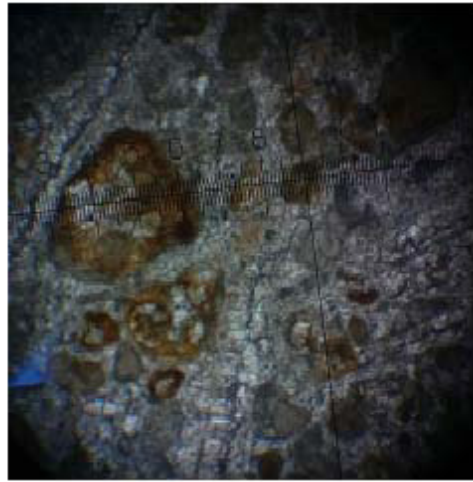
*г*

**Рис. 7.** Фотографии образцов щебня:

*a* — исходный образец; *б* — внешний вид образца щебня после пропитки; *в* — срез образца после пропитки в режиме № 1 (табл. 2); *г* — срез образца после пропитки в режиме № 4 (табл. 2)



*a*



*б*

**Рис. 8.** Фотографии срезов образцов щебня:  
*a* — исходного; *б* — обработанного

России. Соглашение № 14.574.21.0085. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0085.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сханова С.Э., Медрес Е.Е. Российское предпринимательство. 2007. № 10 С. 203. <http://www.creativ-economy.ru/articles/12247/>
2. Мешковский А.В. Российское предпринимательство. 2006. № 12. С. 155. <http://www.creativeconomy.ru/articles/8162/>
3. Соловьева М.В. Материалы конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований — 2013».
4. Патент РФ 2200717 (2001).
5. Патент РФ 2461522 (2011).
6. Соловьева М.В., Хозин В.Г., Фомин А.Ю. Известия КАСУ. 2013. № 2. С. 263.
7. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. 328 с.
8. 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. Диоксид углерода. Свойства, улавливание (получение), применение. М.: Галлея-принт, 2013. 903 с.
9. Kay W.V. J. of Chemical and Engineering Data. 1970. Vol. 15. No. 1. P. 44.
10. Beranek P., Wichterle I. Fluid Phase Equilibria. 1981. Vol. 6. P. 279.
11. Juntarachat N., Bello S., Privat R., Jaubert J.-N. J. of Chemical and Engineering Data. 2013. No. 58. P. 671.
12. ГОСТ 20448-90.
13. Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. Казань: Отечество, 2014. 264 с.
14. Mukhopadhyay M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press, 2000. 339 p.
15. ГОСТ 8267-93.
16. Патент РФ 2371468 (2009).
17. Султанов Ф.М., Хайрутдинов И.Р. Нефтепереработка и нефтехимия: Сб. научн. трудов ИПНХПАНРБ. Уфа: Изд-во ИПНХПАНРБ, 2001. № 33. С. 51.
18. ГОСТ 8269.0-97.
19. ГОСТ 18995.1-73.
20. ГОСТ 22524-77.
21. ГОСТ 18995.2-73.
22. ГОСТ 3516-74.
23. Измеритель теплоемкости ИТ-с-400: эксплуатационная документация. Актюбинский завод «Эталон». Актюбинск, 1987. 48 с.
24. Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Шамсетдинов Ф.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Газизов Р.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 3. С. 45.
25. Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Scshamsetdinov F.N., Abdulagatov I.M. In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production. New York: Nova Science Publisher, Inc., 2012. Chapter 3. P. 99.
26. Guzel B., Akgerman A. J. of Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 18. No. 3. P. 247.
27. Cansell F., Petitot J.-P. Fluides Supercritiques et materiaux. AIPFS, Publ. Nancy, 1995. 372 p.
28. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
29. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. М.: Наука, 1974. 111 с.
30. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981. 165 с.
31. Гумеров Ф.М., Аляев В.А., Михайлова С.Н., Панфилович В.К., Ле Нейндр Б. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 3.
32. Заявка на изобретение № 2014118199/03 от 5.05.2014.

**IMPROVEMENT OF FUNCTIONALITY OF CARBONATE MACADAM  
VIA SUPERCRITICAL FLUID IMPREGNATION WITH BITUMINOUS  
COMPOUNDS**

**<sup>1</sup>F.M. Gumerov, <sup>2</sup>M.I. Farakhov, <sup>1,2</sup>V.F. Khayrutdinov, <sup>1</sup>R.F. Gabitov,  
<sup>1</sup>Z.I. Zaripov, <sup>1</sup>I.Sh. Khabriyev, <sup>1</sup>T.R. Akhmetzyanov**

*<sup>1</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education  
«Kazan National Research Technological University», Kazan, Russia*

*<sup>2</sup>Limited Liability Company Engineering-Promotional Center «Inzhekhim», Kazan, Russia*

A comprehensive process for deasphaltizing of heavy oil residue and subsequent treatment (impregnation using a solvent in supercritical fluid state) of a carbonate macadam by bituminous compounds (deasphaltizate) is developed. The purpose is to improve its functionality of the material and, above all, to reduce its water absorption capacity. The process parameters are specified based on the newly obtained data on thermal capacity of heavy oil residue and deasphaltizate. The results of the process experimental realization and characteristics of impregnated macadam, including the water absorption capacity decreased from 3.6 to 0.54 %, are presented.

**Key words:** propane-butane mixture, supercritical fluid state, deasphaltizate, solubility, carbonate macadam, impregnation.

---

---