

---

УДК 66.061.3

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И СМОЛО- АСФАЛЬТНОВЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ВЫСОКООБВОДНЕННЫХ НЕФТИНЫХ ШЛАМОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

©2018 г. **В.Ф. Хайрутдинов, А.Р. Габитова\*, Ф.М. Гумеров,  
Р.Ф. Габитов, А.И. Курдюков**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

\*agabitova@inbox.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018 г.

Исследована возможность выделения нефтепродуктов из нефтяных шламов с использованием процессов жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции. Исходный нефтешлам содержит (здесь и далее — в мас. %) 30 воды, 5,9 механических примесей и 5,7 асфальтенов. Экстракция смесью пропана и бутана в соотношении 3 : 1 (мас. %) при 85–120 °C и давлениях 10 и 15 МПа позволяет получить нефтепродукты с существенно пониженными вязкостью и содержанием серы и воды. Ключевые слова: нефтяной шлам, пропан, бутан, сверхкритическое флюидное состояние, сверхкритическая флюидная экстракция.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Нефтяная промышленность является одним из крупных источников загрязнения окружающей среды, что вызывает необходимость принятия мер по повышению экологичности предприятий отрасли. Особую обеспокоенность вызывает состояние нефтешламовых амбаров. Сложности в создании технологий утилизации нефтяных шламов, извлечения из них товарной нефти, очистки твердого остатка от нефтепродуктов обусловлены наличием в их составе различных химических соединений. Высокая вязкость, повышенное содержание механических примесей и, самое главное, высокая агрегативная устойчивость шламовых эмульсий обусловлены, в основном, повышенным содержанием таких компонентов, как асфальтены, смолы, парафины [1].

Из сказанного следует, что переработка нефтяных шламов является сложным и трудоемким процессом. Среди применяемых в настоящее время технологий нет безотходных и экономически рентабельных.

Предлагаемая нами технология переработки нефтяных шламов, основанная на процессе сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности. В работах [2–3] достигнуты хорошие результаты по выделению углеводородов из безводных нефтяных шламов и нефтеносных песков с использованием СКФЭ.

Исследуемые шламы представляют собой коллоидные системы, имеющие в своем составе смешанные нафтено-ареновые функционально замещенные чаще

всего плоские молекулярные образования, соединенные молекулярными алкильными мостиками, содержащими также алkenовые фрагменты, эфирные и сложноэфирные структурные элементы. Размеры молекул нефтяных асфальтенов достигают 10–50 Å, включая алкильные цепи длиной до 20 Å. Смолисто-асфальтевые «пачечные» структуры в сырых нефтях имеют размеры того же порядка (до 40–50 Å) и включают по 4–6 молекулярных слоев, по краям которых располагаются преимущественно короткие насыщенные группы C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>. В составе смеси присутствуют также линейные и разветвленные молекулы C<sub>20+</sub> [4–6]. Физический подход позволяет объяснить разрывку асфальтенных мицелл на более мелкие коллоидные частицы за счет разрыва донорно-акцепторных связей [1–3, 7–11].

Пропан, бутан и их смеси являются предпочтительными растворителями в нефтяной промышленности, в частности при деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка. Сырье для их получения служат в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. Еще одно немаловажное преимущество этих газов — относительно низкие значения критических параметров, особенно давления. Высокая растворимость нефтепродуктов в пропан-бутановой смеси — главный фактор, определяющий эффективность экстракционного процесса.

Цель данной работы — экспериментальное исследование выделения углеводородов из обводненных нефтяных шламов методом СКФЭ с использованием пропан-бутановой смеси в качестве экстрагента.

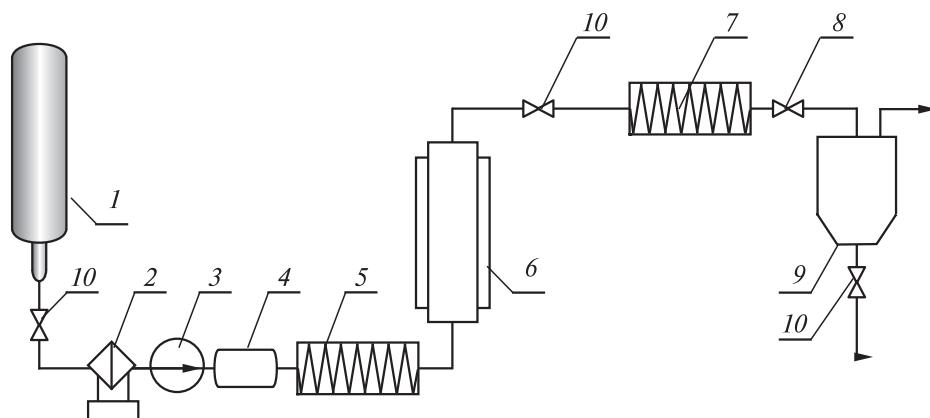
## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Материалы и методы.** Объект исследования — нефтяной шлам, имеющий кинематическую вязкость 3010,1 мм<sup>2</sup>/с и содержащий, в числе прочего (в мас. %), 5,7 асфальтенов, до 30 воды и до 5,9 механических примесей.

В качестве экстрагента использована пропан-бутановая смесь, содержащая (в мас. %) 75 пропана ( $T_{kp} = 369,82$  К,  $P_{kp} = 4,247$  МПа [2]) и 25 бутана ( $T_{kp} = 425$  К,  $P_{kp} = 3,797$  МПа [2]). Согласно [2], для смеси  $T_{kp} = 386$  К,  $P_{kp} = 4,31$  МПа.

В экспериментах использовали установку, позволяющую проводить экстракцию пропан-бутановым экстрагентом в жидком и сверхкритическом флюидном (СКФ) состояниях. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Установка включает в себя системы создания и поддержания давления и регулирования температуры. Система создания давления состоит из баллона с пропан-бутановой смесью (1) объемом 40 л, холодильного агрегата (2) фирмы Thermo Electronic Corporation (марки «Neslab RTE 7»), охлаждающего рабочие камеры насоса, плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3) для подачи газа с постоянным объемным расходом в диапазоне от 0,1 до 10 мл/мин и регулятора давления фирмы Go-Reg марки BP66-1A11CJ0151. В начальный момент времени пропан-бутановая смесь находящаяся в рабочей камере насоса, охлаждается и конденсируется с помощью холодильного агрегата, а затем выталкивается плунжером насоса в систему. Благодаря тому, что в насосе установлены две камеры, плунжеры которых работают в противофазе, и наличию ресивера (4), установленного перед входом в систему, достигается равномерная подача пропан-бутановой смеси. После ресивера смесь по трубкам через теплообменник (5) поступает в экстрактор (6), куда предварительно загружен нефтяной остаток.



**Рис. 1.** Принципиальная схема экстракционной установки:

1 — баллон с пропан-бутановой смесью; 2 — холодильный агрегат; 3 — насос; 4 — ресивер; 5 — теплообменник; 6 — экстрактор; 7 — теплообменник; 8 — клапан-регулятор; 9 — обогреваемый сепаратор; 10 — вентиль

Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 1 л. В процессе экстракционной деасфальтизации на дне экстрактора накапливается асфальт и вода. Выводимый из экстрактора (верхняя часть) раствор деасфальтизата в пропан-бутановой смеси, пройдя через теплообменник (7), подается в сепаратор (9), где в результате декомпрессии, резко снижающей растворяющую способность экстрагента, происходит осаждение нефтепродуктов. Температуры в экстракторе и сепараторе поддерживаются с помощью электронагревательных рубашек с возможностями ступенчатого регулирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

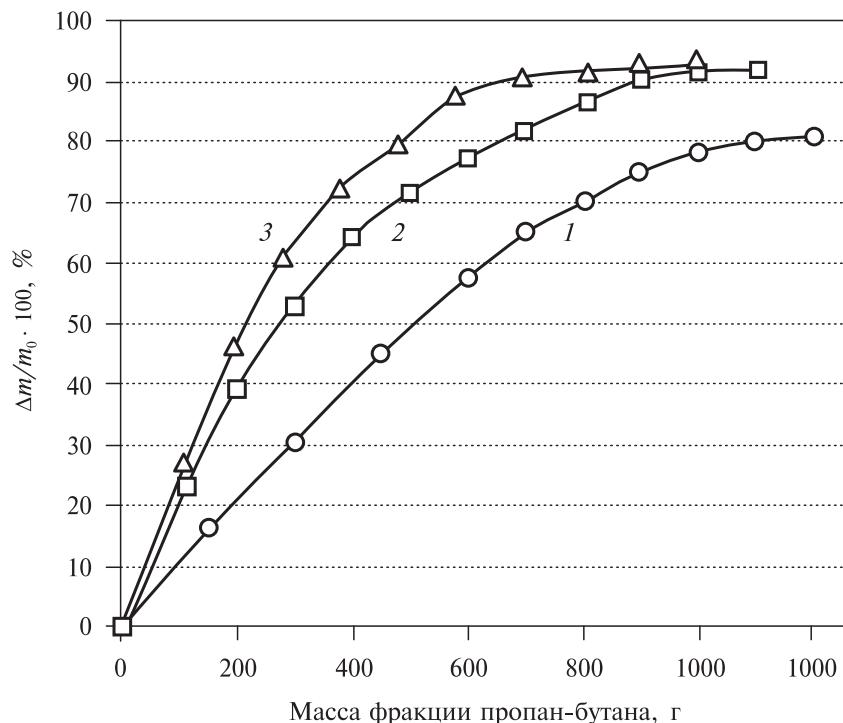
В результате СКФЭ нефтяной шлам разделяется на 3 фракции: экстракт (легкие углеводороды без асфальтенов), воду и тяжелый остаток (асфальтены и механические примеси). Параметры процесса и материальный баланс продуктов экстракции после обработки (в мас. % от общей массы исходного сырья) представлены в табл. 1.

Кинетика экстракции нефтепродуктов из нефтешлама при различных условиях представлена на рис. 2. Как видно из графика, при использовании пропан-бутанового экстрагента в СКФ-состоянии (120 °C, 10 и 15 МПа), выходы легких углеводородов выше, чем при использовании экстрагента в жидком состоянии (85 °C, 10 МПа). Это можно объяснить большей интенсивностью контакта фаз в

*Таблица 1*

**Параметры процесса сверхкритической флюидной экстракции**

№	Давление, МПа	Температура, °C	Выход экстракта, мас. %	Выход воды, мас. %	Тяжелый остаток, мас. %
1	10	85	49,0	30	21,0
2	10	120	55,9	30	14,1
3	15	120	56,8	30	13,2



**Рис. 2.** Зависимость массовой доли (в %, без учета воды) нефтяного шлама, перешедшего в экстракт, от количества прошедшего через него экстрагента:  
1 — 85 °C, 10 МПа; 2 — 120 °C, 10 МПа; 3 — 120 °C, 15 МПа

случае системы «нефтяная эмульсия — СКФ-растворитель». В случае экстрагента в СКФ-состоянии имеет место обработка шлама по всему объему образца; соответственно и массоотдача из твердых матриц существенно выше, чем при обработке жидким экстрагентом, имеющей «корочковый» характер. Этот факт определяет более высокую эффективность СКФЭ по сравнению с жидкостной экстракцией. С другой стороны, плотность СК-флюида, определяющая его растворяющую способность, при повышении давления в реально используемых диапазонах может лишь приблизиться к плотности жидкого экстрагента.

Выход нефтепродуктов без учета воды и механических примесей доходит до 90—93 мас. %. Оставшаяся часть нефтепродуктов представляет собой асфальтены и тяжелые смолы, которые накапливаются на дне экстрактора вместе с механическими примесями и водой. Во всех пробах воды содержание углеводородов не превышает 6,87 мг/дм<sup>3</sup>.

В табл. 2 представлены свойства нефтепродукта, полученного в ходе СКФЭ при 120 °C и 10 МПа.

Углеводороды в тяжелом остатке представлены асфальтенами и тяжелыми смолами. При этом кубовый остаток содержит 55 % механических примесей, 42,6 % асфальтенов и 2,4 % смол.

Полученные результаты показывают, что массовое содержание серы в экстракте при использовании метода СКФЭ снижается примерно в два раза, а асфальтенов — в пять раз по сравнению с исходным шламом. Кинематическая вязкость снижается почти в 10 раз. Важным результатом является снижение содержания

Таблица 2

**Характеристики нефтепродукта, полученного в процессе сверхкритической флюидной экстракции при 120 °C и 10 МПа**

№	Определяемые показатели	Значение	Методы испытания
1	Содержание воды, мас. %	2,35	ГОСТ 2477-65
2	Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	877,50	ГОСТ 3900-85
3	Содержание серы, мас. %	2,498	ГОСТ Р 51947-02
4	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	374,10	ГОСТ Р 33-00
5	Содержание мех. примесей, мас. %	0,0073	ГОСТ 6370-83
6	Содержание, мас. %: асфальтенов смол	1,25 25,00	ГОСТ 11851-85

воды до 2,35 мас. %. Незначительное содержание воды в нефтепродукте обусловлено, прежде всего, параметрами фазового равновесия тройной системы «нефть—вода—экстрагент» [2, 3]. Этот показатель можно снизить еще в большей степени, подобрав оптимальные условия и варьируя состав растворителя, что и является целью дальнейших исследований авторского коллектива.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00478) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по госзаданию 13.5112.2017/8.9.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З., Зиннатуллин Р.Р. Нефтегазовое дело. 2008. № 1. С. 1.
2. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11. Is. 7. P. 1103.
3. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Farakhov M.I., Mukhutdinov A.V., Gumerov F.M., Yarullin R.S. Petrol. Science and Technology. 2016. Vol. 34. No. 4. P. 372.
4. Groenin H., Mullins O.C. Energy & Fuels. 2000. Vol. 14. No. 3. P. 677.
5. Pan S., Zuo J.Y., Wang K., Chen Y., Mullins O.C. Fuel. 2016. Vol. 180. P. 384.
6. Коржев Ю.В., Орлов С.А. Изв. Томского политехнического ун-та. Инженеринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 12. С. 62.
7. Султанов Ф.М., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г., Кузнецов В.Ю., Кузнецов Д.В. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2008. № 6. С. 25.
8. Хайрудинов И.Р., Доломатов М.Ю., Унгер Ф.Г. Донорно-акцепторные комплексы и растворимость асфальтенов. Уфа: БашНИИ НП, 1985. 10 с.
9. Доломатов М.Ю., Телин А.Г. Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Физико-химические основы направленного набора растворителей асфальто-смолистых отложений. Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2011. 69 с.
10. Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Сайфуллин Н.Р. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 1999. № 4. С. 28.
11. Рогочев М.К., Доломатов М.Ю. Башкирский химический журнал. 2002. Т. 9. № 1. С. 16.

**SUPERCritical FLUID EXTRACTION OF PETROLEUM PRODUCTS  
AND TAR-ASPHALTENE MIXTURES FROM HIGH-WATERCUT  
OIL SLUDGES**

**V. F. Khayruttinov, A. R. Gabitova, F. M. Gumerov, R. F. Gabitov,  
A. I. Kurdyukov**

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

The possibility of extracting petroleum products from oil sludges using liquid and supercritical fluid extraction is studied. The initial content of water and solid residues in the sludge sample was 30 and 5.9 wt. %, respectively. If the 3 : 1 (by weight) propane-butane mixture is used as extragent at 85–120 °C and 10–15 MPa, the petroleum product with substantially reduced viscosity and sulfur and water content can be obtained.

**Key words:** oil sludge, propane, butane, supercritical fluid state, supercritical fluid extraction.

---