

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

*На правах рукописи*



**Фан Куанг Мань**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ И  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВУХСТАДИЙНОГО  
ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО СТОКА  
С РАБОЧИМИ СРЕДАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДНОМ  
СОСТОЯНИИ**

2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Гумеров Фарид Мухамедович

Казань 2024

## Оглавление

Список принятых сокращений и условных обозначений .....	5
Введение .....	6
Глава 1 Проблема утилизации промышленных водных стоков.....	12
1.1 Существующие методы очистки промышленных водных стоков в химической промышленности .....	12
1.2 Существующие методы решения проблемы очистки водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим», содержащего молибден .....	17
1.3 Термодинамика процессов с участием рабочих сред в СКФ состоянии и результаты, имеющие место, в рамках проведенных в мире исследований применительно к утилизации молибденсодержащего водного стока.....	22
1.4 Процесс взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом в рамках настоящей работы .....	24
1.5 Выводы по первой главе.....	25
Глава 2 Катализ при осуществлении процесса окисления промышленного водного стока в СКФ условиях.....	26
2.1 Катализ при осуществлении химических реакций.....	26
2.2 Каталитическое исполнение процесса окисления в СКФ условиях (КСКВО процесс) по результатам исследований в мире (обзор) .....	29
2.3 Природа катализаторов применительно к проблеме очистки молибденсодержащего водного стока .....	42
2.4 Выводы по второй главе.....	46
Глава 3 Термодинамические основы очистки промышленных водных стоков и молибденсодержащего в том числе, с использованием рабочих сред в СКФ состоянии .....	47
3.1 Типы фазовых равновесий бинарных систем вообще и преимущественно к молибденсодержащему водному стоку, в частности.....	47
3.2 Растворимость компонентов молибденсодержащего водного стока в сверхкритическом CO <sub>2</sub> , пропан - бутане и H <sub>2</sub> O по литературным данным.....	55

3.3	Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса.....	60
3.4	Фазовое поведение бинарных систем, включающих основные компоненты молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим» и потенциальный экстрагент, используемый в сверхкритическом флюидном состоянии .....	64
3.5	Выводы по третьей главе.....	70
Глава 4 Экспериментальная база для исследования теплофизически свойств рабочих сред каталитического процесса окисления водного стока в СКФ условиях .....		71
4.1	Вещества и материалы, использованные в экспериментах .....	71
4.2	Экспериментальная установка по исследованию фазового равновесия.....	71
4.3	Экспериментальная установка для исследования растворимости веществ в СКФ средах .....	76
4.4	Экспериментальная установка для исследования теплоемкости веществ и их смесей.....	78
4.5	Выводы по четвертой главе .....	79
Глава 5 Результаты опытных данных по теплофизическим свойствам .....		81
5.1	Фазовые равновесия бинарных систем.....	81
5.2	Растворимость и «псевдорстворимость» ацетона в CO <sub>2</sub> .....	85
5.3	Изобарная теплоемкость метифенилкарбинола.....	90
5.4	Выводы по пятой главе.....	95
Глава 6 Экспериментальная установка по исследованию каталитического сверхкритического водного окисления.....		97
6.1	Методика эксперимента .....	97
6.2	Выводы по шестой главе .....	106
Глава 7 Результаты по исследованию СКВО и КСКВО .....		107
7.1	Сырье и материалы .....	107
7.2	Результаты исследований.....	113
7.3	Выводы по седьмой главе .....	130

Приложение ..... 147

**Список принятых сокращений и условных обозначений**

АФ - ацетофенон;

БДХ – метод Баррета - Джойнера – Халенды;

КИК – коэффициент избытка кислорода;

КСКВО – каталитическое сверхкритическое водное окисление;

М - молярная масса;

МФК – метилфенилкарбинол;

ПАО – Публичное акционерное общество;

ПГ - пропиленгликоль;

ПКХМ - парокompрессионная холодильная машина;

ПО/СМ - совместное производство пропиленоксида и стирола;

РФ - Российская Федерация;

СБКФ – субкритический флюид;

СКВО – сверхкритическое водное окисление;

СКЖ - сверхкритическая жидкость;

СКФ - сверхкритический флюид;

ТБФ – трибутилфосфат;

ХПК – химическое потребление кислорода.

## Введение

Актуальность темы исследования.

Ключевой причиной ограниченного использования высоко перспективного сверхкритического флюидного экстракционного процесса в широком спектре технологий, включая связанных с очисткой промышленных водных стоков, как правило, является отсутствие термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в обозначенных процессах. Как бы это не казалось странным, но по факту термодинамические свойства для самого предпочтительного типа фазового поведения (I-II) бинарных систем «растворяемое-экстрагент», крайне важного для того самого сверхкритического флюидного экстракционного процесса, вообще отсутствуют. Как следствие, их исследование представляется важным и актуальным.

Проблема очистки промышленных водных стоков в мире, включая и РФ, достаточно остра, а ее решение актуально и в настоящем. Такова ситуация и применительно к развивающемуся Вьетнаму. Общий объем сточных вод, сбрасываемых на ее территории из промышленных зон, достигает ~ 3 млн м<sup>3</sup> в сутки, из которых около 60 % сбрасывается непосредственно в каналы, пруды и озера, не проходя процесса очистки. При этом технологии очистки промышленных водных стоков нередко и даже часто отстают по эффективности от уже зарекомендовавших себя современных подходов. Используемые методы очистки включают: биологический метод, применяемый для удаления аммиачных веществ из сточных вод предприятий, занятых переработкой кофе и производящих лапшу быстрого приготовления, пиво и молоко; химический метод, используемый для очистки сточных вод на заводах гальванических покрытий и производства типографских красок; и механический метод, применяемый на целлюлозно бумажных предприятиях. Тогда как, к примеру, такие современные подходы, как выше отмеченная сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция и окисление нечистот водного стока в СКФ условиях (СКВО), зарекомендовавшие себя как наилучшие из существующих применительно к

задаче выделения и уничтожения, и в частности, особо вредных токсичных соединений, содержащихся, в том числе и в почве, во Вьетнаме до сих пор не рассматривались.

Объект исследования: Учитывая, что промышленные водные стоки нередко высоко нагружены и, в том числе ценными химическими соединениями и металлами, то общепринятый вариант технологии утилизации как правило предполагает двухстадийность и сочетает в себе этапы выделения и последующей очистки стока до требований пригодности воды для технических нужд. Именно этот вариант, применительно к задаче утилизации молибденсодержащего водного стока, образующегося на стадии эпексидирования пропилена в производстве стирола ПАО «Нижекамскнефтехим» и явился объектом настоящего исследования. Высокая эффективность СКФ экстракционного процесса для систем I - II типов фазового поведения при полном отсутствии представлений об интенсифицирующих процесс факторах существенно повышает значимость термодинамической части результатов исследования.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке грантов РФФИ №18-29-06041 и РНФ №22-19-00117.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование термодинамических свойств систем, участвующих на этапе экстракционного извлечения ценных компонентов стока, и технологических закономерностей гетерогенного каталитического окисления органических соединений стока, осуществляемого в СКФ условиях.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Экспериментальное исследование фазового равновесия термодинамических систем: «CO<sub>2</sub> - бензиловый спирт», «C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - бензиловый спирт», «CO<sub>2</sub> - ацетофенон», «CO<sub>2</sub> - ацетон».

2. Создание оригинальной экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в СКФ средах с измерительной ячейкой/ экстрактором проточного типа (динамический метод).

3. Экспериментальное исследование растворимости модельной компоненты стока (ацетон) в диоксиде углерода в СКФ условиях бинарной системы.

4. Экспериментальное исследование «псевдорастворимости» ацетофенона, метилфенилкарбинола (МФК, 1- фенилэтанол) и ацетона в диоксиде углерода в СКФ условиях бинарных систем.

5. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне изменения температур и давлений.

6. Модернизация экспериментальной установки СКВО для приобретения возможности осуществления на ней гетерогенной каталитической реакции окисления, осуществляемой в СКФ условиях (КСКВО).

7. Экспериментальное исследование технологических закономерностей гетерогенного процесса каталитического окисления органических компонентов водного стока, осуществляемого в суб - (СБКФ) и СКФ условиях.

Степень разработанности проблемы: Степень научной разработанности проблемы. Примеры изучения каталитических реакций окисления, осуществляемых в СКФ условиях применительно к промышленным водным стокам, буквально единичны, а с участием молибденсодержащего водного стока отсутствуют вообще. Предполагаемый к участию в обсуждаемой реакции катализатор в качестве такового никогда не был использован. Некоторые термодинамические свойства систем экстракционного этапа процесса утилизации промышленного водного стока, как результат настоящей работы, обладают абсолютной новизной.

Научная новизна полученных результатов диссертационной работы состоит в следующем:

1. Получены новые экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО<sub>2</sub> - ацетофенон» и «СО<sub>2</sub> - ацетон».

2. Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО<sub>2</sub> - бензиловый спирт» и «С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> - бензиловый спирт» получены впервые. Установлено изменение типа фазового поведения с V на I - II при замене диоксида

углерода на пропан, выступающих в качестве легколетучей компоненты указанных бинарных систем.

3. Экспериментальное исследование растворимости ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния за пределами бинодали на изолинии с критическим значением концентрации компонентов бинарной системы проведено впервые.

4. Впервые получены экспериментальные данные по «псевдорастворимости» ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния за пределами бинодали.

5. Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости метилфенилкарбинола (1 - фенилэтанол) в широком диапазоне температур и давлений.

6. Экспериментальные данные по влиянию гетерогенных катализаторов различной физико - химической природы на окисляемость органических соединений молибденсодержащего промышленного водного стока в СБКФ и СКФ условиях реализации процесса получены впервые.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эмпирические данные о термодинамических свойствах систем прикладных технологий, в которых химические реакции протекают в сверхкритических флюидных условиях, связанных с очисткой сточных вод, входят в единую базу данных теплофизических свойств веществ и материалов. Вышеуказанные данные в сочетании с результатами технологического процесса необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования перспективной технологии очистки промышленных водных стоков.

Результаты исследования внедрены в базы данных завода ОАО «Татнефтехиминвест - холдинг».

Личный вклад автора состоит в разработке и создании оригинальной экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в СБКФ и СКФ условиях, модернизации экспериментального СКВО стенда путем добавления каталитического блока, обусловившей появление возможности для

осуществления КСКВО процесса, а также в непосредственном проведении экспериментальных исследований и анализе полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования фазового равновесия бинарных систем: «CO<sub>2</sub> - бензиловый спирт», «C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - бензиловый спирт», «CO<sub>2</sub> - ацетофенон», «CO<sub>2</sub> - ацетон».

2. Конструкция экспериментальной установки, предназначенной для исследования растворимости веществ в СБКФ и СКФ условиях.

3. Результаты экспериментального исследования растворимости и «псевдорастворимости» ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния за пределами бинодали.

4. Результаты экспериментального исследования изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне изменения температур и давлений.

5. Результаты окисления молибденсодержащего промышленного водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим», осуществленного в СБКФ и СКФ условиях в СКВО и КСКВО вариантах осуществления процесса.

Достоверность и обоснованность результатов работы: подтверждается использованием общепринятых методов исследования равновесных свойств и осуществления химических реакций, проведением контрольных измерений, для которых имеются надежные экспериментальные данные, а также использованием современной аттестованной измерительной аппаратуры и расчетом погрешностей результатов измерений.

Апробация работы.

Отдельные разделы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XXIV Всероссийская конференция молодых учёных - химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 20 - 22 апреля 2021 г.); IX Российская студенческая научно - техническая конференция: «Вакуумная техника и технология», 12 - 15 апреля 2021 г., г. Казань; XI научно - практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальный основы, технологии, инновации», 21 - 25 июня 2021 г., г.

Новосибирск; XIII Всероссийская школа - конференция молодых ученых им. В.В. Лунина «Сверхкритических флюидные технологии в решении экологических проблем», 27 - 30 июня 2022 г., г. Архангельск.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них: 2 научные статьи в журналах перечня ВАК Минобрнауки России; 1 зарубежная публикация, входящая в Scopus; 1 отечественная публикация, входящая в Scopus, а также труды в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций.

Соответствие паспорту специальности 2.4.6 «Теоретическая и прикладная теплотехника» в части пункта 1 - «Теплофизические свойства чистых веществ и их смесей, включая флюидонасыщенные горные породы, в широкой области параметров состояния; связи между строением веществ и их феноменологическими свойствами; методы расчета термодинамических и переносных свойств в различных агрегатных состояниях», и в части пункта 3 - «Процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси».

Методология и методы исследования: Используются методы экспериментального исследования термодинамических и теплофизических свойств веществ и математического описания полученных результатов.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации изложен на 147 страницах. Содержит 54 рисунка и 19 таблиц. Список использованных источников включает 139 наименований.

Автор диссертационной работы считает своим приятным долгом поблагодарить профессора З.И. Зарипова и доцента С.В. Мазанова за участие в обсуждении результатов исследования и ценные советы.

## Глава 1 Проблема утилизации промышленных водных стоков

### 1.1 Существующие методы очистки промышленных водных стоков в химической промышленности

Вода является важным ресурсом для поддержания жизни всех видов, а для промышленности вода является незаменимым производственным инструментом, позволяющим создавать продукты для удовлетворения всех потребностей человека. И также отсюда параллельно развитию промышленности идут и промышленные сточные воды, приводящие ко многим ненужным последствиям для окружающей среды и напрямую влияющие на жизнь человека.

Сегодня мы сталкиваемся со многими серьезными проблемами, связанными с загрязнением окружающей среды, отходами, выбросами и промышленными сточными водами, которые, если их не решить должным образом, будут иметь опасные последствия для окружающей среды и здоровья человека, нанося ущерб промышленным достижениям, а также экономике и обществу.

Сточные воды - это тип сточных вод, образующихся после тяжелого промышленного производства, такого как производство чугуна и стали, производства электроники и т.д. Промышленная сточная вода имеет химический состав, который не является фиксированным, в зависимости от различных видов промышленного производства предприятий, но большинство промышленных сточных вод будут иметь ионы тяжелых металлов, такие как  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , твердые вещества (органические, неорганические, растворимые или нерастворимые), фосфор, азот, жирные кислоты, хлор, жир и т.д.

Промышленные сточные воды делятся на две основные группы: Грязные промышленные сточные воды: сточные воды, образующиеся в результате производственной деятельности, такой как очистка машин, оборудования или жизнедеятельности рабочих на заводе. Чистые промышленные сточные воды – это сточные воды, образующиеся в процессе охлаждения оборудования, охлаждения на станциях охлаждения, конденсации пара.

Когда заводы не имеют хорошей системы очистки сточных вод, больше всего страдает источник воды. С подземными водами, помимо взвешенных наносов на поверхностных водах, на дно рек будут откладываться тяжелые отходы, после процесса разложения часть этого вещества будет потребляться организмами, а часть всасываться в русло реки. Если вода попадет в водоток (подземные воды) через почву, то она изменит свойства этой воды с плохой направленностью (за счет веществ, содержащих много органических веществ, тяжелых металлов и др.). Что касается поверхностных вод, существует множество различных причин, которые могут вызвать дисбаланс между количеством отходов, сбрасываемых в водную среду, таких как бытовые отходы или органические вещества, и их потреблением организмами. Потребление такого количества отходов приведет к тому, что органические вещества, взвешенные вещества и т.д. не будут полностью разлагаться, поэтому они все равно останутся в воде в небольшом объеме, что приведет к тому, что вода постепенно потеряет свою чистоту.

Промышленные сточные воды оказывают прямое воздействие на существ, обитающих в водоемах. Есть много водных видов, которым приходится длительное время поглощать токсины в воде, что вызывает изменения в организме многих водных видов, в том числе вызывающие в некоторых случаях генетические мутации.

Промышленные сточные воды не только воздействуют на водные источники и водные организмы, но и оказывают серьезное воздействие на земные и воздушные ресурсы. Загрязненная вода несет много неорганических и органических веществ, которые просачиваются в почву, вызывая серьезное загрязнение почвы. Токсичные органические и неорганические соединения в сточных водах через водный цикл следуют за водяным паром в воздух, вызывая увеличение плотности пыли в воздухе. Мало того, эти пары также являются питательной средой для микроорганизмов и других вредных промышленных газов.

Когда загрязняются поверхностные и подземные воды, загрязняются земля и воздух, откуда страдает человечество. Люди, проживающие в районах, на которые непосредственно воздействуют промышленные сточные воды, будут подвержены раковым заболеваниям, генетическим мутациям, бактериальным инфекциям, заболеваниям легких и т.д.

Кроме того, промышленные сточные воды имеют другие последствия, которые могут не иметь прямого воздействия или представлять потенциальную опасность, если промышленные сточные воды не очищаются должным образом.

Промышленные зоны все больше расширяются, чтобы служить развитию прогресса. Но развитие должно сопровождаться устойчивостью и защитой окружающей среды, а также обеспечением здоровья людей. Поэтому каждая фабрика, каждое предприятие, каждая компания, прежде чем запустить свою фабрику в эксплуатацию, должны найти план создания хорошей модели очистки сточных вод.

Каждый тип сточных вод должен иметь разные методы очистки в зависимости от концентрации, соотношения и природы загрязняющих химикатов, присутствующих в сточных водах. Современные популярные решения по очистке промышленных сточных вод следующие:

I. Химический метод: Химический раствор часто используется в процессе, который требует удаление примесей и вредных химикатов, которые присутствуют в большинстве промышленных сточных водах, потому что он имеет преимущество в том, что он эффективен, прост в использовании, эксплуатации и управлении, но имеет очевидные недостатки, такие как высокая стоимость и возможность образования вторичных загрязнителей во время очистки.

Этот метод часто используется для очистки сточных вод на заводах по цинкованию, хромированию, на заводах по окраске текстиля, на заводах по производству печатных красок и особенно для очистки промышленных сточных вод при производстве аммония. Кроме того, сточные воды, содержащие много примесей с высоким содержанием кислот, также утилизируются химическими методами. Есть 2 варианта утилизации:

1. Редокс: токсичные химические вещества, присутствующие в сточных водах, такие как хлор, хлорат кальция, бихромат калия, кислород воздуха, озон, гипохлорит кальция будут подвергаться окислительно - восстановительным реакциям, а затем превращаться в другие менее токсичные вещества;

2. Нейтрализация: использование нейтрализующих агентов, таких как щелочи, кислоты или кислотные фильтрующие материалы, для нейтрализации и уменьшения воздействия на окружающую среду перед сбросом сточных вод в окружающую среду.

II. Биологический метод (микробиологическая очистка промышленных сточных вод): Биологические методы используют микроорганизмы для уменьшения содержания вредных органических соединений в сточных водах. Этот метод подходит для очистки промышленных сточных вод от аммония, используемых для очистки промышленных сточных вод заводов по переработке кофе, производства лапши быстрого приготовления, производства молока и пива.

Токсичные органические химические вещества в сточных водах представляют собой коллоидные формы, растворы и суспензии, которые являются источниками пищи для микроорганизмов, поэтому этот метод особенно эффективен для этих источников сточных вод.

III. Механический метод: типы методов, используемых для удаления химикатов большого размера с высокой плотностью, в совокупности называются механическими методами. Технологии очистки сточных вод с применением этого механического метода имеют много типов и широко применяются в различных отраслях промышленного производства, таких как производство бумаги, лакокрасочных покрытий, цинкования, хромирования и т.д. Используемые технологии:

1. Для отделения и удаления взвешенных веществ в промышленных сточных водах используют отстойники.

2. Чтобы отфильтровать из сточных вод твердые, нерастворимые и крупные примеси используют сетку или сетку - фильтр.

3. Для отделения жира, масла и т.д. используют жиροотделитель и резервуар для сбора масла или отхода.

IV. Физико - химический метод: очистка сточных вод физико - химическими методами - это применение физических и химических процессов, которые удаляют вредные химические вещества из сточных вод. Для химикатов, вредных для окружающей среды, которые нельзя удалить из промышленных сточных вод с помощью отстойника, часто применяют физические и химические процессы для их обработки. Применяемые технологии:

1. Технология коагуляции и флокуляции: часто используется для очистки сточных вод на фабриках, производящих печатную краску, крашение тканей и т.д., потому что эта технология позволяет хорошо удалять взвешенные окислы и цвета. Эта технология также обычно используется для фильтрации сточных вод, загрязненных жиром или содержащих тяжелые металлы.

2. Технология жидкофазной экстракции: обычно используется для промышленных сточных вод, содержащих ионы металлов, органические кислоты, фенолы. Стоимость использования этой технологии довольно высока, поэтому обычно ее применяют только в тех случаях, когда процент загрязнения достигает (3 – 4) г/л.

V. Электрохимический метод:

В этом методе используются две формы энергии, химическая и электрическая, для тщательного удаления экологически вредных химикатов, присутствующих в промышленных сточных водах. Хотя этот метод очень эффективен, для его применения требуется много технических знаний и навыков. Электрохимические методы имеют широко применяемые технологии:

1. Технология электрохимического клея: часто используется для очистки промышленных сточных вод, образующихся при производстве бумаги, крашения текстиля, на фабриках по производству печатных красок, потому что эта технология легко удаляет органические отходы окраски, которые трудно разлагать.

2. Технология электрохимического окисления: используется для окисления токсичных органических соединений до воды и  $\text{CO}_2$ . Эта технология также часто используется вместе с анодом ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ).

## **1.2 Существующие методы решения проблемы очистки водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим», содержащего молибден**

Молибден в природе не встречается в свободной форме, но присутствует во многих различных минералах, а также в тканях растений и животных. Важно помнить, что этот металл в определенных количествах необходим для нормальной работы организма. Недостаток молибдена в организме может привести к умственной отсталости, проблемам с чувствительностью, деформациям головного мозга и пространственной дезориентации. Кроме того, было показано, что дефицит молибдена увеличивает риск образования камней в почках, снижает иммунитет, вызывает отеки и даже ухудшает состав крови. Избыток этого металла так же опасен, как и дефицит молибдена в организме, что также имеет неблагоприятные последствия. Помимо пигментации кожи, раздражения слизистых оболочек, нарушений работы почек и пищеварительного тракта, поражения легочной ткани, избыток молибдена также может вызывать эти негативные последствия. Потребление чрезмерно обогащенной молибденом воды является одной из основных причин избытка молибдена в организме. Из-за этого, когда уровень металла превышает нормативный, молибден необходимо удалять из воды при очистке.

В нефтехимической промышленности молибден и его соединения в основном используются в качестве катализаторов в процессах органического синтеза и сероочистки сырой нефти. Использование молибдена означает, что он попадает в сточные воды со сточными водами нефтехимической промышленности и находится там в виде отработанного катализатора с промывным раствором и продуктом реакции. Применение процессов очистки сточных вод с ионами металлов на нефтехимических предприятиях приводит к

образованию шламов (например, при сжигании растительных отходов, эпоксицировании пропилена гидроксидом этилбензола в присутствии молибдена). Сам молибден безвозвратно теряется в окружающей среде, загрязняя подземные и поверхностные воды, протекающие под хранилищами шлама нефтеперерабатывающих заводов.

В настоящее время исследуются способы извлечения, выщелачивания и осаждения из растворяющих его жидкостей для извлечения молибдена из шламовых отходов, уже образующихся на узлах нефтехимического производства. Эти методы очень эффективны, но их использование создает дополнительную нагрузку на окружающую среду, поскольку требует много дополнительных ресурсов, мощностей и пространства. В результате по-прежнему важно предотвратить попадание молибдена в осадок после очистки сточных вод, а также обеспечить его изоляцию и использование. В этой связи важное значение имеет разработка малозатратной, экологически чистой технологии очистки сточных вод от молибдена с последующим возвратом в ресурсный цикл и регенерацией сорбента.

Известен метод выделения молибдена из реакционной смеси после обработки олефинов водными растворами щелочных реагентов с целью их эпоксицирования органическими пероксидами [1]. К недостаткам процесса можно отнести значительные потери целевых продуктов, хорошо растворимых в воде, а также загрязнение воды, вызванное присутствием в водной фазе молибдена, что затрудняет регенерацию катализатора.

В работе [2] рассматривается метод выделения молибдена из щелочных отходов. Используя серные отходы производства окиси этилена, в этом процессе образуются нерастворимые сульфиды молибдена, которые затем могут быть преобразованы в металлический молибден. Однако нестабильный состав сернистых стоков препятствует применению этого метода в промышленности.

В работе [3] описан метод выделения молибденового катализатора из побочных продуктов каталитического эпоксицирования с использованием нерастворимого в воде третичного амина. Обработка водным раствором едкого

натра используется для удаления молибденового катализатора из реакционной смеси эпокси́дирования. Кислота (соляная, серная, фосфорная, муравьиная и т.п.) используется для восстановления отработанного щелочного потока до  $\text{pH} = 2$  или ниже. Слой соляной кислоты, содержащий растворенные молибден и натрий, промывают органическим растворителем с последующей экстракцией третичным амином (5 % раствор в этилбензоле) перед обработкой органического слоя после разделения фаз. Концентрация молибдена снижается во время экстракции и изменяется от начальной концентрации более 1000 ppm до 20 ppm или менее. Затем экстракт еще раз экстрагируют щелочным реагентом. Для обновления экстрагента используют 15 % водный раствор едкого натра, который затем используют повторно. В виде молибдена извлекается (97 – 99) % первичной массы. Недостатками этого метода являются многостадийность и использование импортного, токсичного и дорогого экстрагента.

Способ по [4] извлечения молибденсодержащих катализаторов эпокси́дирования олефинов органическими гидропероксидами включает водно-спиртовую смесь, содержащую спирт в количестве (0,01 – 50,0) % масс и обработку кубового продукта. Для определения концентрации молибдена используют калориметрический метод. Молибден (90 – 95) % экстрагируют смесью воды и спирта. Типы спиртов, используемых в этом процессе, включают одонатриевые, многоатомные спирты или их комбинации. Выпарить образовавшийся водно-спиртовой слой. Остаточный материал представляет собой темно-коричневую вязкую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях, содержащую (3,85 – 5,9) % масс молибдена. Диапазон температур для процесса экстракции составляет (0 – 80) °C, а время экстракции составляет от 4 мин до 1 часа. Эти различные факторы усложняют технологию.

Удаление молибденового катализатора из кубового остатка после эпокси́дирования олефинов с использованием органических гидропероксидов является еще одним хорошо известным методом. В этом методе органические кислоты экстрагируют водным раствором с концентрацией (0,01 – 2,0) % масс [5]. Некоторые органические гидропероксиды с концентрацией (3 – 100) % масс могут

быть использованы для извлечения основного элемента катализатора эпоксицирования металла с переменной валентностью из кубовых продуктов. Молибденовый продукт и экстрагент присутствуют в остатке перегонки в объемном соотношении от 10:1 до 1:20. Процесс экстракции происходит при температуре (10 – 80) °С при длительности 4 мин – 1 час. Полученный водный экстракт выпаривают, оставляя после себя темно коричневую вязкую жидкость, содержащую 5,5 % масс молибдена, растворимую в органических растворителях. Концентрацию молибдена измеряют калориметрическим методом. Из извлеченного молибденсодержащего продукта металлсодержащее соединение может быть выделено или использовано в качестве катализатора. К сожалению, при всех вышеупомянутых условиях экстракции можно успешно удалить только 93 % молибденсодержащего продукта. Большое объемное отношение остатка перегонки к экстрагенту, необходимость регулирования температуры и продолжительность процедуры экстракции делают метод извлечения катализатора более сложным.

Молибденовый катализатор также может быть выделен из продуктов каталитического эпоксицирования после извлечения из эпоксицирата целевого эпоксицидного соединения и сайдообразующего спирта (эквивалент гидропероксида) [6]. Молибден выделяют в виде твердого осадка, содержащего этот элемент. Кубовый продукт, проходящий водно - жидкостную экстракцию, содержит молибден и высокомолекулярные химические соединения. Катализатор расходуется, а водный слой заполняется водорастворимыми органическими молекулами. Водную фазу нагревают после отделения и затем объединяют с сероводородом или солью сульфида, которая растворима в воде (сульфид натрия, магния, калия, кальция или аммония). Рекомендуемым ингредиентом является сульфид натрия, который можно добавлять непосредственно в смесь или растворять в воде. В альтернативном варианте комбинация может быть непосредственно совмещена с сероводородом. Молибден может осаждаться до трех часов при температурах реакции (50 – 125) °С при молярном отношении 10:1 ( $H_2S$  или  $Na_2S$  к  $Mo$ ). Твердый осадок молибдена отделяют с помощью процедур

центрифугирования или фильтрации. Молибден осаждается в количестве 31,72 % при нагревании до 50 °С в течение 1 час при атмосферном давлении, 72,07 % при нагревании до 100 °С в течение 1 час в вакууме и 52,76 % при нагревании до 25 °С в течение 16 час в вакууме. Недостатками этого метода являются длительный процесс осаждения молибдена и низкий уровень извлечения.

Несмотря на то, что было проведено несколько научных исследований по проблеме извлечения молибдена, предложенные решения не были учтены в технологической базе для промышленного внедрения. Производство щелочных отходов в настоящее время проходит процесс термической нейтрализации в печах. При сжигании отходов возникают прямые потери, связанные с повышенными коэффициентами расхода сырья, отсутствием рециркуляции катализатора, необходимостью поддержания постоянной температуры сгорания из-за добавления топлива в печь и косвенные потери, связанные с загрязнением. После термической обработки отходов в атмосферу выбрасываются дымовые газы, содержащие побочные продукты как полного, так и неполного сгорания углеводородов, возгонного молибдена и других химических веществ.

В ПАО «Нижекамскнефтехим» применен метод гидропероксидного эпоксицирования пропилена. Молибден, растворимый в реакционной массе, действует как эпоксидный катализатор. Создание катализатора лежит в основе реакции молибдена с гидроксидом этилбензола в присутствии этилового спирта. Во время эпоксидной реакции каталитический комплекс разрушается и удаляется вместе с побочными продуктами реакции. Молибден в основном содержится в тяжелой фракции эпоксидата, которая после эпоксицирования разделяется на «легкую» и «тяжелую» фракции. Для уравнивания кислот, удаления продуктов окисления и отработанного молибдена, нейтрализации кислот тяжелую фракцию промывают обратным раствором едкого натра. К полученным отработанным щелочным отходам, также известным как щелочные отходы, применяется термическая нейтрализация. Побочные продукты эпоксидной смолы, смолы, остатки растворов едкого натра, молибден в количестве (0,1 – 0,3) % масс в виде солей и органические комплексы различных составов можно найти в

щелочных отходах. Этот, так называемый, «мусор» - пахучая, непрозрачная эмульсия. Разделить отходы с помощью методов дистилляции и ректификации сложно из-за остатков эмульгатора - раствора едкого натра. Изучение новых методов утилизации этого стока является важной научно - технической задачей, поскольку сжигание отходов приводит к безвозвратным потерям дорогих и ценных продуктов.

### **1.3 Термодинамика процессов с участием рабочих сред в СКФ состоянии и результаты, имеющие место, в рамках проведенных в мире исследований применительно к утилизации молибденсодержащего водного стока**

Вещества при определенных условиях могут существовать в трех состояниях: твердом, жидком или газообразном. Если газ сжимается до достаточно высокого давления, он сжижается. Однако существует такое значение давления, при котором при постепенном повышении температуры жидкость не может вернуться в газообразное состояние, а переходит в особое состояние, называемое сверхкритическим состоянием [7]. Материя в этом состоянии обладает многими свойствами как газа, так и жидкости, что напрямую влияет на растворяющую способность вещества во флюидном состоянии.

Технология сверхкритических флюидов (СКФ) существует уже несколько последних десятилетий в качестве основного инструмента в различных отраслях промышленности, включая те, которые связаны с тонкими химическими веществами и фармацевтическими препаратами. Эволюция технологии СКФ в основном была вызвана экологическими интересами, которые обеспечили пригодность некоторых СКФ для замены опасных промышленных растворителей.

Растут опасения по поводу вредного воздействия традиционных растворителей, используемых на фармацевтических предприятиях, на окружающую среду, включая биосферу. Существует большая вероятность присутствия остатков растворителей в готовой фармацевтической продукции, которые также могут представлять значительную опасность для здоровья.

Традиционные органические растворители не являются ни рентабельными, ни экологически безопасными. Все более строгие экологические нормы, поиск рентабельных альтернатив и требовательные потребности в высокочистых продуктах стимулировали значительные исследования в области зеленых технологий, включая технологии со сверхкритическими флюидами.

Технология сверхкритической жидкости (СКЖ) была внедрена в конце 1980-х начале 1990-х годов [8]. Жидкость называется сверхкритической, если ее давление и температура превышают соответствующие критические значения ( $T_{кр}$  - критическая температура,  $P_{кр}$  - критическое давление). В околокритической близости к критической точке они проявляют свойства как жидкости, так и газа. Значения плотности идентичны значениям плотности жидкостей, а характеристики потока идентичны характеристикам газов. Более того, явление массопереноса является предпочтительным, потому что коэффициент диффузии растворенных веществ выше из-за более низкой вязкости растворенных веществ в СКФ [9].

Самым востребованным в промышленности флюидом является  $CO_2$  из-за его уникальных физико - химических свойств, включая низкую критическую температуру ( $31,05\text{ }^{\circ}C$ ), низкое критическое давление ( $7,38\text{ МПа}$ ), нетоксичный и негорючий характер и дешевизну [10].  $CO_2$  обладает хорошей растворяющей способностью. В технологиях после процесса экстракции нужно просто снизить давление ниже критического для  $CO_2$ , после чего он превращается в газовую фазу и улетучивается. В каждом температурном режиме разное давление будет соответствовать каждому объекту, который нужно извлекать по-разному.

Также привлекают к себе внимание такие флюиды как вода, закись азота, ацетон, аммиак, ксенон, хлорфторэтан, трифторметан и т.д.

Преимуществами метода СКФ по сравнению с традиционными методами являются [11]:

- Отсутствие необходимости в использовании дополнительных растворителей.
- Не загрязнение окружающей среды.

- Высококачественные продукты: к примеру, эфирные масла имеют естественный цвет и запах, без смешивания многих нежелательных компонентов.
- Разделение активных ингредиентов с высоким содержанием целевой компоненты.

#### **1.4 Процесс взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом в рамках настоящей работы**

В работе интенсивный поток энергии в рамках динамического метода исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях представлен диоксидом углерода (растворитель/ экстрагент) под высоким давлением (в диапазоне до ~200 бар). К примеру, подобный поток из водяного пара, попадая на лопатки турбины, способен вращать ее и способствовать выработке электрической энергии. Переноса энергии без его вещественного носителя в рамках задач, подобных обсуждаемой в данной работе, нет. Так вот, этот поток энергии, носителем которого является  $\text{CO}_2$ , взаимодействует с веществом, представленным в частном случае ацетоном, который должен быть перенесен в массовом эквиваленте из экстрактора в сепаратор в рамках реализуемого процесса растворения или сочетающегося с этим процессом экстракционного извлечения того же ацетона к примеру из его водного раствора. Если провести эти процессы, опять-таки, к примеру, при давлении ~2 бар, а не 100, 150 и не 200 бар, то поток диоксида углерода трудно будет назвать высоко энергетическим, так как он при этом давлении будет находиться не в СКФ состоянии, и подтверждением этому будет близкая к нулевой растворимость ацетона в  $\text{CO}_2$ . Это к вопросу касательно интереса к диффузии с ее малым и часто неинтересным промышленности переносом массы. Критерием эффективности процессов растворения ацетона или экстракционного извлечения того же ацетона из его водного раствора, которые в многочисленных вариантах реализованы в промышленности, является та самая термодинамическая характеристика бинарных систем в лице растворимости, которая является

ключевым фактором экономической целесообразности и жизнеспособности обозначенных процессов и, что вполне естественно, участвует как необходимое на этапе моделирования процесса, его оптимизации и масштабирования с лабораторного уровня на промышленный. Как известно, растворимость – это равновесная табулированная характеристика, которая целенаправленно и системно изучается в силу выше отмеченной необходимости. И, наконец, динамический метод ее исследования не должен вводить никого в заблуждение в части ее исследовательской природы, так как именно схема реализации динамического метода является 100 % аналогом схемы реализации СКФ экстракционного процесса, промышленно реализованного в развитых странах бесчисленное количество раз.

### **1.5 Выводы по первой главе**

1. Сточные воды – один из главных и серьезных загрязнителей окружающей среды.

2. Молибден – редкий металл, обычно не существует в природном виде, но часто встречается в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов и других промышленных отходах, вызывая серьезные последствия для окружающей среды и представляющий ценность в промышленности.

3. Существующие методы очистки сточных вод часто не решают полностью проблему стока воды, содержащей молибден.

4. Сверхкритическая флюидная технология является перспективной новой технологией обработки молибденсодержащих потоков, способной извлекать этот драгоценный металл.

## Глава 2 Катализ при осуществлении процесса окисления промышленного водного стока в СКФ условиях

### 2.1 Катализ при осуществлении химических реакций

Катализ – это процесс, который изменяет скорость химической реакции одного или нескольких реагентов благодаря участию добавки, называемой катализатором. В отличие от других реагентов в химической реакции, катализатор не теряется во время реакции. С катализатором выделяется меньше энергии для достижения промежуточного состояния, но общая энергия, выделяемая от реагентов к реагентам, остается постоянной, что может во много раз ускорить химическую реакцию.

В зависимости от состояния компонентов в реакции катализируемые реакции делятся на гомогенный катализ и гетерогенный катализ. Наиболее распространенным гомогенным катализатором является кислотно - щелочной катализ. Существуют также нуклеофильные катализаторы, электрофильные катализаторы, комплексы переходных металлов или их ионов.

Гомогенный катализ – это катализ, при котором катализатор находится в одной фазе с реагентами. Теория гомогенного катализа:

- Катализаторы взаимодействуют с реагентами с образованием нестабильных промежуточных продуктов. Образование промежуточных продуктов является обратимой реакцией, протекающей быстро.

- Промежуточный продукт медленно разлагается, необратимо образуя конечный продукт, который высвобождает катализатор.

- Общая скорость реакции пропорциональна концентрации промежуточного продукта, а не концентрации реагентов.

- Концентрация катализатора в свободном состоянии находится в равновесии с концентрацией промежуточного продукта.

Кислотно – основной катализ. Реакция в растворе, особенно для органических соединений, катализируется многими кислотами и основаниями.

Это реакция с участием воды, спирта и аминов. Кислотные реакции, такие как гидролиз, алкоголизация, аммонизация, реакции с участием карбонильных групп, таких как альдегиды, органические кислоты и их производные.

Гетерогенный катализ – это катализ, при котором катализатор находится в фазе, отличной от реагентов. Гетерогенные катализаторы обычно представляют собой твердые вещества, и реакция происходит на поверхности катализатора. Наиболее распространены гетерогенные каталитические системы, состоящие из твердой и газовой фаз (реагентов и продуктов).

Характерной чертой гетерогенного катализа является то, что реакция протекает во много стадий с двумя характеристиками:

- Процесс происходит в мономолекулярном слое на поверхности катализатора. Эта особенность выражается в том, что в гетерогенном катализе важную роль играют диффузия и адсорбция.

- Катализаторы – это не отдельные молекулы или ионы, а комбинация атомов и ионов.

Ферментативный катализ. В качестве катализаторов (биокатализаторов) используют ферменты. Как правило, это катализаторы белкового происхождения, то есть молекулы, состоящие из аминокислот и имеющие определенную пространственную структуру полипептидной цепи. Каталитический эффект обусловлен процессами брожения. Это процессы, при которых происходит изменение химического состава веществ в результате действия определенных микроорганизмов, например дрожжей, грибков или бактерий. В этих случаях микробные ферменты являются каталитически активными факторами.

Сравнение путей трансформации условных реакций как в присутствии катализатора, так и без, представлена ниже [12]:



На рисунке 2.1 объединены энергетические профили некаталитического (1) и каталитического (2) путей химической реакции. Нижняя кривая с двумя максимумами соответствует механизму реакции в присутствии катализатора, а верхняя кривая – некаталитической стадии процесса.

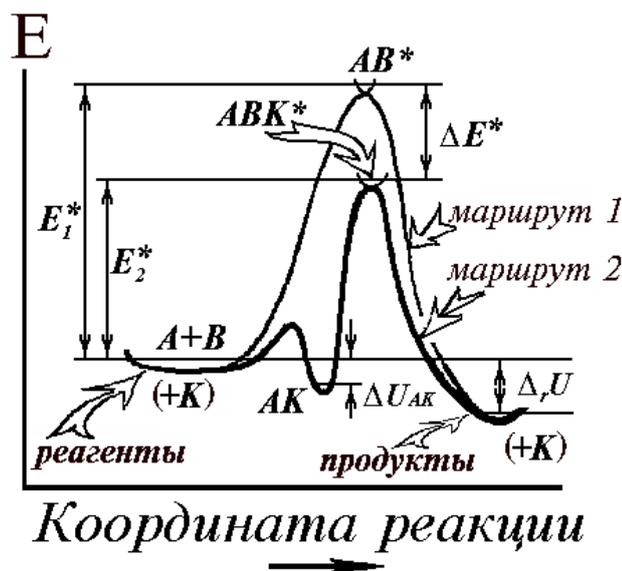


Рисунок 2.1 – Энергетические профили: 1) некаталитического; 2) каталитического маршрутов химической реакции

Катализаторы не влияют на состояния химического равновесия независимо от путей реакции, поскольку начальный и конечный уровни энергии реакционных систем как с катализатором, так и без него остаются неизменными.

Катализаторы изменяют только скорость достижения равновесия. Ускоряющее действие катализатора – это уменьшение энергии активации химической реакции в результате участия катализатора в смещении пути реакции или в результате протекания реакции по цепному механизму при начальной активности катализатора [13]. Катализатор может ускорить только термодинамически допустимые процессы; он не может начать термодинамически невозможные реакции.

## **2.2 Каталитическое исполнение процесса окисления в СКФ условиях (КСКВО процесс) по результатам исследований в мире (обзор)**

Увеличение загрязнений окружающей среды привело к необходимости в инновационных чистых технологиях, способных преобразовывать отходы в неопасные продукты. Неконтролируемый выброс органических отходов и неполная очистка потоков отходов приводят к серьезным экологическим проблемам, которые угрожают водным экосистемам и здоровью человека [14].

Поиск передовых процессов обработки опасных и проблемных органических отходов является одним из важнейших факторов достижения устойчивого развития человеческого общества. Эффективное управление органическими отходами может привести к сокращению выбросов парниковых газов, производству более чистой и возобновляемой энергии, защите экосистем и улучшению показателей здоровья.

Для обращения с органическими отходами применяются многочисленные методы, включая традиционное окисление, биологическую, термическую и физико-химическую обработку, но многие из них не демонстрируют выдающихся результатов к эффективному удалению органических отходов [15].

Использование сверхкритической воды (СКВО) для утилизации органических отходов – еще одна эффективная технология, которая привлекает внимание. Вода в сверхкритическом состоянии обладает такими уникальными свойствами, как низкая диэлектрическая проницаемость, высокая плотность и высокий коэффициент диффузии, которые обеспечивают идеальную среду для реакции кислорода и органических соединений.

СКВО как чистая и новая технология имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями очистки сточных вод, особенно в отношении высококонцентрированных органических загрязнений. Некоторые преимущества этого метода по сравнению с традиционными технологиями, такими как биологические технологии, можно классифицировать по следующим параметрам:

1. Устранение всех органических соединений: процессы СКВО могут уничтожить почти все органические загрязнения, включая стойкие и токсичные материалы, которые производятся в различных отраслях промышленности, в то время как другие технологии могут только ослабить некоторые из них.

2. Экономия затрат и энергии: с некоторыми изменениями в конструкции установки СКВО энергия может быть повторно использована из СКВО (экзотермическая реакция). Очищенная вода из процессов СКВО также намного чище по сравнению с другими технологиями и может использоваться в качестве технологической воды или напрямую возвращаться в окружающую среду.

3. СКВО процессы требуют более низких эксплуатационных затрат по сравнению с обычными методами очистки очень токсичных сточных вод. Процессы СКВО также требуют короткого времени для запуска и остановки, что сводит к минимуму затраты и время простоя.

Катализатор, применяемый для ускорения реакции СКВО, классифицируется как показано на рисунке 2.2

СКВО может использовать катализаторы для улучшения характеристик реакции, например, для обработки биомассы при более умеренных температурах. Было показано, что гетерогенный катализ имеет преимущества по сравнению с гомогенным катализом.

Гетерогенные катализаторы в процессе СКВО.

Для повышения эффективности утилизации органических соединений в процессе СКВО одним из важнейших факторов является поиск эффективных путей для селективного создания и разрыва углерод - углеродных, углерод - гетероатомных и углерод - водородных связей [16]. В процессе СКВО могут быть использованы три основные группы гетерогенных катализаторов, включая оксиды металлов, металлические катализаторы (катализаторы на носителе и без носителя) и гетерогенные катализаторы на основе углерода (например, активированный уголь) [17].

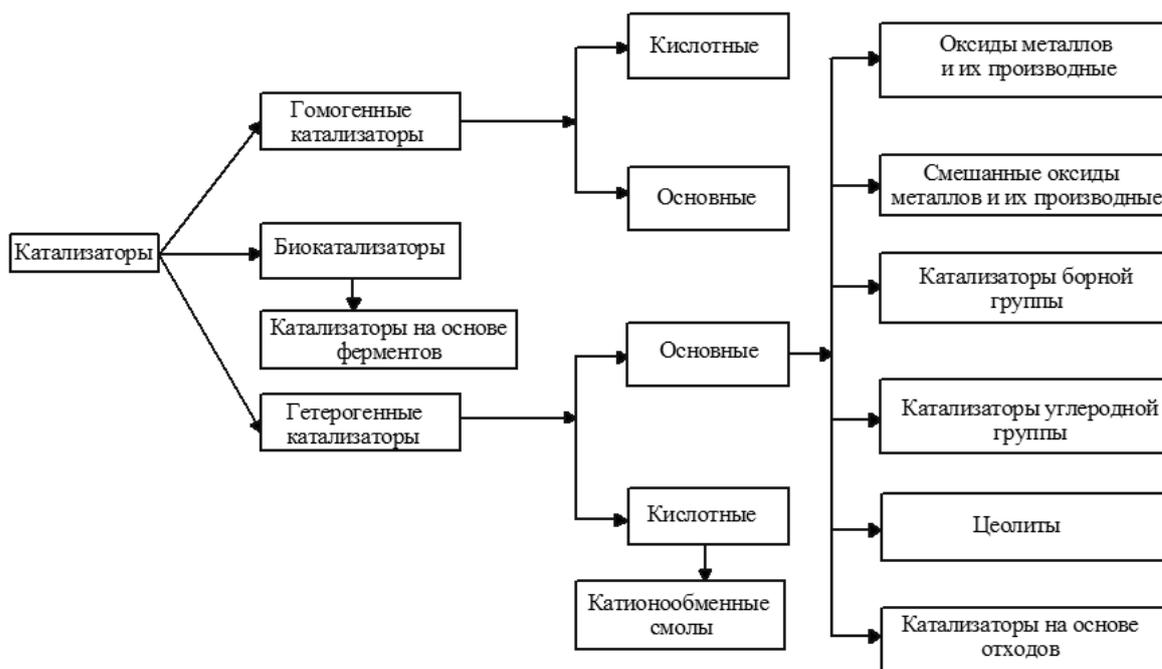


Рисунок 2.2 – Классификация катализаторов, способствующих реакции СКВО

В таблице 2.1 приведены условия реакции недавних работ по СКВО с помощью металлооксидных катализаторов. Как показано, в течение последних десяти лет большинство гетерогенных катализаторов, которые использовались для СКВО, представляли собой катализаторы на основе оксидов металлов.

Из таблицы 2.1 видно, что в последние годы для утилизации загрязняющих веществ в каталитическом сверхкритическом водном окислении (КСКВО) в основном используют оксиды металлов из групп переходных металлов, таких как  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  и  $CeO_2$ . Основная причина использования этих групп оксидов металлов связана с их способностью завершать окислительно - восстановительный цикл, их нетоксичностью и стабильностью в условиях СКВО.

Из таблицы 2.1 видно, что в последние годы для утилизации загрязняющих веществ в каталитическом сверхкритическом водном окислении (КСКВО) в основном используют оксиды металлов из групп переходных металлов, таких как  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  и  $CeO_2$ . Основная причина использования этих групп оксидов металлов связана с их способностью завершать окислительно - восстановительный цикл, их нетоксичностью и стабильностью в условиях СКВО.

Таблица 2.1 – Работы по каталитическому СКВО

Катализатор	Загрязнитель	Концентрация, мг/л	t, °С	P, МПа	Окислитель	Очистка органического углерода, %	Очистка азота, %	ХПК кислорода, %	Длительность, с	Источник
TiO <sub>2</sub> CuO MnO <sub>2</sub>	Ликеро-водочный завод, сточные воды	-	250 - 400	25	-	-	-	50,7 80,9 ~75	1800	[18]
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> /Ti	Уксусная кислота	5,7	450	25	O <sub>2</sub>	96	-	-	7,2	[19]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Ti-Al	p-нитро-фенол	80	380 - 440	26	H <sub>2</sub> O	98	100	-	1 ~ 2	[20]
Ag <sub>2</sub> O CuO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO ZnO	Трибутилфосфат	400	405	30	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,3 74,4 79,4 72 70,2	-	-	4200	[21]
MnO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	Фенол	20	382	24,1	O <sub>2</sub>	70	-	-	5	[22]
CeO <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO <sub>2</sub>	Трибутилфосфат	3550	405	35	O <sub>2</sub>	81,3 75,4 72,5 69,7	-	-	4200	[23]
MnO <sub>2</sub> / CeO <sub>2</sub>	Полукоксосовые сточные воды	-	600	25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	67,18	98,52	600	[24]

Для синтеза гетерогенных катализаторов процесса СКВО могут использоваться различные химические методы. Наиболее распространены пропитка, гидротермальный и синтез при СКВО. Синтез СКВО использует условия СКВО для синтеза оксида металла на месте во время самого процесса.

Метод пропитки используется, когда активные компоненты, например, такие как Pd, должны распределяться по пористой среде, такой как NiO, для повышения каталитической активности конечного нанесенного катализатора.

Методы синтеза и методы определения характеристик недавно разработанных катализаторов для КСКВО обобщены в таблице 2.2. Как показано в таблице 2.2, общие методы характеристики гетерогенных катализаторов применялись для определения фазы катализатора и морфологии/ текстуры. Кроме того, для изучения химической поверхности и степени окисления активного компонента в структуре катализатора использовались специальные методы определения характеристик, что может помочь исследователям разработать более эффективный гетерогенный катализатор.

Катализаторы на основе оксидов металлов использовались в трех основных формах, включая простые оксиды, смешанные оксиды и оксиды на носителе. Простые оксиды включают один элемент из p-блока или один элемент из блока переходного металла с кислородом. Смешанные оксиды состоят как минимум из двух металлических или металлоидных элементов, тесно связанных при синтезе катализатора. Катализаторы на носителе состоят из активной фазы, нанесенной на материал с большой площадью поверхности.

Катализаторы на основе оксидов металлов использовались в трех основных формах, включая простые оксиды, смешанные оксиды и оксиды на носителе. Простые оксиды включают один элемент из p-блока или один элемент из блока переходного металла с кислородом. Смешанные оксиды состоят как минимум из двух металлических или металлоидных элементов, тесно связанных при синтезе катализатора.

Таблица 2.2 – Методы синтеза и методы определения характеристик катализаторов, используемых в процессах КСКВО

Катализатор	Метод синтеза	Источник
Титанат натрия	Гидротермальный	[19]
Ag <sub>2</sub> O, CuO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ZnO	Сверхкритическая вода	[21]
Mn - TiO <sub>2</sub>	Пропитка	[22]
CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гидротермальный	[23]
Церий/ углеродный ксерогель	Пропитка	[25]
CeMnO <sub>x</sub> / TiO <sub>2</sub>	Пропитка	[26]
Pd/NiO	Гидротермальная проточная система с тремя насосами	[27]
Синтез TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CrOOH MnO <sub>2</sub>	Сверхкритическая вода	[28]
TiO <sub>2</sub> и WO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub>	Пропитка	[29]
MnO <sub>2</sub>	Компрессионное формование	[30]
Ce <sub>1-x</sub> Sm <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Сверхкритическая вода	[31]

Катализаторы на носителе состоят из активной фазы, нанесенной на материал с большой площадью поверхности.

Каземи и др. (2015 г.) [18] применили КСКВО для очистки сточных вод спиртовых заводов в трубчатом реакторе периодического действия (условия реакции: диапазон температур (250 – 400) °С, время реакции (30 – 120) мин, при постоянном давлении 25 МПа).

В процессе использовались гетерогенные катализаторы (CuO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) и гомогенные катализаторы (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Результаты показали, что

как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы положительно влияют на снижение ХПК.

Наиболее оптимальное снижение загрязняющих веществ наблюдалось для КСКВО с катализатором 5 % масс  $\text{CuO}$  (80,9 %) при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 120 мин (см. рис. 2.3), а также 98,2 % при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  за 30 мин (см. рис. 2.4) реакции в присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$ .

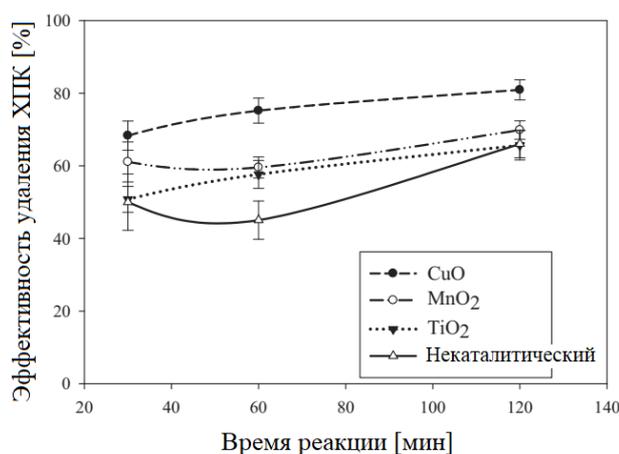


Рисунок 2.3 – Влияние времени реакции на снижение ХПК в каталитических и некаталитических условиях,  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 25\text{ МПа}$ , загрузка катализатора 5 % масс

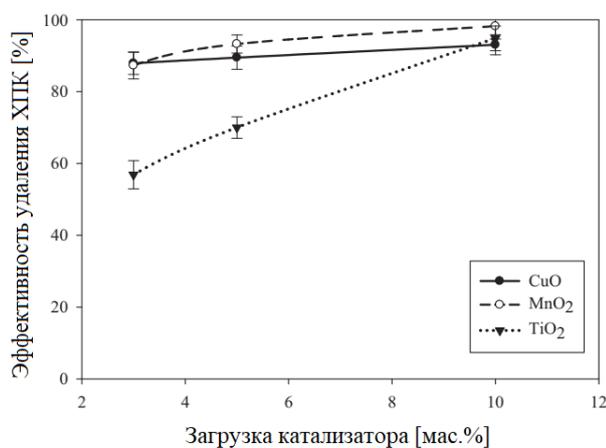


Рисунок 2.4 – Влияние различных загрузок катализатора при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 30\text{ мин}$ ,  $P = 25\text{ МПа}$

Сильва и др. (2017 г.) [22] синтезировали катализатор  $\text{MnO}_2$ , нанесенный на  $\text{TiO}_2$ , и исследовали удаление фенола в реакторе непрерывного действия с насадкой с помощью процесса КСКВО (см. рис. 2.5). Катализатор на носителе был синтезирован с помощью процесса пропитки. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование кристаллических фаз  $\text{Mn/TiO}_2$  и  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  для образцов с низким и высоким содержанием Mn соответственно. Рентгенограммы показали, что пористая фаза анатаза  $\text{TiO}_2$  не изменилась в процессе синтеза, и поэтому наночастицы  $\text{MnO}_2$  могут растекаться по пористой структуре носителя ( $\text{TiO}_2$ ). Отсутствие пиков  $\text{MnO}_2$  на рентгенограммах  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  может быть связано с высокой дисперсией Mn или его включением в пористую структуру поверхности анатаза. Было замечено, что гетерогенная кинетика реакции увеличивалась при увеличении содержания Mn в структуре конечного катализатора, и деградация фенола достигала 70 % (условия реакции: время пребывания в течение 5 с, температура реактора 382 °С,  $\text{MnO}_2$  на катализаторе  $\text{TiO}_2$  при 12 % пропитке Mn в катализаторе).

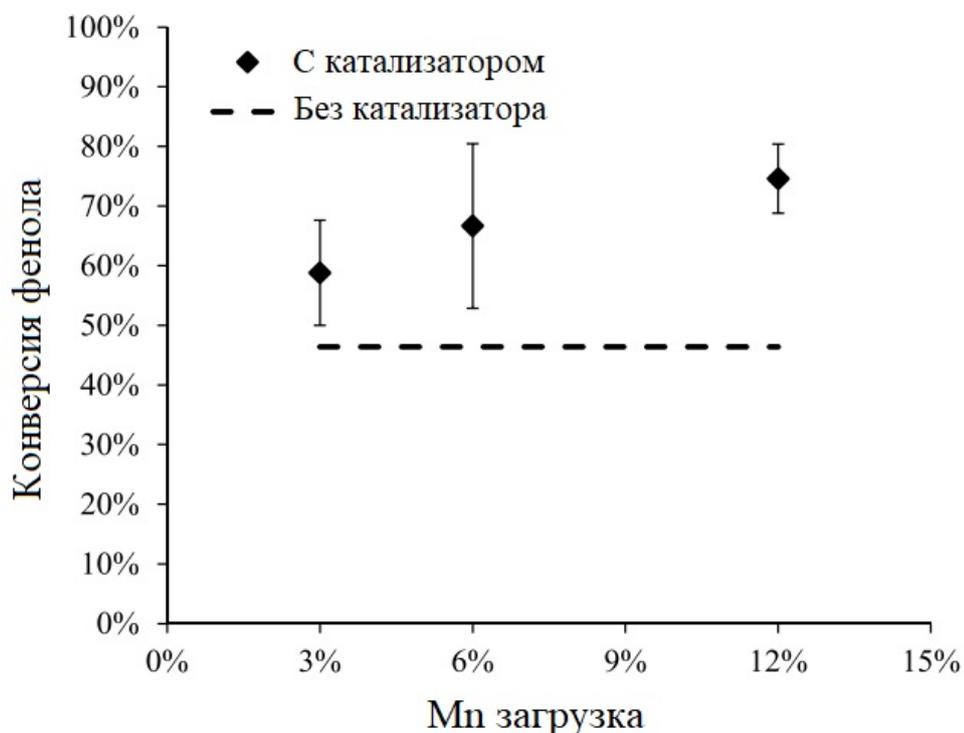


Рисунок 2.5 – Конверсия фенола по сравнению с загрузкой Mn. Время пребывания 5 с, температура реактора 382 °С,  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  (3 – 12) %

Голаммохаммади и др. (2018 г.) [23] также использовали СКВО для синтеза катализаторов оксидов металлов, таких как наночастицы  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , и исследовали их эффективность в качестве катализаторов для удаления трибутилфосфата (ТБФ) с помощью процесса КСКВО (см. рис. 2.6). В качестве механизма получения наночастиц оксидов металлов в условиях СКВО предложено образование и разложение гидроксинитрата (промежуточного соединения). Удаление ТБФ при КСКВО в присутствии нанокатализаторов увеличивалось в порядке  $\text{CeO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$ . Лучшая каталитическая эффективность  $\text{CeO}_2$  в процессе КСКВО может быть связана с его высокой способностью к выделению кислорода для успешного завершения окислительно-восстановительного цикла  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ : на первом этапе необходимый кислород для окисления обеспечивается из кислорода решетки  $\text{CeO}_2$ , а затем восстанавливается катализатор, регенерируется активными молекулами кислорода, образующимися в процессе СКВО.

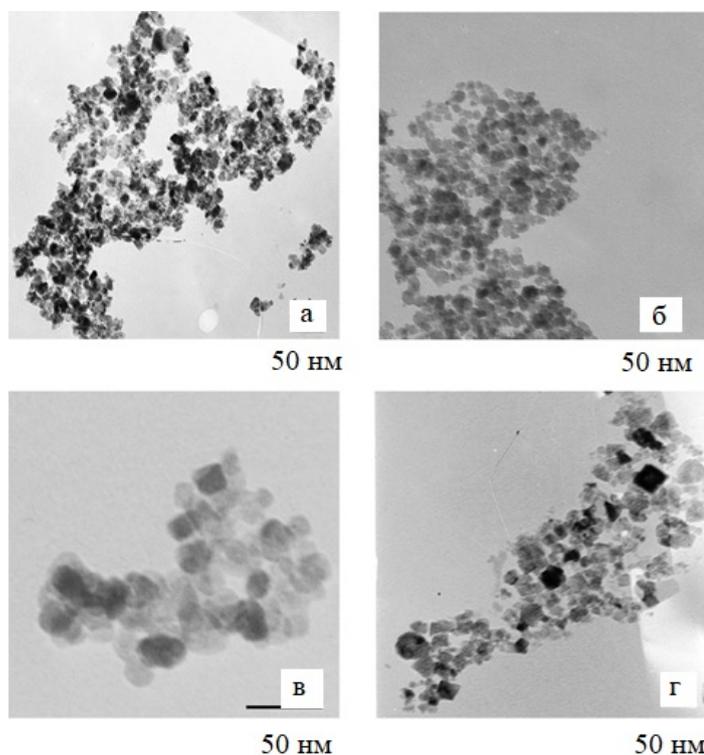


Рисунок 2.6 – Изображения синтезированных наночастиц, включая: а)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; в)  $\text{CeO}_2$ ; г)  $\text{MnO}_2$

Ли и др. (2020 г.) [24] использовали КСКВО с семью различными катализаторами на основе оксидов металлов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ ) для полуккоксовой очистки сточных вод в трубчатом реакторе периодического действия со змеевиками (см. рис. 2.7). Они исследовали несколько основных рабочих параметров, включая коэффициент окисления (1,0 – 4,0), температуру реакции (400 – 600) °С, время пребывания (5 – 10) мин и механизм реакции. КСКВО с  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  показал лучшую производительность по сравнению с одним катализатором и разрушил 67,18 %  $\text{NH}_3\text{-N}$ , показав при этом 98,52 % - ную окисляемость по результатам ХПК (химическое потребление кислорода) в умеренных условиях реакции (550 °С, 25 МПа, 1,3 - кратный коэффициент окисления, 2 мин).

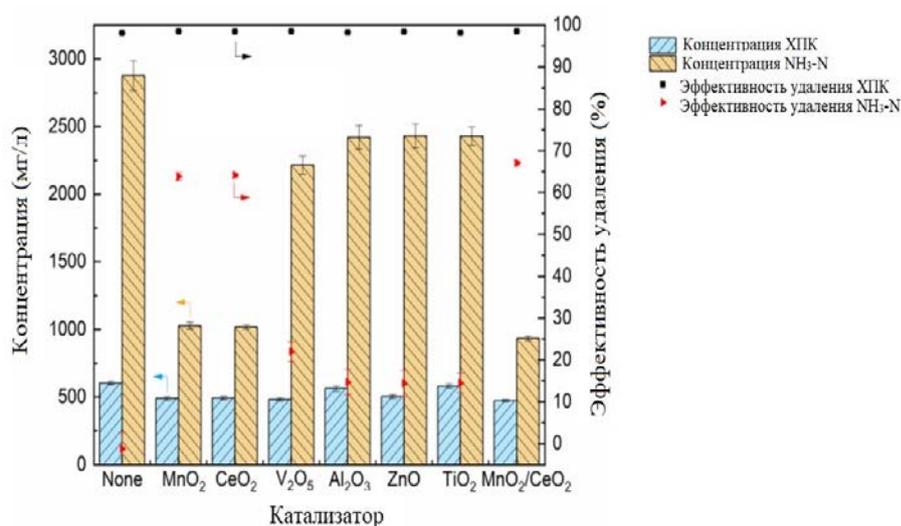


Рисунок 2.7 – Химическое потребление кислорода и разложение  $\text{NH}_3\text{-N}$  с различными катализаторами при 550 °С, 25 МПа,  $\tau = 2$  мин

Аль - Атта и др. (2018 г.) [28] объединили СКВО с гидротермальным синтезом нанокатализатора в сверхкритической воде и использовали синтезированный нанокатализатор в качестве гетерогенных катализаторов для КСКВО для разложения акриловой кислоты в непрерывном противоточном реакторе.

Различные соли металлов, такие как нонагидрат нитрата железа (III), гексагидрат нитрата кобальта (II), оксисульфат титана (IV), нонагидрат нитрата хрома (III) использовались в качестве прекурсоров для синтеза нанокатализатора в процессе СКВО.

Влияние концентрации каждого нанокатализатора на снижение ХПК (COD) в процессе КСКВО показано на рисунке 2.8

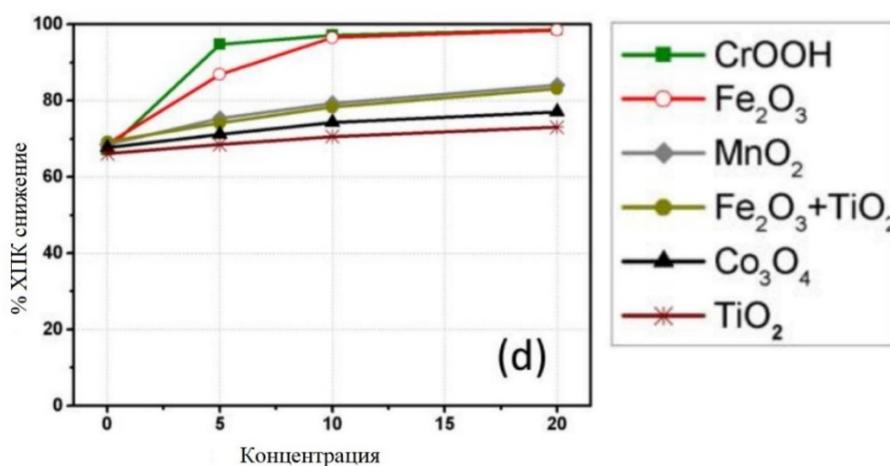


Рисунок 2.8 – Влияние нанокатализаторов на снижение ХПК. Условия реакции: P = 25,0 МПа, T = 380 °C

Как показано на рисунке 2.8, CrOOH и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказали наиболее значительное влияние по результатам ХПК более чем на 98 % при температуре 380 °C и времени пребывания менее 1 сек. CrOOH показал лучшую эффективность по ХПК при низкой концентрации загрязняющих веществ по сравнению с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но при увеличении концентрации загрязнителя оба катализатора показали одинаковую эффективность. Низкая токсичность Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с CrOOH делает Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лучшим кандидатом для КСКВО.

Мэн и др. (2018 г.) [27] использовали палладий для приготовления композитного катализатора (Pd/NiO) для процесса КСКВО толуола (см. рис. 2.9). Катализатор Pd/NiO был синтезирован с использованием гидротермальной проточной системы. Рентгенофазовый анализ использовали для подтверждения

кристаллической фазы катализатора. Измерение валентного состояния элементов поверхности катализатора проводили с помощью спектрометра прибора. Спектры показали, что Pd находится в ионной форме ( $\text{Pd}^+$ ), а не в форме оксида ( $\text{PdO}$ ) в структуре Pd/NiO. Окислительно-восстановительные потенциалы приготовленных катализаторов определяли в эксперименте. Результаты показали, что Pd/NiO имеет более низкий пик восстановления, связанный с восстановлением  $\text{Ni}^{3+}$  до  $\text{Ni}^{2+}$  и далее до элементарного никеля, по сравнению с отдельным NiO. Это было связано в основном из-за сильной металлической подложки между Pd и NiO, которые взаимодействуют с диффузией диссоциированного водорода в NiO. В этом эксперименте характеристики NiO, Pd/NiO и Pd/NiO-R (последний с большей частью Pd в виде восстановленного PdO) в окислении толуола оценивали путем измерения кинетических параметров и общих скоростей превращения толуола. Pd/NiO-R продемонстрировал наибольшую активность среди исследуемых катализаторов.

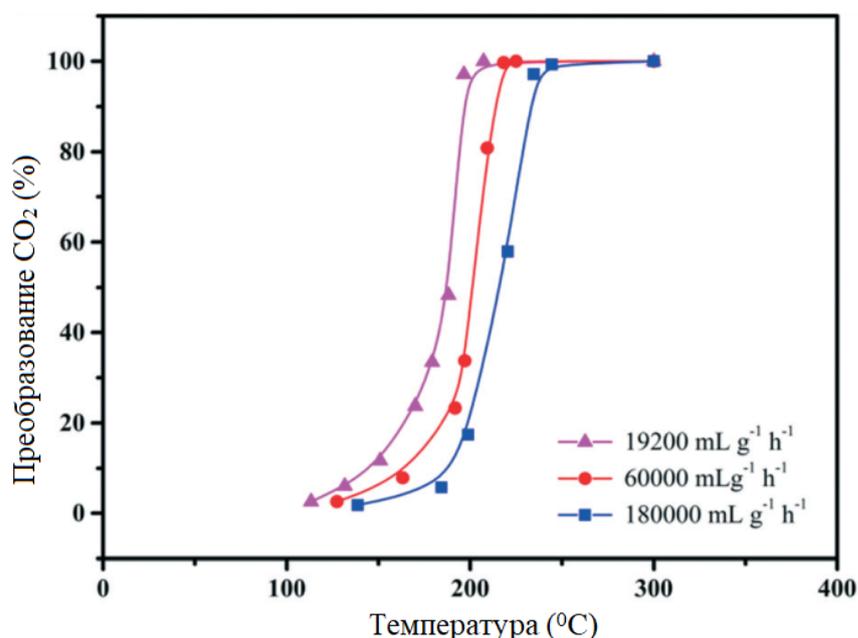


Рисунок 2.9 – Степень превращения ск-Pd/NiO-R в диоксид углерода при окислении толуола при постоянном количестве загрузки (0,55 % масс). Условия: толуол (500 частей на миллион),  $\text{O}_2$  (10 % об), 0,5 г катализатора

Некоторые исследователи пытались использовать отходы в качестве катализатора процесса КСКВО. Использование отходов в качестве катализатора для процессов КСКВО может повысить их экономическую целесообразность, что является одной из основных проблем процессов СКВО, в которых для синтеза катализатора используются дорогие материалы.

Чен и др. (2016 г.) [32] использовали красный шлам как в качестве нейтрализатора кислотных веществ, образующихся при СКВО, так и в качестве катализатора преобразования загрязняющих веществ. Кристаллические фазы красного шлама были оценены с помощью рентгенограмм, которые подтвердили присутствие минералов ларнит, гатрурит, кальцит, гематит, канкринит, магнетит, трикальцийалюминат, шанталит, гетит, алюмосиликат кальция, рутил и перовскит. Рентгенограммы твердого остатка после СКВО обработки шлама показали образование кварца, альбита, лейцита, гисмондина, каолинита и кальцита, что было подтверждено спектрами ИК- Фурье. Скорость удаления загрязнителей была увеличена за счет увеличения количества красного шлама, достигнув 99,3 % при относительно низкой температуре 400 °С и исходной концентрации красного шлама 8 %.

Обзор литературы показывает, что сточные воды, загрязненные широким спектром органических соединений (нитробензольный осадок сточных вод, уксусная кислота, п-нитрофенол, трибутилфосфат, фенол, трибутилфосфат и др.) очищали методом СКВО. Многие катализаторы на основе оксидов металлов, такие как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaO}$  использовались для облегчения окисления соединений биомассы в процессе СКВО.

Окислительно-восстановительные циклы играют существенную роль в механизме окисления органических соединений в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов, что приводит к восстановлению катализатора и, следовательно, к повторному окислению активным кислородом из СКВО или разложению органических соединений.

Следовательно, катализаторы на основе оксидов металлов, содержащие металлы, способные успешно завершать окислительно-восстановительный цикл,

такие как Fe, Mn и Se, показали многообещающие характеристики для разработки эффективного гетерогенного катализа для процесса СКВО.

### **2.3 Природа катализаторов применительно к проблеме очистки молибденсодержащего водного стока**

Химическая промышленность играет значительную роль в современном мире, но по мере роста объемов производства увеличиваются вредные выбросы и отходы, что создает существенные экологические проблемы. Утилизация жидких отходов – наиболее сложный с точки зрения ограничения воздействия на окружающую среду проект органического синтеза. В большинстве случаев такие отходы представляют собой сложные комбинации соединений с различными физическими, химическими и биологическими (в частности, антибактериальными) свойствами. Такие сточные воды обычно подвергают термической очистке, так как сложно выделить полезные компоненты, которые присутствуют в сточных водах и могут участвовать в производственном цикле.

Этот метод утилизации не только дорог и расточителен, но и наносит вред экосистеме. Поэтому актуальной научно-технической задачей является выявление новых и экологически «чистых» способов глубокой переработки химических отходов.

Предметом исследования является технологический поток, образующийся на стадии ПО/СМ процесса (совместное производство пропиленоксида и стирола), где пропилен эпоксидируют гидропероксидом этилбензола, ПАО "Нижнекамскнефтехим", г. Нижнекамск, РТ Татарстан, Россия) [33, 34]. С целью нейтрализации кислот и разложения отработанного каталитического комплекса на основе дорогостоящего молибдена, данный поток обрабатывается раствором гидроксида натрия [35]. Наличие органических солей натрия и остаточной щелочи, являющихся эмульгаторами, препятствуют разделению образующегося после обработки стока на водную и органическую фазы путем отстаивания, дистилляции или ректификации [36, 37]. Вследствие этого, объект, содержащий

значительное количество кислородсодержащих ароматических производных, гидроксид натрия, органические соли натрия, производные молибдена в виде солей и органических комплексов различного состава, подвергается термическому обезвреживанию. Очевидно, что в составе образующихся при этом дымовых газов, содержатся как продукты полного и неполного сгорания углеводородов, так и продукты возгонки солей молибдена, которые попадая вначале в воздух и далее в воду и почву, наносят весомый урон окружающей среде.

Стирол, фенол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, этилбензол, пропиленгликоль, молибден и другие вещества, содержащиеся в сточных водах, представляют собой чрезвычайно ценное сырье для химических предприятий. Таким образом, к моменту завершения начального этапа исследований, результаты которых приведены в [38, 39], расход молибдена (металлического порошка) на производство каталитических композитов составил 48 т/год. Не менее 90 % из этого безвозвратно теряется при разделении и очистке продуктов реакции.

По результатам ранее проведенных исследований установлено, что для решения задачи утилизации молибденсодержащих сточных вод эффективен двухстадийный режим с использованием рабочего тела в СКФ состоянии. За исключением молибдена (первая стадия) была предложена процедура сверхкритической флюидной экстракции для удаления большинства вышеупомянутых компонентов стока [38 – 40].

Задачами второго этапа являлись одновременное осаждение неорганической составляющей стока, в том числе выделившегося молибдена, и окисление оставшихся компонентов водного стока в условиях СКФ (процесс СКВО/КСКВО). Поскольку лишь сравнительный анализ технико-экономических показателей процессов, заложенных в основу обозначенных стадий, позволит в конечном счете определить степень их участия в процессе утилизации молибденсодержащего стока, то предполагаемый СКВО/КСКВО процесс на первом этапе (не путать с первой стадией) будет реализован применительно к

исследованию процесса окисления исходного стока, не подвергавшегося сверхкритической флюидной экстракционной обработке.

При окислении в водной среде в СКФ условиях органические соединения, как правило, подвергается быстрому и глубокому окислению с образованием в качестве конечных продуктов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , наряду с которыми может образовываться некоторое количество органических кислот и их солей [41, 42]. Это обусловлено природой сверхкритического флюидного состояния, характеризуемой отсутствием межфазных ограничений для массопереноса и гомогенностью среды. Низкая вязкость и высокая диффузионность, характерные для СКФ сред, обуславливают более высокие скорости химической реакции и лучшую теплопередачу.

Кроме того, вследствие снижения в СКФ условиях диэлектрической проницаемости воды, органо - водные системы гомогенизируются в широком диапазоне концентраций. При этом, система отличается чрезвычайно низкой растворимостью неорганических солей, способствующей их выпадению в осадок, из которого в последующем можно выделить компоненты, представляющий коммерческий интерес.

Можно также отметить, что даже в СКФ условиях, без использования катализаторов для достижения глубокого окисления органических соединений с образованием в качестве конечных продуктов воды и диоксида углерода требуются создание высоких температур  $T = (673 - 973)$  К и давлений  $P = (22 - 35)$  МПа [43 - 45]. Кроме того, свободно - радикальные реакции, проходящие в некаталитическом варианте процесса сверхкритического водного окисления (СКВО) в относительно мягких условиях, могут приводить к образованию нежелательных побочных продуктов неполного (парциального) окисления.

Соответственно, использование в процессе СКВО катализаторов представляет интерес как с точки зрения увеличения селективности в направлении глубокого окисления органических производных, так и одновременного снижения рабочей температуры процесса окисления.

Например, в работе [43] приведены результаты оценки эффективности каталитического процесса окисления, осуществляемого в СКФ условиях (КСКВО), в сопоставлении с показателями для некаталитического процесса (СКВО) применительно к окислению пиридина в присутствии нанесенного гетерогенного катализатора Pt/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Экспериментально доказано, что использование катализатора увеличивает константу скорости целевой реакции. В работе [46] показано влияние катализатора (активированный уголь) на процесс окисления фенола в сверхкритических водных условиях.

В работе [47] изложены сравнительные результаты по окислению трибутилфосфата (ТБФ) в диапазоне температур (370 – 480) °С с использованием в качестве катализаторов оксидов Ag(I), Cu(II), Fe(III), Mg(II) и Zn(II). Влияние стенки реактора на скорость окисления хлорфенола исследовалось авторами работы [48], то же самое применительно к аммиаку обсуждается в работе [49]. Обзорные публикации по этой проблематике представлены статьями [50 – 52].

В работах [53 – 62] в рамках СКВО процесса исследованы гетерогенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов (Mn, Ti, Cu), в том числе диспергированных на различных носителях. Применительно к окислению фенола обоснован вероятный механизм реакции и обсуждены химические и морфологические изменения катализаторов в процессе СКВО. Отмечу, что по результатам сравнительных экспериментов, авторами сделан вывод, о том, что наиболее эффективным катализатором является «объемный» оксид Mn (IV) [57].

Детальное рассмотрение основных проблем СКВО технологии утилизации сточных вод приведено в работах [63, 64], в которых обсуждаются вопросы конструкции и материала реактора, рекуперации тепла экзотермических реакций окисления, а также интенсификация процесса путем применения катализаторов. Показаны области применения как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов, их влияние в части «смягчения» условий осуществления процесса утилизации сточных вод и повышения в целом эффективности КСКВО.

## 2.4 Выводы по второй главе

1. Гетерогенный катализ – путь к более высокой степени очистки соединений от загрязнителей.

2. В процессе СКВО могут быть использованы три основные группы гетерогенных катализаторов, включая оксиды металлов, металлические катализаторы (катализаторы на носителе и катализаторы без носителя) и гетерогенные катализаторы на основе углерода (активированный уголь и др.).

3. Для утилизации загрязняющих веществ в каталитическом сверхкритическом водном окислении (КСКВО) в основном используют оксиды металлов из групп переходных металлов, таких как  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  и  $CeO_2$ . Основная причина использования этих групп оксидов металлов связана с их способностью завершать окислительно - восстановительный цикл, их нетоксичностью и стабильностью в условиях СКВО.

### **Глава 3 Термодинамические основы очистки промышленных водных стоков и молибденсодержащего в том числе, с использованием рабочих сред в СКФ состоянии**

#### **3.1 Типы фазовых равновесий бинарных систем вообще и преимущественно к молибденсодержащему водному стоку, в частности**

Описание жидкофазного поведения бинарных систем имеет большое значение в области химической термодинамики и, в более общем плане, в области химических технологических процессов. С фундаментальной точки зрения двухкомпонентные системы составляют основу изучения смесей и позволяют понять большинство понятий и явлений, встречающихся в более сложных системах. Хотя промышленные процессы в основном включают смеси десятков или сотен соединений, бинарные системы по - прежнему находятся в центре внимания многих исследований, поскольку их можно использовать для аппроксимации и моделирования фазового поведения многих реальных смесей.

Бинарные системы также являются большим подспорьем для людей, разрабатывающих сложные модели смесей (модели коэффициентов активности или уравнения состояния), в которых чаще всего предполагается, что межмолекулярные взаимодействия ограничиваются бинарными взаимодействиями. Термодинамическое фазовое поведение реальных сложных смесей, содержащих  $N$  компонентов, рассматривается как сумма термодинамических фазовых поведения  $N(N - 1)/2$  пар молекул, которые можно образовать из  $N$  молекул. Таким образом, бинарные системы рассматриваются как элементарные и фундаментальные системы, на основе которых возможно предсказание фазового поведения многокомпонентных смесей. Понятно, что теоретическая основа технологий СКФ оказывается пригодной без учета фазового поведения бинарных систем, содержащих летучий жидкий растворитель и малолетучее растворенное вещество.

Хотя вопрос фазового поведения интересен с теоретической точки зрения, он также имеет большое практическое значение. Согласно исследованию [65], при разрыве критической линии бинарной системы на фазовой диаграмме можно увидеть вторую область равновесия жидкость - пар, близкую к критической температуре чистого растворителя. В настоящее время возможно использование субкритической жидкости в качестве растворителя вместо сверхкритической жидкости из-за появления этой дополнительной области. Иными словами, становится возможным резко снизить рабочее давление, например, в процессе экстракции, что снижает затраты энергии и количество материалов, потребляемых технологическим оборудованием. Естественно, при таком сценарии эффективность процесса экстракции не страдает.

Давайте по очереди пройдемся по видам фазовых диаграмм первичной бинарной системы в обзоре Уильямса [66]. На рисунке 3.1 изображена самая простая ситуация (тип I).

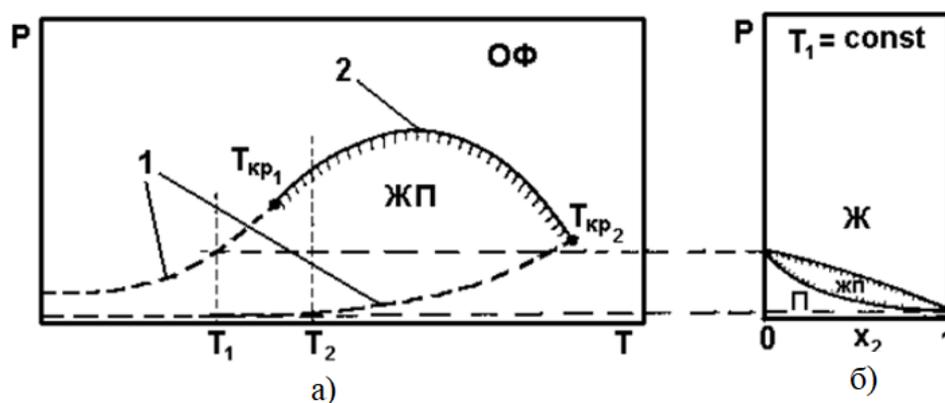


Рисунок 3.1 – Бинарная система I типа: а) диаграмма давление - температура; б) ее изотермическое сечение ( $T_1 < T_{кр1}$ ). 1 – кривые насыщения чистых компонентов; 2 – критическая кривая

Индекс 1 представляет собой летучий растворитель, а индекс 2 малолетучее растворенное вещество. Критические точки чистых компонентов отмечают конец кривых насыщения. При температуре ( $T_1 < T_{кр1}$ ) изотермический участок

принимает форму вытянутой петли, которая оканчивается в положениях  $x_2 = 0$  и  $x_2 = 1$ , соответствующих чистым компонентам (см. рис. 3.1б).

Второй вид графики, также часто используемый в исследовательской практике, показан на рисунке 3.2 имеются свидетельства разделения жидкость - жидкость при температурах, значительно более низких, чем  $T_{кр1}$ .

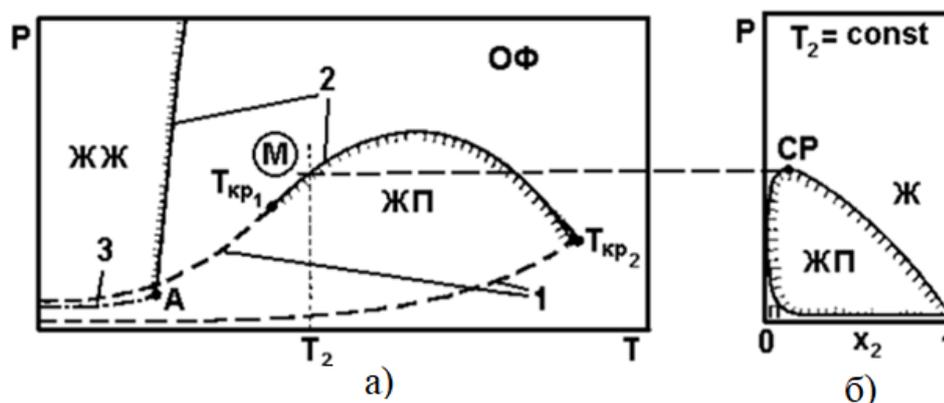


Рисунок 3.2 – Бинарная система II типа: а) бинарная диаграмма давление – температура; б) ее изотермическое сечение ( $T_2 > T_{кр1}$ ). 1 – кривая насыщения чистого компонента; 2 – критическая кривая; 3 – кривая трехфазного равновесия

Конечная критическая точка А, являющаяся частью кривой более высоких температур критических растворов, находится там, где начинается критическая кривая жидкость - жидкость (ВТКР). Бинодальная изотерма  $P(x)$  изображена на рисунке 3.2б при температуре несколько выше  $T_{кр1}$ . Точка М на рисунке 3.2а представляет собой однофазную область, где компоненты еще смешиваются в произвольных соотношениях. Поддержание  $P$  и  $T$  для преобразования двухфазной смеси в гетерогенный режим имеет решающее значение для разделения растворенных веществ в жидкостях.

Ограниченная смешиваемость составных частей бинарной системы вызывает сдвиг критической кривой жидкость - жидкость в пользу более высоких температур. В результате этого изменения кривая критичности жидкость -

жидкость может сместиться в область критичности жидкость - жидкость - пар. Диаграмма типа III изображает такое фазовое поведение (см. рис. 3.3).

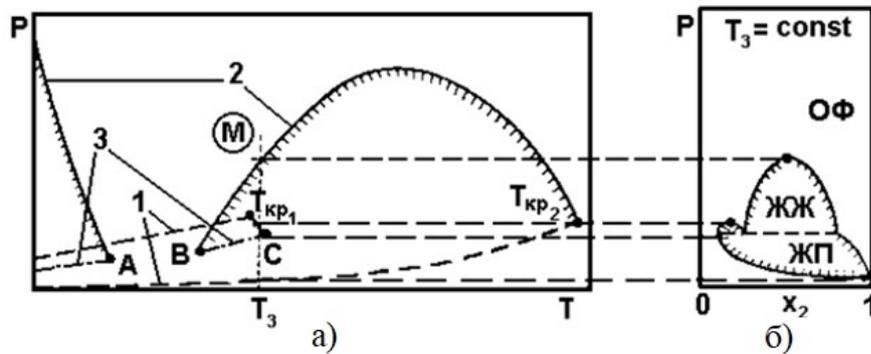


Рисунок 3.3 – Бинарная система III типа: а) диаграмма давление - температура; б) изотермический разрез двойной системы типа. 1 - кривая насыщения чистого компонента; 2 - критическая кривая; 3 - кривая трехфазного равновесия

Дальнейшая трансформация фазовой диаграммы обусловлена еще меньшей смешиваемостью компонентов бинарной системы (см. рис. 3.4). Несомненно, что из семейства фазовых диаграмм такого типа может быть образована четвертая группа.

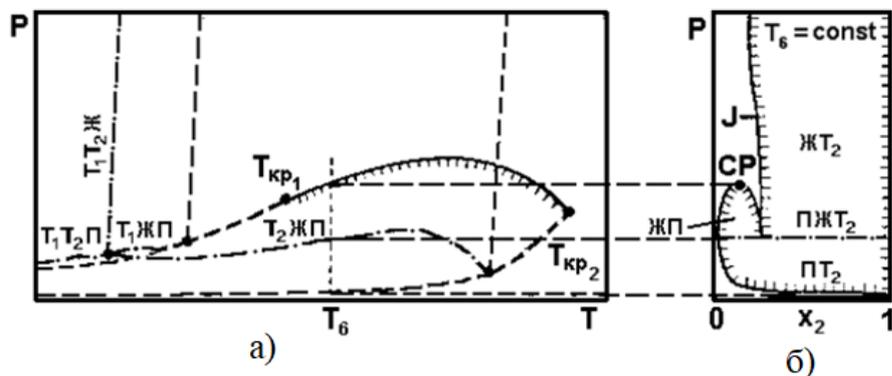


Рисунок 3.4 – Бинарная система IV типа: а) диаграмма давление - температура двойной системы типа; б) ее изотерма

Фазовая диаграмма деформируется значительно больше, когда взаимная смешиваемость компонентов продолжает снижаться (см. рис. 3.5). Влияние различных размеров, форм и конфигураций (полярностей) молекул на фазовое поведение показано на верхней диаграмме бинарной системы с нелетучим компонентом в жидкой фазе. В качестве непрерывных процессов на графике также изображены переходы между равновесиями жидкость - газ, жидкость - жидкость и газ - газ.

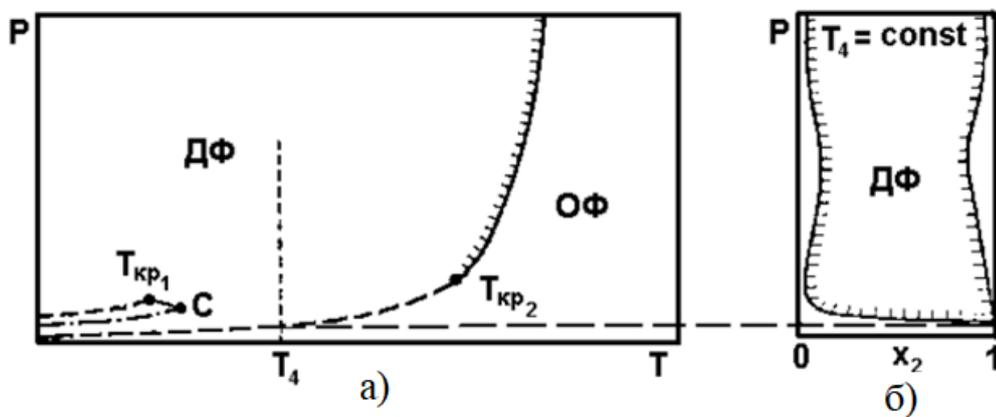


Рисунок 3.5 – Бинарная система V типа: а) диаграмма давление температура; б) ее изотермическое сечение

Без рассмотрения системы с твердыми состояниями нелетучих компонентов классификация диаграмм невозможна. Фазовая диаграмма напоминает приведенную ранее, когда твердое тело плавится выше критической температуры более летучего компонента ( $T_{кр1}$ ). Графики можно разделить на две группы. Диаграмма РТ будет напоминать рисунок 3.6а, если твердое вещество легко растворяется в жидкой фазе.

Сечение диаграммы ФП с температурой чуть выше  $T_{кр1}$  показано на рисунке 3.6б. Линия J, которая представляет растворимость твердого вещества в жидком растворителе, соответствует области давления над кривой трехфазного равновесия.

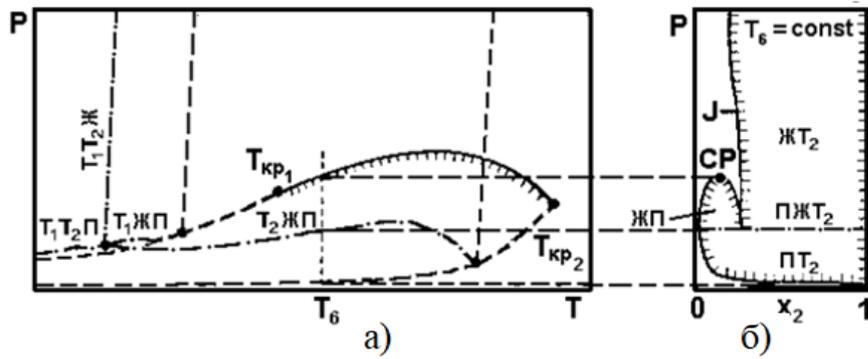


Рисунок 3.6 – Бинарная система VI типа: а) диаграмма давление -температура; б) ее изотермическое сечение

На рисунке 3.7 показана следующая фазовая диаграмма. В область высоких давлений входит линия трехфазного равновесия Г - Ж - Г, которая поднимается до точки, где она дважды пересекает критическую линию жидкость - пар в точках D и E.

Класс нескольких бинарных систем, фазовое поведение которых было экспериментально изучено в широком диапазоне температур и давлений [66], и дополнена другими системами, содержащими летучий компонент, например пропан/ бутановую смесь, которая перспективен для процессов экстракции СКФ [67 – 70].

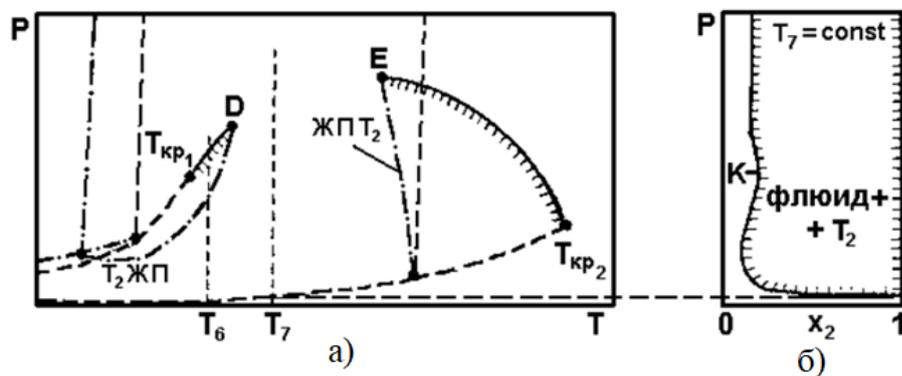


Рисунок 3.7 – Бинарная система VII типа: а) диаграмма давление –температура; б) ее изотермический разрез

В химии, нефтехимии, пищевых технологиях, фармацевтике и биохимии технологии сверхкритических растворителей и реакционных сред имеют большой потенциал. Способность точно оценивать и прогнозировать равновесную концентрацию сверхкритических флюидов необходима для развития сверхкритических технологий.

Результаты ряда экспериментальных исследований [71, 72] свидетельствуют о том, что растворимость молекул различных химических типов в сверхкритических флюидах в целом предсказуема. В статье [73] показано обычное поведение чистого растворителя при приближении к критической точке по мере приближения к растворимости веществ (твердых и жидких). Чтобы определить и обобщить растворимость соединения в сверхкритических флюидах, существующие методы основаны на уравнениях состояния, которые связывают экспериментальные данные, доступные в настоящее время, и прогнозируют растворимость за пределами диапазонов температур и давлений, которые сложно получить экспериментаторам. Это привело к продолжающимся дискуссиям о надежности экстраполяции и предсказания растворимости.

Для количественного согласования с экспериментальными данными все используемые в настоящее время подходы к определению и обобщению растворимости требуют бинарных коэффициентов взаимодействия, которые определяются эмпирическим путем. Теоретические и вполне эмпирические категории можно сделать условно. Молекулярно - статистические методы, аппроксимационные модели решений и методы, основанные на подобиях, являются примерами теоретических методологий. Корреляции, основанные на плотности чистого растворителя, следует рассматривать как полностью эмпирические.

При подходе теоретического обобщения, поведение при растворении изучается путем измерения структурных свойств и сил, взаимодействующих между молекулами, составляющими газообразный раствор. Этот метод можно использовать для предсказания растворимости в системах, которые еще не

исследованы экспериментально, а также для надежной демонстрации применимости модели.

Уравнение Пойнтинга является первой попыткой дать полное термодинамическое описание того, как давление насыщения конденсированного вещества увеличивается в присутствии газообразного растворителя под давлением. Это уравнение дает заниженные значения, что видно из сравнения с экспериментальными данными [74]. Это несоответствие определяется типом постороннего газа и величиной используемого давления.

Растворимость конденсированной среды в сжатом газообразном растворителе, выраженная в мольных долях, также может быть рассчитана по уравнению, полученному термодинамическим методом. Чистая несжимаемая конденсированной среды и раствора инертного газа находятся в фазовом равновесии, когда летучесть или химический потенциал растворенного вещества равны в сосуществующих фазах [75]. Учитывая будущий переход к сверхкритическим растворителям, анализ фазовых равновесий выгоднее проводить с точки зрения химических потенциалов. Говоря об эмпирических подходах к обобщению, эти модели уравнений содержат ряд факторов, которые относятся к экспериментальным значениям и зависят от модели уравнения. В широком диапазоне температур и давлений различные параметры могут быть получены с большой точностью.

Наиболее популярное эмпирическое уравнение состояния для чистого  $\text{CO}_2$  приведено в [76]. Эта модель была создана с использованием полиномиального уравнения с 20 коэффициентами для точного воспроизведения плотности сверхкритического диоксида углерода.

Хотя для некоторых химических веществ можно использовать эмпирические уравнения, они не всегда дают адекватный уровень согласия с экспериментальными результатами. Кроме того, однокомпонентные системы редко используют СКФ. Обычно используется фазовое равновесие систем со многими компонентами, таких как СКФ - раствор - растворитель или СКФ - раствор.

Одним из наиболее популярных уравнений состояния и имеющим большое практическое применение является уравнение состояния Редлиха-Квонга, которое было модифицировано Пенгом и Робинсоном [76]. Уравнение Пенга-Робинсона, которое дает сопоставимые результаты во многих других ситуациях, может более точно прогнозировать плотность жидкостей. Таким образом, эмпирическое уравнение состояния Пенга-Робинсона является предпочтительным методом описания растворимости и сбора данных о ней для различных факторов термодинамической системы.

### **3.2 Растворимость компонентов молибденсодержащего водного стока в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, пропан - бутане и H<sub>2</sub>O по литературным данным**

Эффективность экстракции во многом определяется растворимостью целевого компонента в экстрагенте, что является одним из важнейших аспектов фазового равновесия бинарной системы. Физико - химические свойства растворенного вещества и растворителя, а также термодинамические условия осуществления процесса растворения определяют растворимость сами по себе.

Рассмотрим фазовое поведение систем целевая компонента - экстрагент применительно к компонентам обсуждаемого водного стока и широко применяемому в качестве СКФ - экстрагента диоксиду углерода.

Авторы исследовали фазовое равновесие в системе CO<sub>2</sub> - стирол. В дополнение к представлению результатов собственного исследования работа [77] предлагает форму оценки и анализа данных, найденных в литературе. С помощью непрерывной критической кривой устанавливается фазовое поведение типа I - II, представленной ярко выраженной бинодалью соответствующей температуры насыщения в экспериментальной точке, включая область вблизи пика (включая положение критической точки). Бинодали на основе CO - стирола, исследуемые в диапазоне температур (308 – 373) К, обычно охватывают диапазоны давлений до 16,0 МПа.

Аналогичную тенденцию проявляют системы  $\text{CO}_2$  - метилфенилкарбинол [78],  $\text{CO}_2$  - этилбензол [79, 80] и  $\text{CO}_2$  - ацетофенон [81, 82]. В случае системы  $\text{CO}_2$  - этилбензол диапазон температур  $T = (308 - 328)$  К соответствует диапазону давлений до 8,5 МПа; исследования бинодали системы  $\text{CO}_2$  - метилфенилкарбинол при температурах 303,15; 313,15 и 323,15 К и укладываются в диапазон давлений до 16,0 МПа.

Для системы  $\text{CO}_2$  - ацетофенон было проведено по крайней мере два исследования фазового равновесия. В [81] убедительно показано, что бинодали существуют при температурах 313,15; 328,15 и 348,15 К, когда фазовое поведение I - II типа реализуется в диапазоне давлений до 16,0 МПа. Более широкий диапазон температур был охвачен авторами [82]. Измерения в этом случае проводились при 313,1; 353,2 и 393,2 К, при этом максимальные значения фактического давления составили 7,61; 12,11 и 15,11 МПа соответственно. При  $T = 313,1$  К совместное описание обеих ветвей с большой вероятностью указывает на вершину бинодали с давлением 8 МПа и I - II типом фазового поведения, при более высоких температурах такая экстраполяция затруднительна из-за отсутствия экспериментальных данных точки близкие к вершинам бинодали.

Результаты исследования фазовых равновесий в системе  $\text{CO}_2$  - фенол приведены в [83]. Экспериментальные данные, полученные в диапазоне (343 – 453) К при давлениях до 13,0 МПа, и результаты исследования растворимости фенола в сверхкритическом диоксиде углерода [84] однозначно указывают на V - VI тип фазового поведения с прерывистой критической кривой. Так, экспериментальные точки, полученные при наибольших давлениях (10 – 12) МПа при температурах 373 и 423 К, соответствуют мольным процентам углекислого газа на линии насыщения жидкости даже меньшим 0,3. Теперь, если мы обратимся к очень разрозненным данным, собранным при  $T = 363$  К (эксперимент и расчет), вершина кривой, определяющей обе ветви (форма бинодали), соответствует значению давления, эквивалентному 40 МПа для одного подхода и 63 МПа для другого.

В отношении системы  $\text{CO}_2$  - пропиленгликоль необходимо учитывать следующее. Результаты экспериментальных исследований [85], проведенных при достаточно высоких температурах  $T = 398,2; 423,2$  и  $453,2$  К в области давлений до 55 МПа, показывают, что это однозначно V - VI тип фазового поведения с прерывистой критической точкой. Авторы утверждают, что эта линия продолжается в работе [86], посвященной только исследованию нуклеации в пересыщенных парах той же системы вблизи критической линии.

Справедливости ради следует отметить, что такое утверждение создано лишь с помощью нескольких расчетно-теоретических концепций и не основано на результатах реальных экспериментальных исследований фазового равновесия.

Как было сказано выше, выбор подходящего растворителя, который проявляет фазовое поведение I или II типа с растворенным веществом, и проведение процедуры экстракции в условиях СКФ вне бинодали могут гарантировать, что процесс экстракции будет более эффективным. Например, тип фазового равновесия изменяется с V - VI на I - II при замещении диоксида углерода в системе с фенолом пропан - бутановой смесью [87]. В то время как фазовое поведение уже смещается от типа I - II к типу V - VI в системе с ацетофеноном в случае замены диоксида углерода на этан [81].

В системах, содержащих ацетофенон [88] и пропиленгликоль, тип фазового поведения сохраняется при замещении  $\text{CO}_2$  смесью пропан/бутан. Стирол, метилфенилкарбинол (МФК), ацетофенон, этилбензол, фенол и пропиленгликоль являются основными компонентами, которые необходимо экстрагировать.

Также существенны их растворимость в потенциальном экстрагенте ( $\text{CO}_2$ ) и коэффициент их фазового распределения в водной системе. Кислород в этом случае является целевым компонентом. Таким образом рассматриваются существующие условия реализации и ожидается применение этих данных для анализа результатов метода извлечения в СКФ условиях, выполненного в [89]:  $T = 318$  К и  $P = 12$  МПа.

Только два из ранее упомянутых основных компонентов обсуждаемого водного стока (фенол и пропиленгликоль) проявляют фазовое поведение V - VI

типа с углекислым газом (экстрагентом), поэтому в рамках общепринятых представлений и методологий исследований можно полагаться на доступность литературных данных о растворимости в области высоких давлений СКФ состояния.

В других случаях стирол, МФК, ацетофенон и этилбензол проявляют фазовое поведение типа I - II с диоксидом углерода; в результате часто удается получить численные оценки растворимости только в ограниченном диапазоне изменения термодинамических условий, исходя из свойств паровой ветви бинодали. Соответствующие литературные данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Растворимость основных компонентов сточных вод в CO<sub>2</sub>

Вещество	T, К	P, МПа	Y × 10 <sup>6</sup> , мол. д.	Источник
Метилфенилкарбинол	313,15	11,9	23800	[78]
Метилфенилкарбинол	313,15	12,2	24400	[78]
Метилфенилкарбинол	323,15	12,0	14200	[78]
Метилфенилкарбинол	323,15	13,2	17000	[78]
Ацетофенон	313,15	7,5	1260	[81]
Ацетофенон	313,15	8,1	1860	[81]
Ацетофенон	328,15	11,0	26900	[81]
Ацетофенон	328,15	11,5	34700	[81]
Этилбензол	308	7,1	3700	[79]
Этилбензол	318	7,7	4700	[79]
Этилбензол	318	8,3	6500	[79]
Этилбензол	328	8,2	6600	[79]
Фенол	309,15	11,8	13670	[90]
Фенол	309,15	12,2	13900	[90]
Фенол	333,15	11,2	6496	[90]
Фенол	333,15	12,5	12330	[90]
Пропиленгликоль	318	8,4	360	[91]

(Продолжение таблицы 3.1)

Пропиленгликоль	328	8,0	341	[91]
Пропиленгликоль	318	12,0	2500	[89]
Вода	313	10,26	4140	[92]
Вода	313	12,36	4500	[92]
Вода	323	10,34	7170	[92]
Вода	323	14,19	8510	[92]

Влияние растворимости на исследуемый процесс является основной проблемой при применении методов, использующих СКФ состояние на практике. Технологии СКФ создали новые области профессионального интереса к таким идеям, как растворимость, после того как они окончательно утвердились в своем положении в 1970-х годах прошлого века.

Если раньше основным пониманием этой концепции была равновесная концентрация растворенного вещества, как правило, в жидком органическом растворителе, то в настоящее время - это СКФ - экстрагенты и растворители с аномальным повышением сжимаемости и других свойств в асимптотической близости к критической точке на фоне практически несжимаемых растворителей в жидком состоянии.

Сначала основное внимание уделяется областям, в которых может применяться концепция растворимости в средах СКФ, а потом уже к тому, как она соотносится с различными типами фазовых равновесий, перекрестным поведением изотермы растворимости вещества в растворителях СКФ, сравнительной эффективностью методов экстракции, основанных на селективном растворении для случаев жидкофазных и сверхкритических флюидных экстрагентов и разработка новых методов описания и обобщения экспериментальных данных по растворимости.

### 3.3 Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса

Сфера профессионального интереса к такой теме, как растворимость, значительно расширилась благодаря достижениям в технологиях сверхкритических флюидов. Когда дело доходит до равновесной концентрации вещества, диспергированного в жидком органическом растворителе, это понятие обычно встречается только в последние несколько лет. Однако в более поздних реалиях сверхкритические флюидные растворители и экстрагенты (состояние плотного газа) [93 – 95] с аномальным ростом сжимаемости и других свойств [96 - 98] в асимптотической близости к критической точке (на фоне практически неразличимых неорганических растворителей), представляет все больший интерес. Прежде всего следует отметить, что обсуждаются темы, требующие тщательного осмысления, такие, как ограничения общепринятых представлений о растворимости в условиях СКФ, относящиеся к определенным типам фазовых равновесий в системах «растворитель-растворитель» [95].

Взаимное поведение изотерм растворимости веществ в СКФ растворителях [99], сравнительная эффективность экстракционных процессов с жидкофазным и сверхкритическим флюидным состояниями экстрагентов для различных материалов; изучение целесообразности использования растворителей СКФ иной физико-химической природы (вне преобладающих  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) и разработка новых методов описания и обобщения экспериментальных данных по растворимости с поиском прогностических возможностей в рамках обсуждаемой проблемы [99, 100] являются последними шагами в данном направлении.

Достаточно рассмотреть на простом примере существование проблемы ограничений применимости общепринятого понятия растворимости в условиях СКФ и необходимости соотнесения этого понятия с разного рода фазовыми равновесиями.

Значительный объем экспериментальных данных получен на основе реестров веществ, анализа качества и количества экспериментальных данных в

справочниках по растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК - CO<sub>2</sub>) [104]. Информация о составе паровой ветви бинадальсодержащей бинарной системы (фазовые режимы I и II [105]) вводилась в указанном выше состоянии. Например, "CO<sub>2</sub> - декан", "CO<sub>2</sub> -н-октан", "CO<sub>2</sub> -бутанол", "CO<sub>2</sub> - этанол", "CO<sub>2</sub> - пропанол", "CO<sub>2</sub> - изопропанол", "CO<sub>2</sub> -1-гексанол", "CO<sub>2</sub> -3-гексанол», «CO<sub>2</sub> -1- деканол», «CO<sub>2</sub> - хлорбензол», «CO<sub>2</sub> - уксусная кислота» и др. Любая бинарная система, полученная при данной температуре, характеризующаяся предшествующим ей критическим давлением и предполагающая существование фазовой границы является скорее докритическим, чем надкритическим. Даже если это событие считать условным и определяемым только выбором реперных точек, в этом случае способом определения и модификации поведения растворимости в оставшейся более значимой части термодинамического пространства является Классическое определение состояния СКФ:  $T > T_{кр}$  и  $P > P_{кр}$ ? Анализа этого вопроса в литературе нет.

Применение традиционных методик [99, 105] анализа растворимости соединений в СКФ - растворителях в статическом или динамическом режиме требует наличия двухфазных парожидкостных равновесий и межфазных границ для систем растворимое - растворитель. Именно такое поведение в широком диапазоне изменения параметров области СКФ состояний в бинарных термодинамических системах типов V и VI с разрывными критическими кривыми по классификации Вильямса [105, 106] позволяет успешно исследовать растворимость. Однако для двойных систем I и II типов (с неразрывными критическими кривыми) в режиме СКФ состояний (вне бинадали) фазовые границы отсутствуют. Поэтому в этом случае традиционный метод изучения растворимости становится неприменимым и сразу возникает вопрос: как понятие растворимости в данном случае соотносится с понятием условной растворимости и что такое растворимость в этом интервале численного значения?

Фактически это показано при наблюдении фазовых состояний рассматриваемой системы с помощью оптической кюветы высокого давления,

причем фазовые границы отсутствуют независимо от количества растворенного вещества, первоначально введенного в измерительную кювету. В этом случае растворимость, а точнее «псевдорастворимость», которая до сих пор не обсуждалась, количественно определяется в результате проведения метода исследования в описанном выше динамическом режиме растворимости значительно превосходит по пароразветвленным бинодальным признакам бинарные системы «растворяемое - растворитель». Однако именно динамический метод исследования растворимости по существу является аналогом экстракционного процесса.

При исследовании растворимости стирола, метилфенилкарбинола (1-фенилэтанола), ацетофенона и этилбензола в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  (фазовое состояние типа I - II) в работе [89] были сделаны ложные предположения о гарантированном существовании межфазных границ, что недостаточно (ниже среднего). Заполнение ячейки не обеспечивает достаточного времени контакта фаз для установления границ фаз, и были подняты другие проблемы. Результаты явно завышены и не имеют ничего общего с свойствами растворенных веществ, основанными на молекулярных взаимодействиях, однако утверждается, что эксперимент способствует «смещению поршня» или уносу капель растворенного вещества (основное требование к методологии метода измерения растворимости). И, наконец, примерно средняя заливка связана с равновесной концентрацией растворенных веществ в растворителе.

В результате авторы [89] фактически получили значения «псевдорастворимости» в рамках динамических методов исследования растворимости. Это соответствует некоторому среднему уровню заполнения измерительной ячейки растворенными веществами.

В результате отсутствуют ограничения на смешиваемость растворенного вещества и растворителя в сверхкритической флюидной области состояния вне бинодали (для бинарных систем, проявляющих фазовое поведение типа I - II), что теоретически может быть дополнительным требованием для значительного повышения эффективности процесса СКФ экстракции. А если это так, то ключом

к повышению эффективности процесса экстракции является выбор растворителя, проявляющего I или II тип фазового поведения с растворенным веществом, и проведение процедуры экстракции в условиях СКФ. Для V - VI типа фазовые равновесия с прерывистыми критическими кривыми (существование границ фаз в широком диапазоне давлений, включая сверхкритическую область растворителя) и, хотя и достаточно хорошая, но неограниченная смешиваемость растворенного вещества и растворителя оказалась ограниченной жидкостной экстракцией при пониженном давлении (не требуется для экстракции СКФ, которая проводится при высоком давлении). Только при более высоких и энергоемких давлениях, когда сольватирующая способность растворителя в жидких и сверхкритических флюидных условиях становится равной, а все остальные параметры равны, плотность растворителя СКФ, определяющая его растворяющую способность, приближается к плотности жидкости.

Однако если регенерация склоняется к таким выводам, то не следует забывать, что, вероятно, имеет место обратная тенденция в отношении энергозатрат на фазах и экстрагента. Важно также отметить, что такие рассуждения для систем с фазовым поведением V - VI типов никогда не могут быть применены в случае экстракционно-пропиточных обработок высокопористых твердых матриц. Таким образом, решение в пользу метода выделения СКФ не всегда однозначно и также носит случайный характер [95, 105]. Идеи авторов [107], впервые обративших на это наше внимание, согласуются с изложенным выше в разделе экстракции, и, в частности, в отношении преимуществ ведения процесса экстракции в области СКФ состояния вне бинодали бинарной системы целевой компонент - экстрагент.

Данное исследование проводилось по теме использования рабочей среды в сверхкритическом флюидном состоянии для утилизации молибденсодержащих промышленных стоков. Трудности термодинамики и экстракции были описаны выше. Утилизация молибденсодержащих сточных вод гидропероксидного производства стирола и пропилена гидроперекисным способом на ПАО «Нижекамскнефтехим» давно является важной, но нерешенной проблемой.

Наиболее ценные сырьевые ресурсы химической промышленности включают такие элементы, как стирол, фенол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, этилбензол, пропиленгликоль и молибден, содержащиеся в сточных водах. Например, по завершении начального этапа исследований, результаты которых приведены в [89, 108], на производство каталитических композитов было израсходовано 48 т/год молибдена (металлического порошка). Не менее 90 % из них было безвозвратно потеряно при разделении и очистке продуктов реакции с поступлением в упомянутые выше отходы. По результатам предыдущих исследований [89, 108] сделан вывод, что двухстадийный процесс с использованием рабочего материала в СКФ состоянии подходит для решения задачи утилизации молибденсодержащих стоков. Для отделения большинства вышеперечисленных компонентов сточных вод, за исключением молибдена (первая стадия), был рекомендован процесс сверхкритической флюидной экстракции. Задачей второй стадии являлось окисление остаточных составляющих сточных вод (процесс сверхкритического окисления воды (СКВО)) в условиях СКФ с одновременным осаждением неорганических составляющих сточных вод, в том числе молибдена, до разделения.

### **3.4 Фазовое поведение бинарных систем, включающих основные компоненты молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим» и потенциальный экстрагент, используемый в сверхкритическом флюидном состоянии**

Важным, но давним вопросом является использование молибденсодержащих стоков совместного производства стирола и пропиленоксида гидропероксидным способом на ПАО «Нижекамскнефтехим». Стирол, фенол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, этилбензол, пропиленгликоль, молибден и другие вещества, содержащиеся в сточных водах, представляют собой чрезвычайно ценное сырье для химических предприятий.

Предлагается использовать СКФ экстракцию для разделения большинства вышеупомянутых органических компонентов стока в работах [109, 110].

Дело остается за малым - определением физико - химической природы экстрагента, определяющей предпочтительный (I-II) тип фазового поведения с перечисленными компонентами промышленного водного стока. И диоксид углерода в качестве потенциального экстрагента на начальном этапе вполне ожидаем.

На рисунках [3.8 – 3.13] приведены фазовые равновесия для бинарных систем, включающих диоксид углерода и вышеперечисленные органические компоненты водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим».

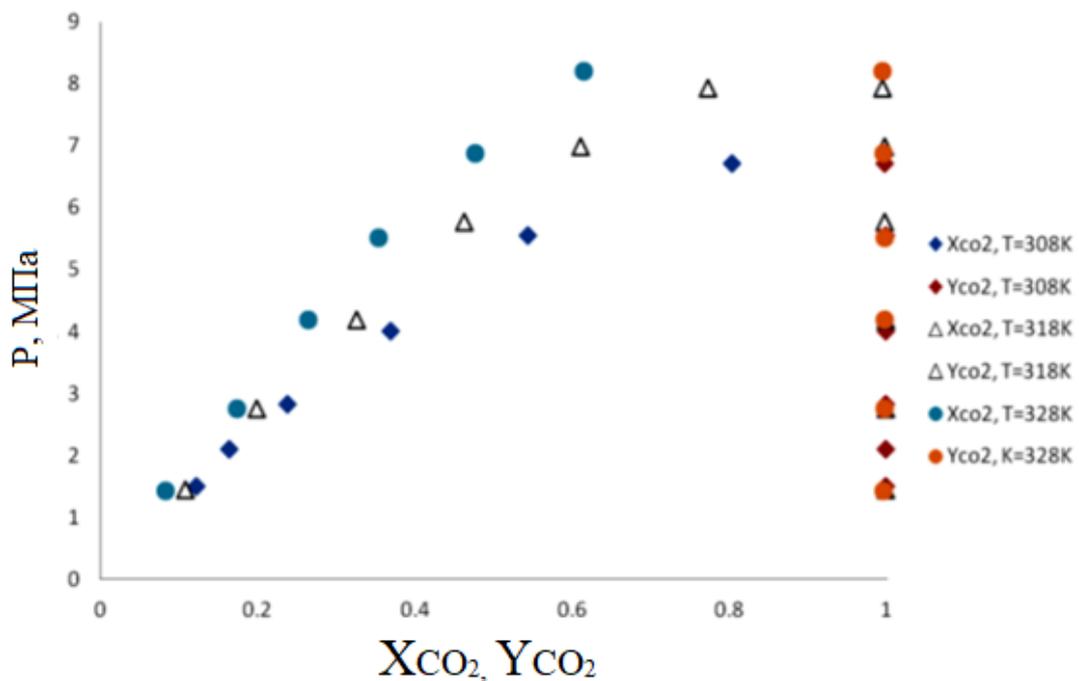


Рисунок 3.8 – Фазовое равновесие системы «CO<sub>2</sub> – стирол» [111]

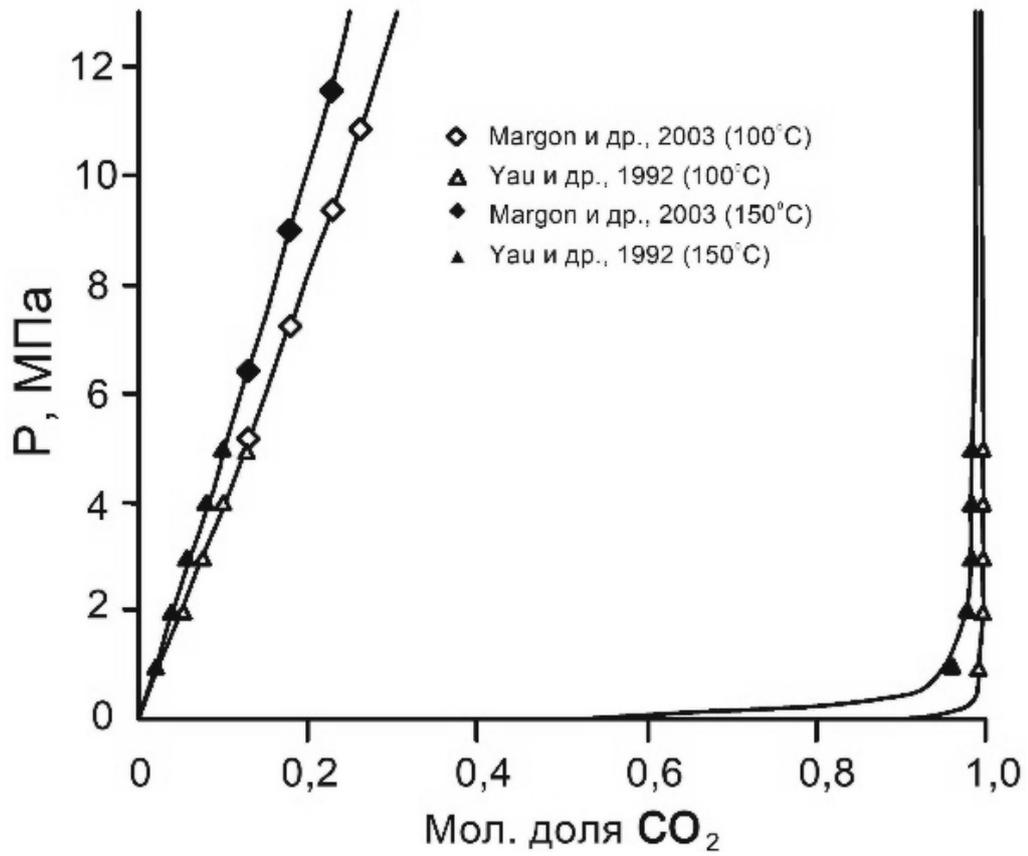


Рисунок 3.9 – Фазовое равновесие системы « $\text{CO}_2$  – фенол» [112]

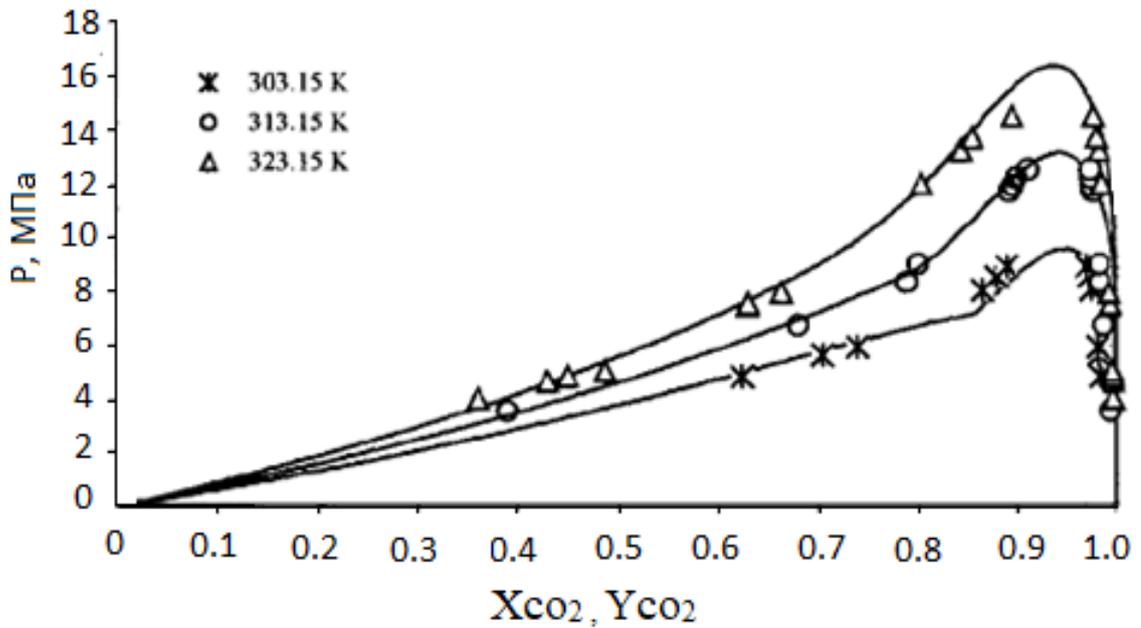


Рисунок 3.10 – Фазовое равновесие системы « $\text{CO}_2$  – метилфенилкарбинол» [113]

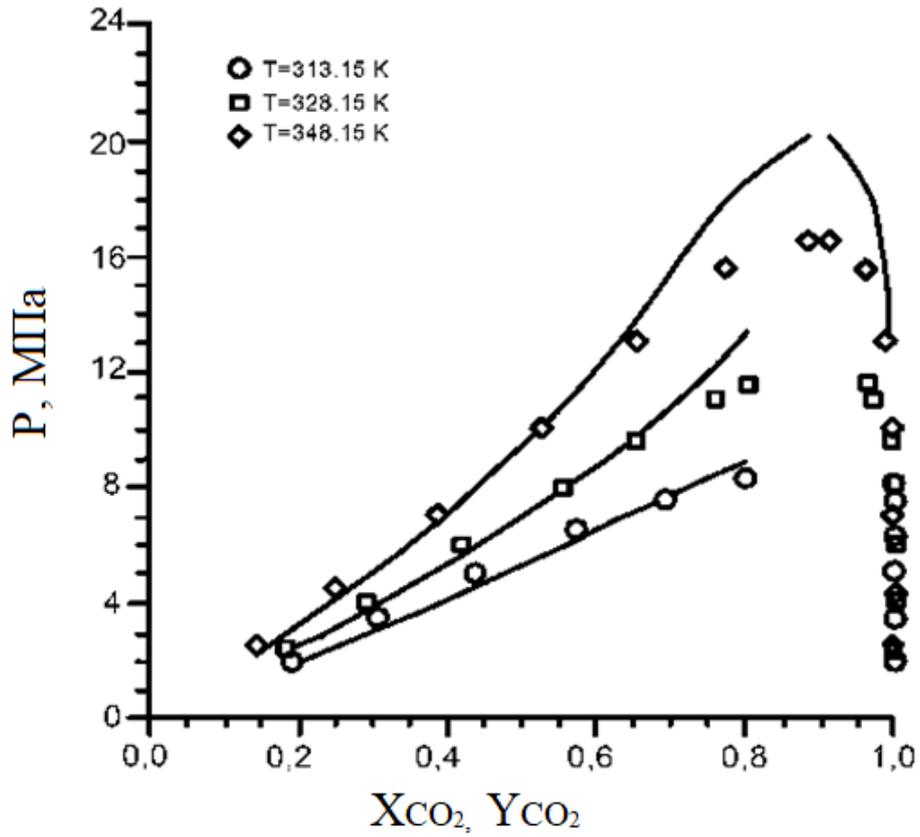


Рисунок 3.11– Фазовое равновесие системы « $\text{CO}_2$  – ацетофенон» [114]

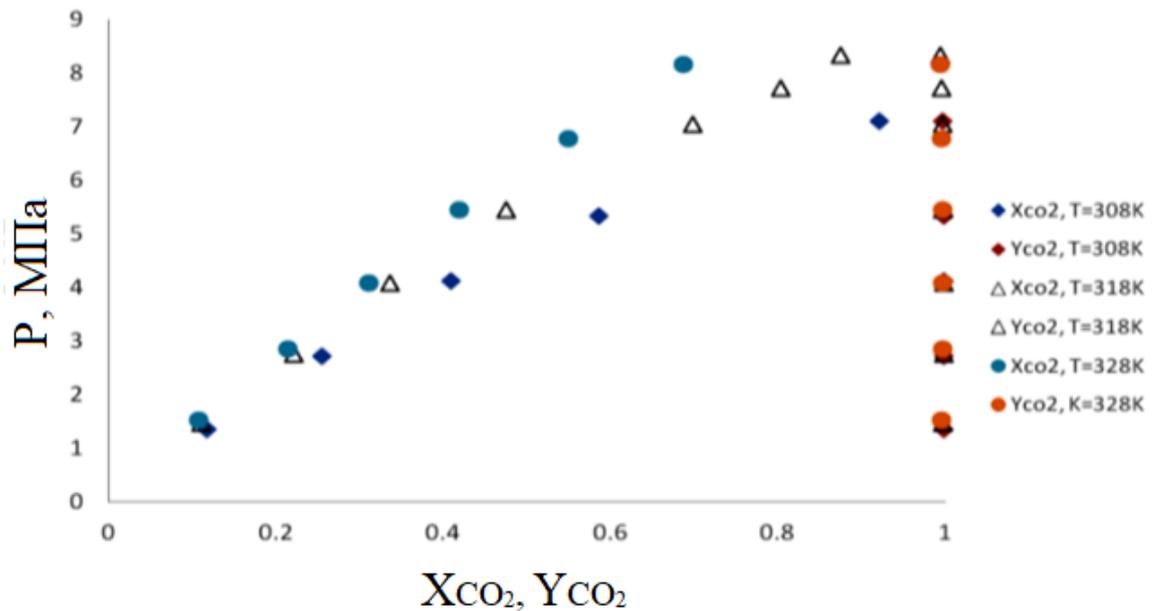


Рисунок 3.12 – Фазовое равновесие системы « $\text{CO}_2$  – этилбензол» [111]

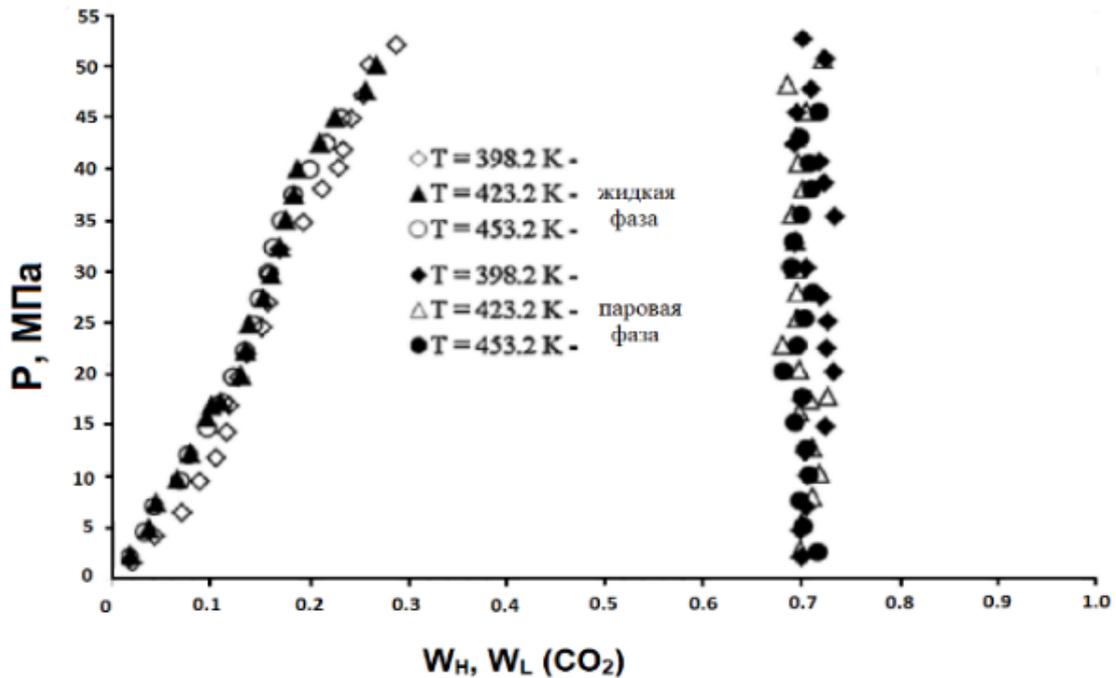


Рисунок 3.13 – Фазовое равновесие системы «CO<sub>2</sub> – пропиленгликоль» [115], где  $W_H, W_L$  – мольные доли CO<sub>2</sub> для жидкой и паровой фазы

Из приведенных рисунков казалось бы видно, что системы «CO<sub>2</sub> - стирол», «CO<sub>2</sub> - метилфенилкарбинол (МФК)», «CO<sub>2</sub> - ацетофенон» и «CO<sub>2</sub> - этилбензол» имеют предпочтительный для СКФ экстракционного процесса I - II тип фазового поведения с непрерывной критической кривой, тогда как в системах «CO<sub>2</sub> - фенол» и «CO<sub>2</sub> - пропиленгликоль» с V типом фазового поведения требуется изменение физико-химической природы экстрагента. Замена диоксида углерода на пропан - бутановую смесь в термодинамической системе с фенолом [116] привела к желаемому I - II тип фазового поведения (см. рис. 3.14).

Как следствие, СКФ экстракционный процесс с пропан / бутановым экстрагентом, в 7,8 раза превзошел эффективность СК - CO<sub>2</sub> экстракционного процесса [117]. Отмечу, что оба этих процесса реализованы в условиях, характеризуемых одинаковыми значениями длительности процесса и приведенных параметров состояния:  $\pi = P/P_{кр} = 2,440$ ;  $\tau = T/T_{кр} = 1,046$ .

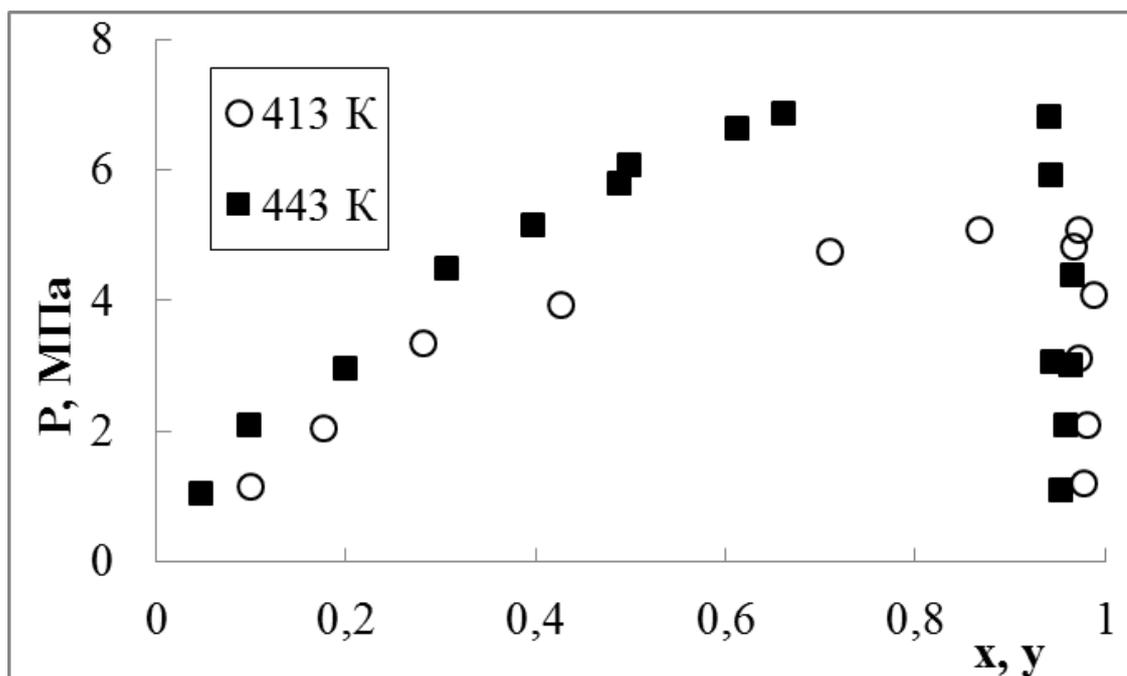


Рисунок 3.14 – Фазовое равновесие системы «пропан/бутан – фенол» [116]

В то же самое время подобная замена экстрагента в случае с пропиленгликолем не привела к смене типа фазового поведения бинарной системы. И, тем не менее, подбор подходящего экстрагента может решить обсуждаемую проблему повышения эффективности экстракционного процесса и в этом случае.

Критическая кривая «жидкость - жидкость» может измениться в сторону более высоких температур в случае ограниченной смешиваемости компонентов бинарной системы, что возвращает нас к неопределенности, на которую намекали при представлении систем с непрерывной критической кривой, соответствующих типам I - II фазового поведения. Этот сдвиг может в некоторых случаях привести к тому, что критическая кривая «жидкость-жидкость» попадет в область критических явлений «жидкость-жидкость-пар». В рамках указанной выше классификации такое фазовое поведение соответствует диаграмме III типа. Обсуждение этой ситуации необходимо, так как в данном случае наличие равновесия «жидкость - жидкость» и связанная с ним критическая точка

расслоения затрудняют определение соответствующей области реализации СКФ процесса экстракции.

В частности, по системе «CO<sub>2</sub> - МФК» присутствуют вопросы и некоторые признаки ее несоответствия I-II типу фазового поведения. Но этот вопрос может явиться предметом лишь следующей публикации.

### **3.5 Выводы по третьей главе**

1. Сосуществование термодинамически стабильных фаз в гетерогенной системе известно как фазовое равновесие. Оно основан на равенстве температур во всех компонентах системы (тепловое равновесие), равенстве давлений по всему объему системы (механическое равновесие) и равенстве химических потенциалов компонентов (стехиометрический) во всех фазах системы. Это приводит к сбалансированному распределению компонентов между фазами.

2. Растворимость целевого компонента в экстрагенте в технологических условиях (как одно из ключевых свойств фазовых равновесий бинарных систем) сильно влияет на эффективность экстракции.

3. Ключом к совершенствованию процесса экстракции может быть выбор подходящего растворителя, который обеспечивает фазовое поведение типа I или типа II с растворенным веществом, и выполнение процесса экстракции в условиях СКФ вне бинодали.

4. В сверхкритическом флюидном режиме (для бинарных систем с фазовым поведением I-II типа), отличном от бинодального состояния, ограничений на смешиваемость растворенных веществ и растворителей нет. Это значительно повышает эффективность процесса СКФ экстракции.

## Глава 4 Экспериментальная база для исследования теплофизически свойств рабочих сред каталитического процесса окисления водного стока в СКФ условиях

### 4.1 Вещества и материалы, использованные в экспериментах

#### Материалы

Образцы ацетофенона (номер CAS 98-86-2, химическая формула  $C_8H_8O$ ,  $M = 120,15 \text{ г.моль}^{-1}$ ) и толуола (номер CAS 98-86-2, химическая формула  $C_7H_8$ ,  $M = 92,14 \text{ г.моль}^{-1}$ ) были предоставлены компанией АО «ЭКОС-1» (Россия) и были использованы без дополнительной очистки.

В таблице 4.1 перечислены коммерческие источники, чистота, содержание воды и метод анализа образцов, использованных в настоящей работе.

Таблица 4.1 – Описание образцов, использованных в данной работе

Химическое название	Содержание воды (% масс)	Чистота (% масс)	Источник
Ацетофенон	0,01	$\geq 99$ (LGC)	АО «ЭКОС-1» (Россия)
Толуол	-		
CO <sub>2</sub>	-		-
Пропан	-		-
Бензиловый спирт	-	99,5	АО «ЭКОС-1»

### 4.2 Экспериментальная установка по исследованию фазового равновесия

Оптическая кювета высокого давления использовалась в экспериментальной установке для исследования фазового состояния

термодинамической системы  $\text{CO}_2$  - ацетофенон в околукритической области состояния (см. рис. 4.1).

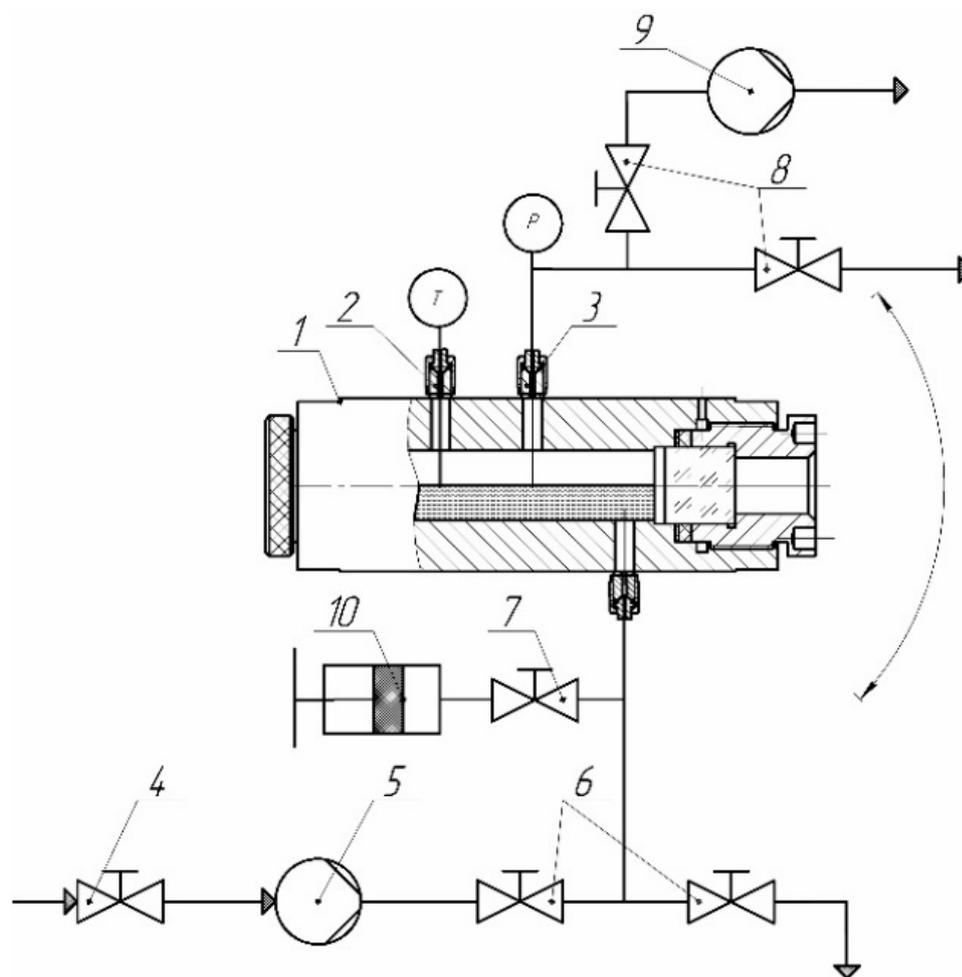


Рисунок 4.1 – Экспериментальная установка для исследование фазового равновесия: 1 - оптическая ячейка; 2 - датчик температуры (термопара); 3 - датчик давления; 4 - вентиль подачи газа; 5 - насос высокого давления; 6, 7, 8 - вентили; 9 - вакуумный насос; 10 - поршневой пресс.

Оптическая ячейка предназначена для исследования фазовых равновесий при давлениях до 50 МПа и температурах до 473 К. Она состоит из цилиндрического корпуса (сталь 12X18Н10Т), крышек, сапфировых окон. На корпусе расположены штуцера для подсоединения к системам заполнения и отбора проб, измерения температуры и давления. Рабочий объем ячейки

составляет 30 см<sup>3</sup>. Уплотнение сапфировых окон выполнено с помощью тефлоновых колец.

Температура ячейки измеряется хромель - алюмелевой термопарой с точностью до  $\pm 0,1$  К. Давление в ячейке измеряется образцовым манометром.

Суммарная погрешность измерений давления составляет 0,05 %. Достоверность и точность исследования фазовых равновесий исследуемого образца, адекватность работы установки подтверждены измерениями фазовых равновесий бинарной системы «СО<sub>2</sub> - толуол» с надежными, хорошо известными и доступными экспериментальными данными. Отклонения от этих данных не превышают суммарной погрешности результатов измерений, оцениваемой в  $\pm 3,5$  %.

#### Порядок проведения работы

Предварительно промытая ячейка (1) с целью удаления паров растворителя и атмосферного воздуха высушивается вакуумным насосом. Затем производится разогрев ячейки до заданной температуры системой термостатирования, состоящей из электронагревателя, датчика температуры и регулятора температуры ТРМ202. Для минимизации тепловых потерь внешняя поверхность ячейки покрыта слоем теплоизоляции.

После выхода на заданный температурный режим производится заполнение ячейки жидким компонентом через штуцер шприцевым жидкостным насосом. Количество жидкого компонента определяется весовым методом.

После установления теплового равновесия насосом (5) производится насыщение исследуемой жидкости. Подача газа сопровождается интенсивным перемешиванием путем вращения на  $\pm 45^0$  вокруг оси. После достижения заданного давления система выдерживается в течение 30 мин. Один - два контрольных эксперимента с отбором проб для анализа или изменением давления в оптической кювете могут доказать, что в термодинамической системе достигнуто равновесное состояние.

После достижения равновесного состояния в оптической ячейке перемешивание образца прекращается. Процесс достижения фазового равновесия

визуализирован через систему видео наблюдения с внешней веб камерой и записью изображения на ПК. Программа записи данных с экрана запускает единовременную запись изменения параметров системы (температуры и давления) с экрана ПК.

С целью визуализации процесса растворения газа в жидкости и изменения его объёма на торцевой зажимной гайке вокруг смотрового окна ячейки установлен реперный диск с горизонтальными линиями равного шага. В процессе работы имеется возможность взятия проб на анализ, как жидкой, так и газовой фаз.

Отбор и анализ проб осуществляется следующим образом. Пробоотборник перед отбором пробы взвешивается на электронных весах с точностью  $\pm 0,001$  г. Отбор происходит путем подсоединения пробоотборника к одной из систем коммуникаций оптической ячейки через полуоборотный микровентиль, что обеспечивает быстрый отбор пробы.

Для разделения пробы на газовую и жидкую фазы пробоотборник охлаждают и медленно выпускают газ. Унос растворенного вещества при выпуске газа предотвращается установкой уловителя на выходе пробоотборника. В результате отбора пробы происходит нарушение равновесной фазовой концентрации, поэтому повторный анализ пробы возможен только после установления равновесного состояния при других параметрах.

Тестовые измерения.

Достоверность и точность исследования фазовых равновесий исследуемого образца, адекватность работы установки подтверждены измерениями фазовых равновесий бинарной системы «CO<sub>2</sub> - толуол» с хорошо известными и надежными, доступными экспериментальными данными [118 – 122].

Отклонения от данных не превышают суммарной погрешности измерений  $\pm 3,5$  % (см. рис. 4.2 и 4.3).

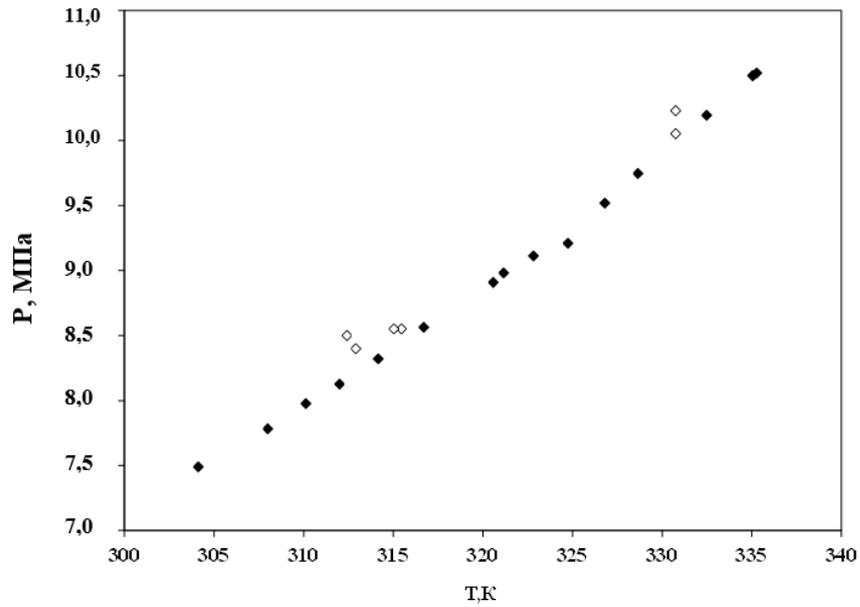


Рисунок 4.2 – Критическая кривая бинарной смеси «CO<sub>2</sub> - толуол»: ◆ - литературные данные [118 - 122]; ◇ – настоящее исследование

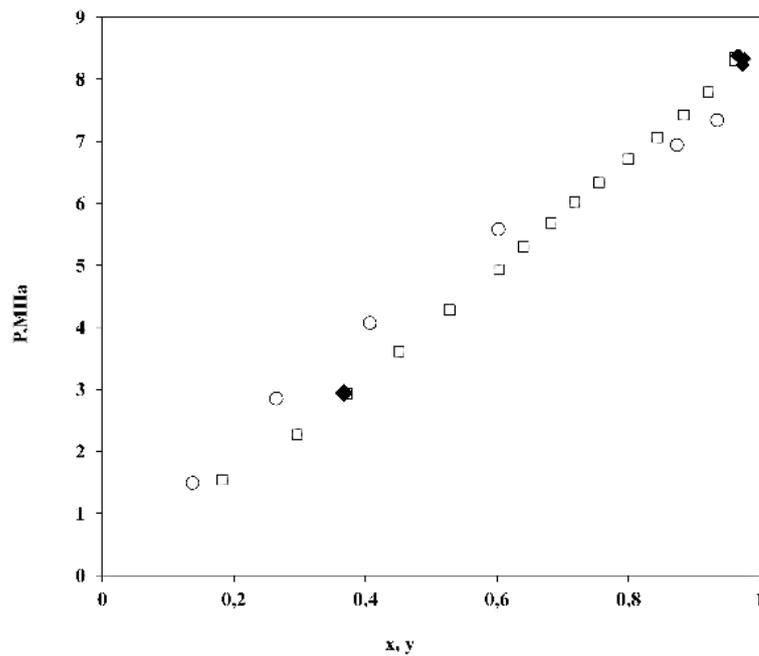


Рисунок 4.3 – Жидкостная ветвь фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub> - толуол» при T = 313 K: ○ - литературные данные [120]; □ - литературные данные [121]; ◆ – настоящее исследование

### 4.3 Экспериментальная установка для исследования растворимости веществ в СКФ средах

Исследования растворимости в околокритической области состояния бинарной системы I - II типа фазового поведения, предполагающей в условиях экспериментов, как наличие, так и отсутствие границы раздела фаз выполнено на экспериментальной установке динамического типа, схема которой приведена на рисунке 4.4

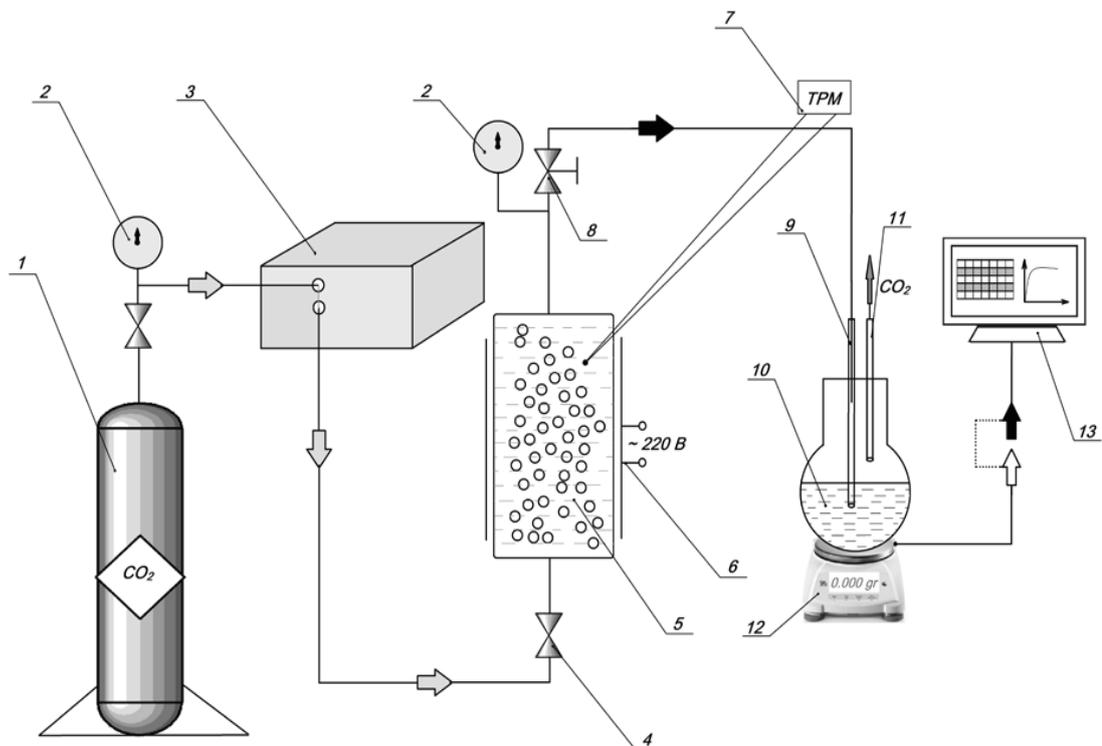


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в СКФ средах: 1 - баллон с газом; 2 - манометр; 3 - насос ВД; 4 - входной вентиль экстрактора; 5 - экстрактор; 6 - нагреватель; 7 - датчик температуры (термопара); 8 – выходной регулирующий вентиль экстрактора; 9 - трубка для подачи в стеклянную колбу; 10 - стеклянная колба; 11 - трубка выхода газа; 12 - электронные лабораторные весы с автоматической записью; 13 – персональный компьютер

### Методика проведения исследований.

Предварительно рассчитанный объем модельной жидкости (ацетон) с помощью мерной пипетки заливается в экстрактор (5) через выходной регулирующий вентиль экстрактора 8, входной вентиль (4) закрыт. CO<sub>2</sub> из баллона (1) поступает в насос высокого давления (3), где предварительно сжижается, насос обеспечивает расход флюида в пределах (0,01 – 24) мл/мин и сжатие до сверхкритического давления. Далее газ из насоса ВД (3) поступает в экстрактор (5) через входной вентиль экстрактора (4). Давление в экстракторе контролируется с помощью манометра (2). При заполнении экстрактора флюидом и выравнивании давлений на манометре и насосе ВД происходит насыщение сверхкритического растворителя ацетоном в течении заданного времени (30 мин). Обогрев экстрактора до сверхкритической температуры осуществляется с помощью электронагревателя (6), температура в экстракторе измеряется термопарой ТХА и регулируется терморегулятором (7) марки ТРМ-1 «Овен». По достижении заданных параметров Р и Т, с помощью выходного регулирующего вентиля (8) устанавливается постоянный расход CO<sub>2</sub> с растворенным экстрактом (ацетоном) Затем экстрагент CO<sub>2</sub> с ацетоном через трубку для подачи (9) барботирует в стеклянную колбу (10), заполненную на 100 мл бидистиллятом воды. При понижении давления ниже критического значения CO<sub>2</sub> испаряется, а экстракт (ацетон) растворяется в воде. Колба (10) находится на платформе электронных лабораторных весов (8) с автоматической записью марки ОКБ «Веста», что позволяет отслеживать динамику изменения массы экстракта (ацетона), растворенного в воде. Изменение массы записывается с использованием стандартного заводского ПО на персональный компьютер. В дальнейшем по полученным зависимостям изменения массы экстракта от времени процесса рассчитывается его количество. Для уточнения результатов проводится взвешивание всего экстрактора (Весы лабораторные CAS CUX-4200H). Раствор, находящийся в колбе передаётся на хроматографический анализ. По окончании эксперимента закрывается вентиль баллона (1), выключается насос ВД (3),

производится удаление остатков ацетона из экстрактора (5) открыванием выходного регулирующего вентиля (8) экстрактора (5).

#### 4.4 Экспериментальная установка для исследования теплоемкости веществ и их смесей

Сканирующий калориметр ИТ-с-400 использовался в конфигурации для исследования изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне температур и давлений (см. рис. 4.5).

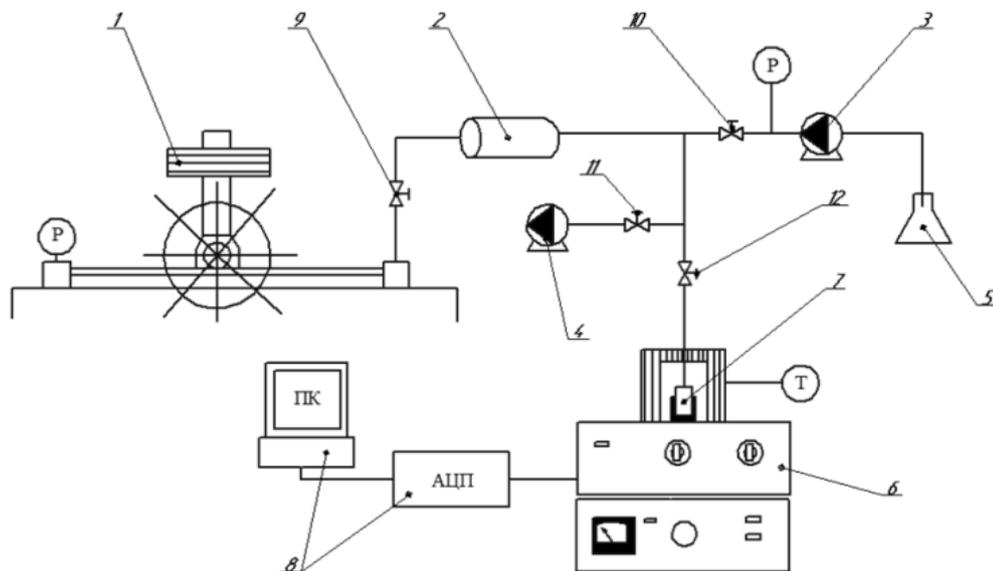


Рисунок 4.5 – Экспериментальная установка для исследования изобарной теплоемкости: 1 – грузопоршневой манометр МП-600; 2 – сильфонный разделительный сосуд; 3 – насос шприцевой LIQUOPUMP 312/1; 4 – насос вакуумный; 5 – мерная колба; 6 – измеритель теплоемкости ИТ-с-400; 7 – измерительная ячейка; 8 – система сбора и обработки данных; 9, 10, 11, 12 – вентили высокого давления

Основным элементом установки является измеритель теплоемкости ИТ-с-400 (поз. 6), состоящий из блока измерения, блока питания и блока управления.

Его применимость в определении удельной теплоемкости твердых, сыпучих или волокнистых материалов, а также жидкостей при атмосферном давлении, зависящих от температуры. Исследование основано на методе сравнения с использованием динамического С - калориметра, тепломера и адиабатической оболочки, где температура оболочки поддерживается постоянной на уровне калориметра.

Формула для расчета изобарной теплоемкости:

$$C_p(P,T) = C_p''(P,T) \cdot \frac{m''}{m} \cdot \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0}, \quad (4.1)$$

где:  $C_p(P,T)$ ,  $C_p''(P,T)$  – изобарные теплоемкости исследуемого компонента при давлении  $P$  и температуре  $T$  и эталонного образца при давлении  $P_0$  и температуре  $T_0$ , {Дж/(кг·К)};  $m$  и  $m''$  - массы образца и эталонного вещества, (кг);  $\tau$  и  $\tau''$  - время запаздывания измерительных термопар для исследуемого и эталонного образцов, соответственно, (сек);  $\tau_0$  - время запаздывания измерительных термопар пустой ячейки, (сек).

Контрольные измерения  $C_p$  н-бутилового спирта проводились в интервале температур (363 – 513) К и давления 18,4 МПа. Полученные значения в пределах суммарной погрешности результатов измерений согласуются с литературными данными. Разница не превышает  $\pm 1,5$  %.

#### 4.5 Выводы по четвертой главе

1. Представлен метод измерения фазовых равновесий бинарных систем на экспериментальной установке с использованием оптической ячейки высокого давления.

2. Приведена схема исследования растворимости в окологкритической области состояния бинарной системы I - II типа фазового поведения, предполагающей в условиях экспериментов, как наличие, так и отсутствие

границы раздела фаз, выполненной на экспериментальной установке динамического типа.

3. Для исследования изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне температур и давлений имеется экспериментальная установка на базе сканирующего калориметра ИТ-с-400.

## Глава 5 Результаты опытных данных по теплофизическим свойствам

### 5.1 Фазовые равновесия бинарных систем

Экспериментально определены фазово-равновесные составы двух бинарных смесей бензилового спирта ( $C_7H_8O$  - фенилметанол, "ч.д.а.", АО «ЭКОС» ( $n_D^{20} = 1,5396$ ;  $\rho_4^{20} = 1,046$  кг/м<sup>3</sup>) с содержанием основного вещества не менее 99,5 %) с диоксидом углерода (см. рис. 5.1) и пропаном (см. рис. 5.2). Выбор бензилового спирта вместо МФК, являющегося компонентом водного стока и имеющего I - II тип фазового поведения, объясняется тем, что МФК может находиться в двух модификациях 1-фенилэтанол и 2-фенилэтанол. При этом, при определенных условиях 1- фенилэтанол переходит в 2- фенилэтанол, меняя при этом фазовое поведение на непередпочтительный V - VI тип. Бензиловый спирт (фенилметанол) близок по свойствам к МФК и менее изучен.

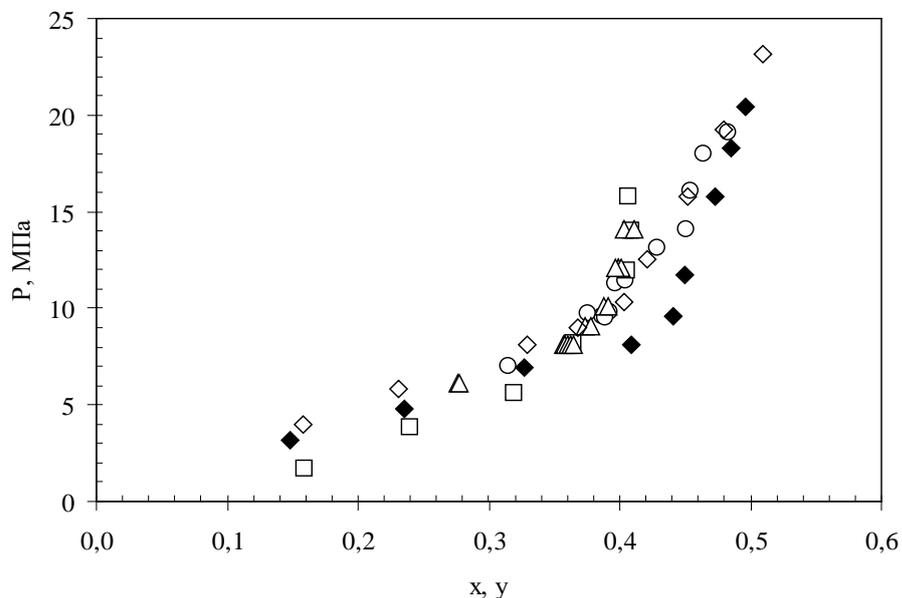


Рисунок 5.1 – Жидкостная ветвь фазового равновесия бинарной смеси «CO<sub>2</sub> - бензиловый спирт» (V тип фазового поведения) по результатам исследований. T = 313,15 К: ○ - настоящее исследование; □ - [123]; △ - [124]; T = 308,15 К: ◆ - [125]; T = 318,15 К: ◇ - [125]

Согласно рисунок 5.1 полученные диссертантом значения в интервале значений давлений (7 – 12) МПа,  $x = (0,3 - 0,45)$  в пределах неопределенности измерений. При давлениях выше 12 МПа зависимость  $P, x$ , установленная диссертантом идентична аналогичной зависимости Чен Х. и др. Итак, смена легколетучей компоненты смеси в лице диоксида углерода на пропан (см. рис. 5.2) привела к изменению типа фазового равновесия с V на предпочтительный I - II-ой.

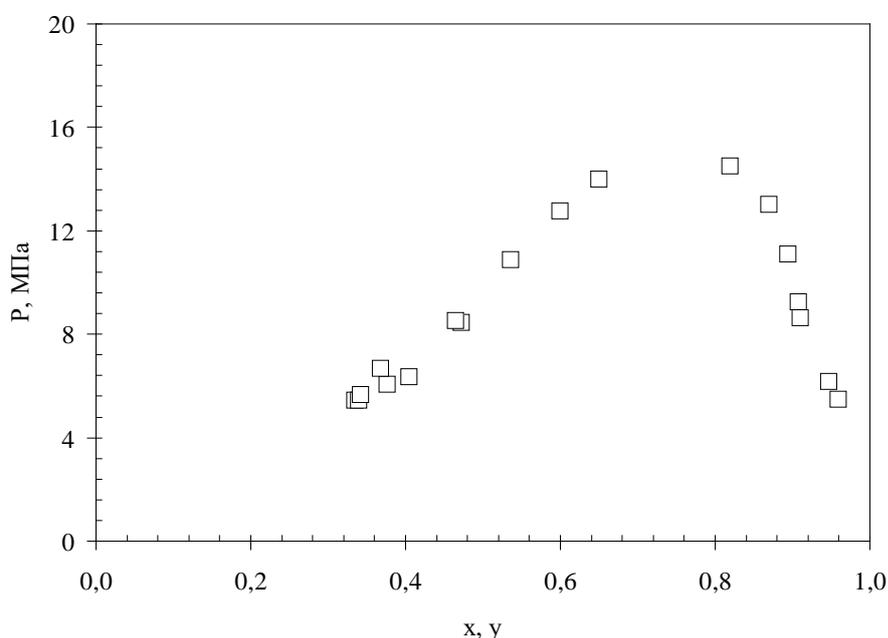


Рисунок 5.2 – Фазовое равновесие бинарной смеси « $C_3H_8$  - бензиловый спирт» по результатам настоящего исследования (I - II тип фазового поведения):  $T = 383,15$  К

Установление термодинамических условий, отвечающих отсутствию границы раздела фаз в СКФ области для бинарных систем I - II типа фазового поведения « $CO_2$  - ацетофенон» и « $CO_2$  - ацетон» проведено при  $T = 313,15$  К в диапазоне давлений  $P = (2 - 11)$  МПа. Результаты исследования (диаграммы фазового равновесия и фото образцов) приведены на рисунках 5.3 и 5.4.

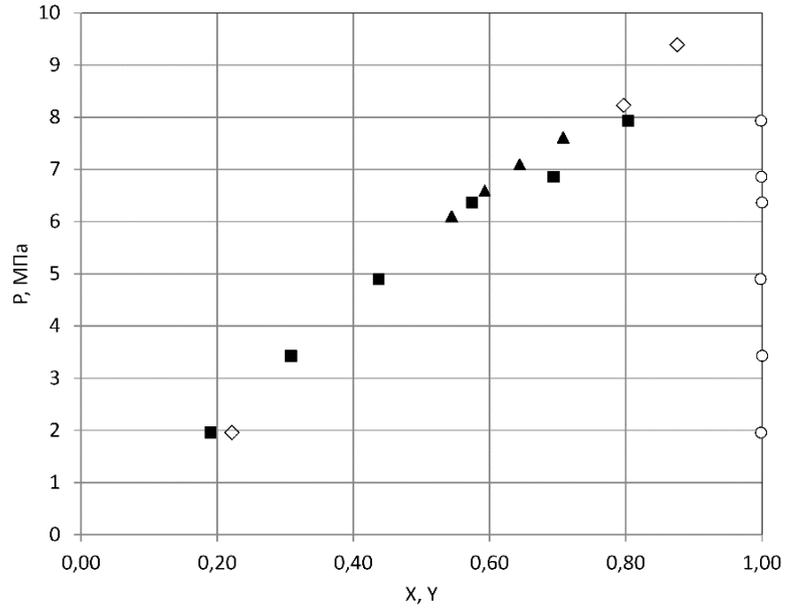


Рисунок 5.3 – Фазовое равновесие бинарной смеси «CO<sub>2</sub>–ацетофенон» (I-II тип фазового поведения): T = 313,15 К: ▲ – [126]; ■ – [127]; ◇ – настоящее исследование

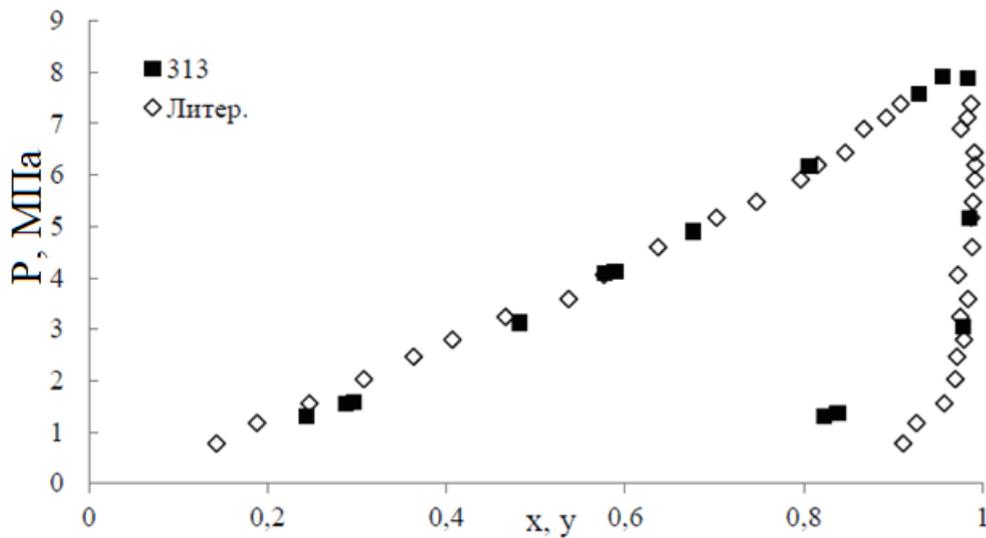


Рисунок 5.4 – Фазовое равновесие бинарной смеси «CO<sub>2</sub> - ацетон» (I - II тип фазового поведения): T = 313,15 К: ■ – настоящее исследование; ◇ – литературные данные

Фазовое состояние бинарной системы «CO<sub>2</sub> - ацетофенон» исследовано при T = 313 К в диапазоне давлений P = (2 – 11) МПа. Результаты исследования (фото образцов и диаграмма фазового равновесия) приведены на рисунке 5.5.



а) 313 К; 2 МПа



б) 313 К; 8,35 МПа



в) 313 К; 8,95 МПа



г) 313 К; 10,2 МПа



д) 313 К; 10,97 МПа

Рисунок 5.5 – Фазовые состояния бинарной смеси «CO<sub>2</sub> - ацетофенон» в различных термодинамических условиях: А, Б, В - докритическое равновесие «жидкость-пар»; Г, Д - газофазная бинарная смесь в СКФ области состояния за пределами бинодали с проявлением эффекта критической опалесценции при условии «Г»

В результате исследования установлен узкий диапазон давлений, соответствующий критическому давлению смеси по отношению к температуре 313,15 К, что также значительно сократило область неисследованных значений мольной концентрации летучего компонента в жидкой фазе рассматриваемой бинарной смеси. Учитывая, что явления критической опалесценции видны со стороны газовой фазы, близкой к критической точке, (СКФ) области для системы «CO<sub>2</sub> – ацетофенон», можно заключить, что  $P_{кр} \sim 10,19$  МПа.

## 5.2 Растворимость и «псевдорастворимость» ацетона в CO<sub>2</sub>

На рисунке 5.6 приведена кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК - CO<sub>2</sub>. Измерения проведены при  $T = 313,15$  К,  $P = 10,4$  МПа и критическом соотношении мольных долей компонентов смеси ( $x=y$ ,  $C_{ацет} = 0,019$  мол. д.), что отвечает СКФ области состояния бинарной системы и отсутствию границы раздела фаз.

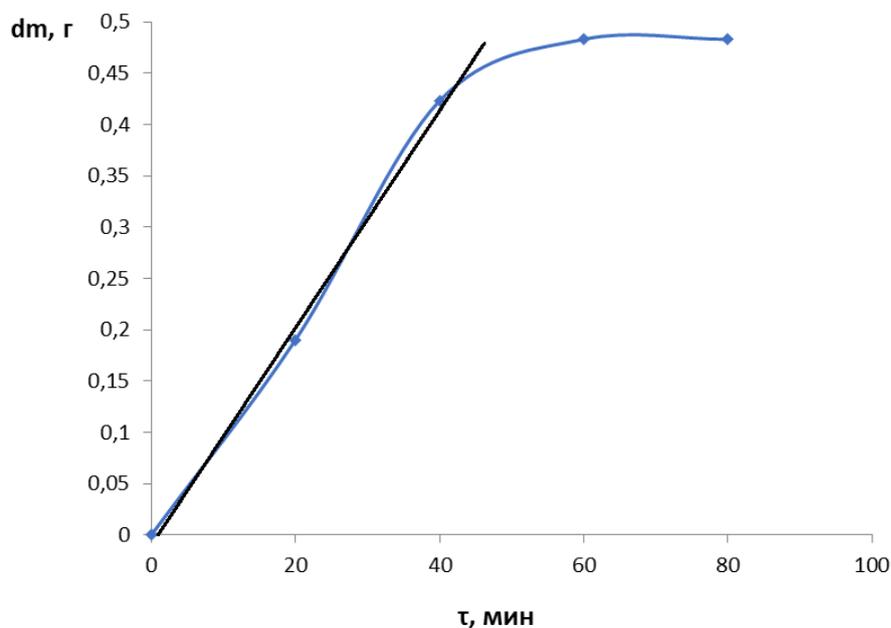


Рисунок 5.6 – Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК - CO<sub>2</sub>:  $T =$

313,15 К,  $P = 10,4$  МПа,  $C_{\text{ацет}} = 0.019$  мол. д., расход  $\text{CO}_2 = 1$  мл/мин (наклонная прямая - режим равновесной концентрации).

На рисунке 5.7 приведены результаты исследования растворимости ацетона в  $\text{CO}_2$  (в СКФ области состояния за пределами бинодали и в отсутствии границы раздела фаз), проведенного при  $T = 313,15$  К в диапазоне давлений (10,5 - 19,6) МПа, концентрации ацетона  $C_{\text{ацет}} = 0,019$  мол. д. и расходе  $\text{CO}_2 = 1$  мл/мин.

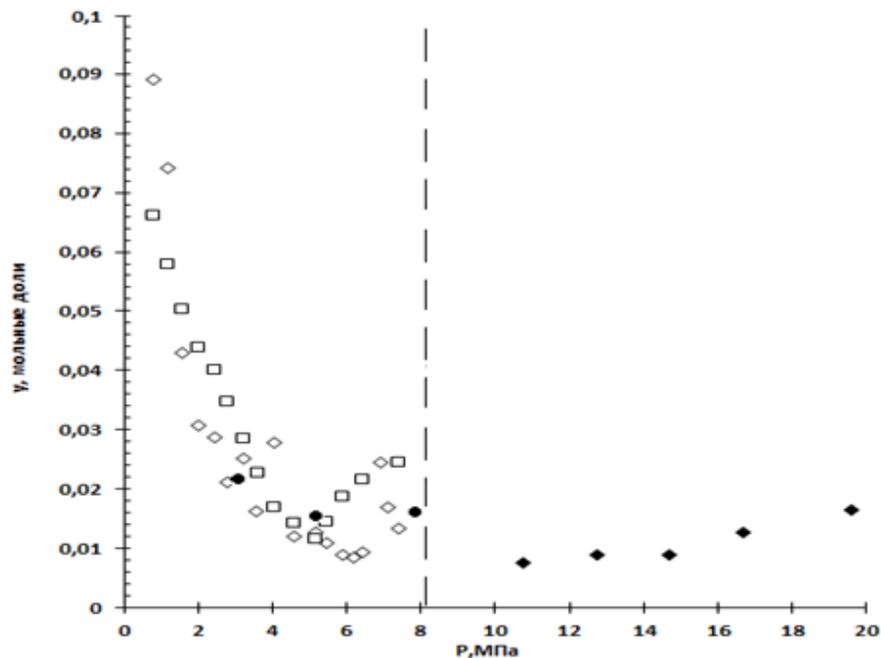


Рисунок 5.7 – Растворимость ацетона в диоксиде углерода при  $T = 313,15$  К:  $\square$  – [128];  $\diamond$  – [129];  $\bullet$  – настоящая работа (на основе результатов для паровой ветви бинодали);  $\blacklozenge$  – настоящая работа (СКФ область состояния); исходная концентрация ацетона в измерительной ячейке = 4,12 % мол. (горизонтальная прямая)

На рисунке 5.8 приведены результаты оценки концентрации растворенного в СК -  $\text{CO}_2$  ацетофенона (АФ), метилфенилкарбинола (МФК) и пропиленгликоля (ПГ) на этапе сепаратора в рамках динамического метода исследования растворимости, как функции исходного объема заполнения измерительной ячейки

растворяемым веществом. При этом, если системы «CO<sub>2</sub> - АФ» и «CO<sub>2</sub> - МФК» имеют одинаковый I - II тип фазового поведения, то система «CO<sub>2</sub> - ПГ» демонстрирует V тип фазового поведения. Отсутствие зависимости концентрации ПГ в СК - CO<sub>2</sub> от степени заполнения ячейки указывает на то, что концентрация в данном случае проявляет все признаки растворимости, являющейся равновесной концентрацией растворяемого в растворителе и определяемой лишь физико - химической природой компонентов смеси и основными параметрами состояния (Т, Р). Тогда, как пусть слабая для МФК и сильная для АФ зависимости концентрации от степени заполнения ячейки растворяемым веществом указывают на то, что в СКФ области состояния анализируемая концентрация проявляет признаки технологического параметра, который в работе [130] был назван «псевдорастворимостью» ( $y^*$ ).

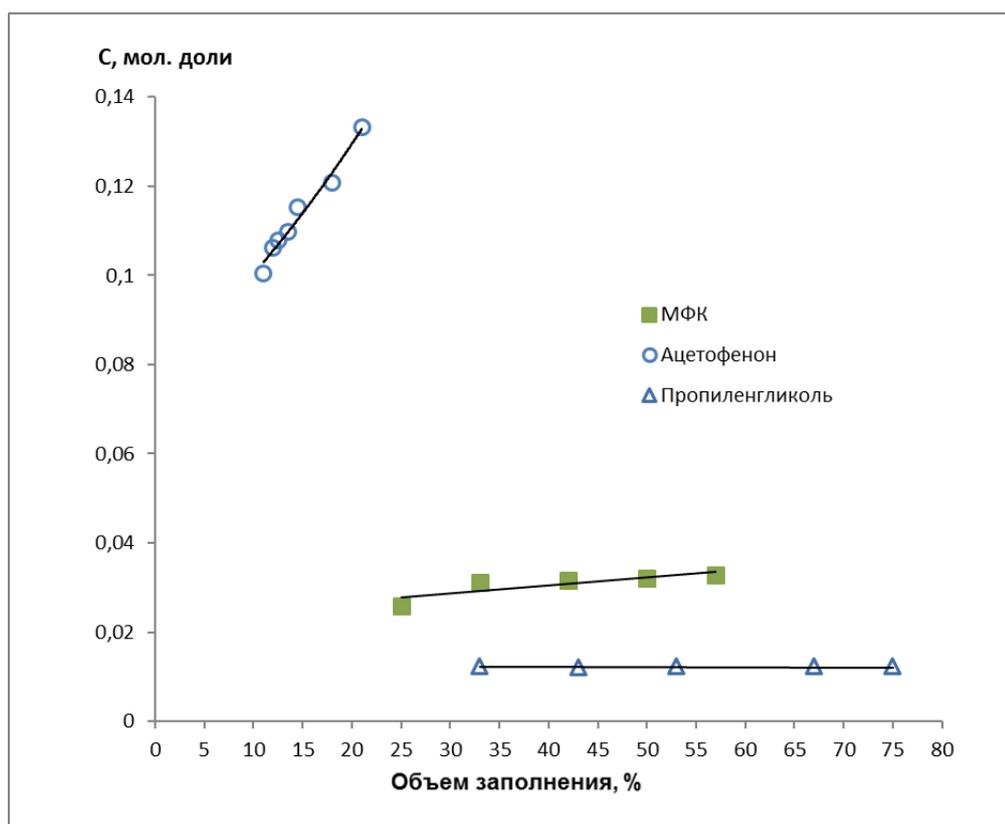


Рисунок 5.8 – Концентрация АФ, МФК и ПГ в CO<sub>2</sub> на этапе сепаратора в рамках динамического метода исследования растворимости: Т = 323 К, Р = 20 МПа, расход CO<sub>2</sub> = 1 мл/мин

Отличия систем I-II и V типов фазового поведения заключаются и в том, что концентрации легколетучей компоненты ( $\text{CO}_2$ ) на жидкостных ветвях диаграмм фазового равновесия принципиальным образом разнятся и, в частности,  $x \sim (0,3 - 0,4)$  (V тип фазового поведения) и  $x \sim (0,8 - 0,9)$  (I-II тип фазового поведения), что определяет более высокую степень набухания растворяемого вещества при его насыщении растворителем для систем I-II типа фазового поведения. Как следствие, равновесный механизм «растворимости» дополняется неравновесной составляющей, вызванной превышением объема ячейки растворения объемом набухшей системы, формируя тем самым характеристику, ранее названную «псевдорастворимостью».

На рисунках 5.9 и 5.10 приведены результаты реализации методики исследования «псевдорастворимости» применительно к системе « $\text{CO}_2$  -ацетон».

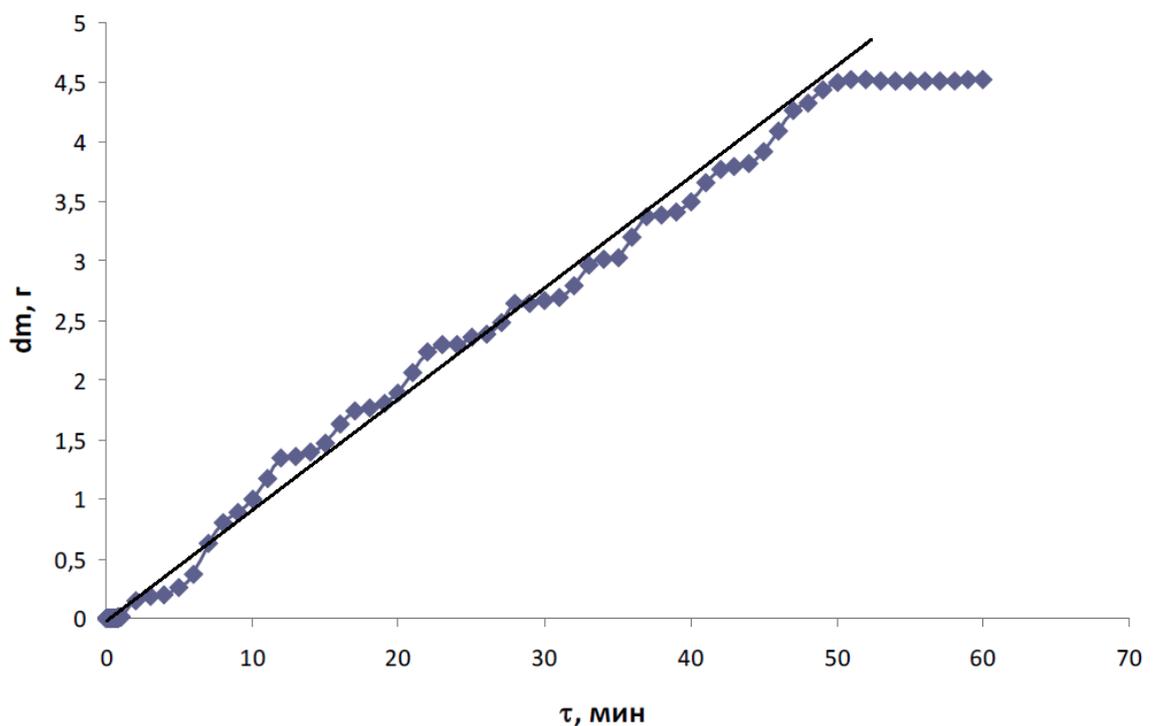


Рисунок 5.9 – Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования «псевдорастворимости» ацетона в СК- $\text{CO}_2$ :  $T = 313,15 \text{ K}$ ;  $P = 14,7 \text{ МПа}$ , расход  $\text{CO}_2 = 1 \text{ мл/мин}$ ,  $V_{\text{зап}} = 40\%$

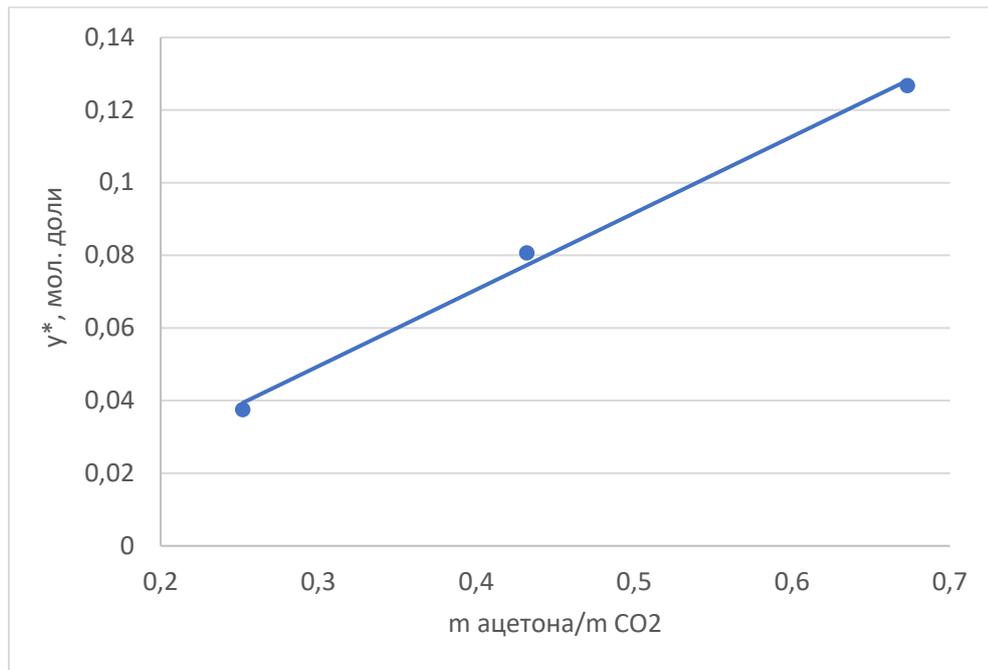


Рисунок 5.10 – «Псевдорастворимость» ( $y^*$ ) ацетона в СК - CO<sub>2</sub> как функция исходных значений массового соотношения «ацетон / CO<sub>2</sub>»: T = 313,15 К; P = 14,7 МПа; расход CO<sub>2</sub> = 1 мл/мин, внутренний объем измерительной ячейки = 66,758 мл

Сопоставление результатов, приведенных на рисунках 5.7 и 5.10 указывает на очевидную предпочтительность принципа «псевдорастворимости», который может явиться основой для повышения эффективности соответствующих практических приложений.

Дополнительно рассмотрены случаи зависимости доли уносимого ацетона с CO<sub>2</sub> от времени процесса для двух различных давлений (рис. 5.11). При P = 11 МПа наглядно показан учет растворимости CO<sub>2</sub> в улавливаемой воде и, в связи с этим, произведенное уточнение по чистой растворимости ацетона в CO<sub>2</sub>.

С учетом результатов (рис. 5.11) виден прирост по изменению массы, а, следовательно, и по растворимости ацетона с повышением давления ограничивающийся порядком 40 мин проведением процесса. Можно также отметить, что и диффузия, в данном случае, будет иметь склонность к росту при длительности процесса, не превышающим данный временной интервал.

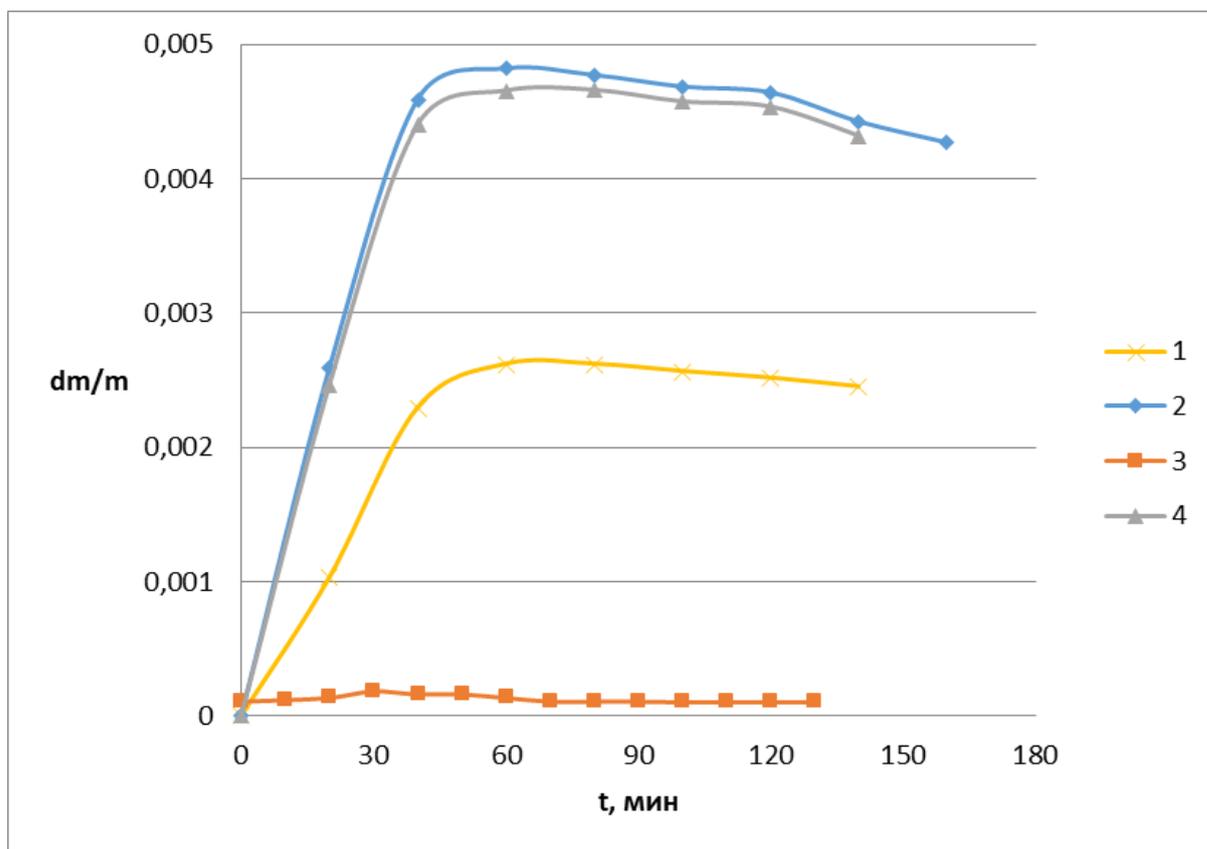


Рис. 5.11 – Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК - CO<sub>2</sub>: T = 313,15 К; P = 10,4 МПа, C<sub>ацет</sub> = 0,019 мол. д., расход CO<sub>2</sub> = 1 мл/мин для случаев: 1 – P = 9 МПа; 2 – P = 11 МПа; 3 – P = 11 МПа (без ацетона); 4 – P = 11 МПа (разница между данными в процессах 2 и 3)

### 5.3 Изобарная теплоемкость метифенилкарбинола

На рисунке 5.12 приведены результаты исследования изобарной теплоемкости МФК, проведенного в диапазоне температур T = (323 – 473) К, при давлениях до 24,5 МПа.

Во всем исследованном диапазоне изменения параметров состояния C<sub>p</sub> возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением давления.

Погрешность измерения расчета изобарной теплоемкости.

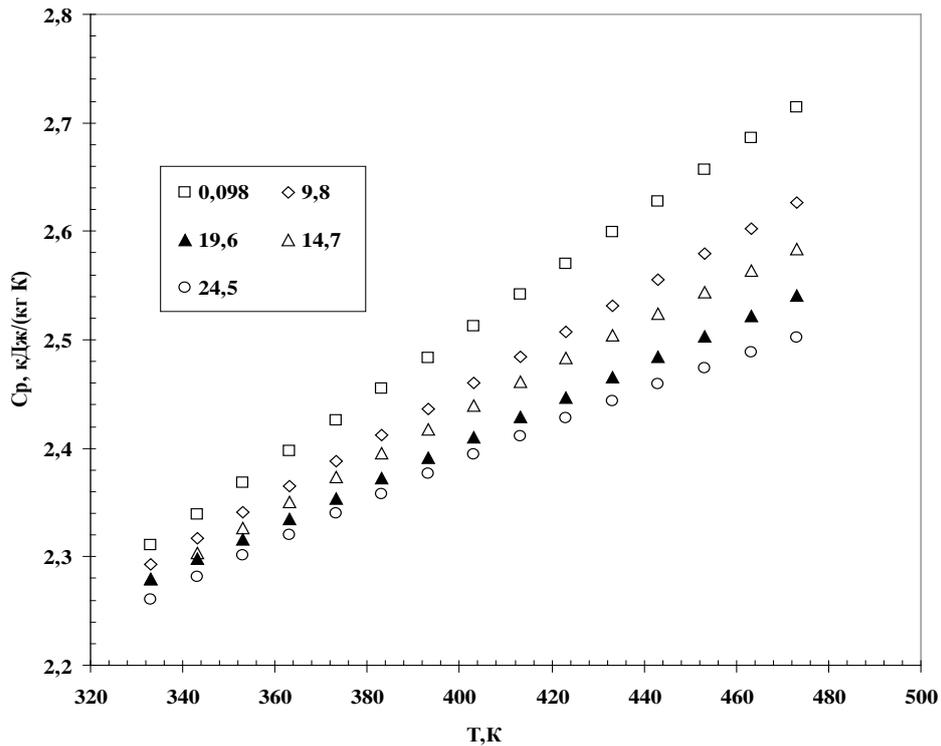


Рисунок 5.12 – Изобарная теплоемкость МФК, как функция температуры и давления

Учитывая, что результаты изобарной теплоемкости формулируются как нелинейные функции, оценка косвенных измерений производится по критерию выбора метода измерения при выполнении следующих условий:

$$R_1 < 0,8 \cdot S, \quad (5.1)$$

где:  $R_1 = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2 \cdot f(x_1 + \Delta x_1, \dots, x_m + \Delta x_m)$  – остаточный член разложения исходной функции в ряд Тейлора;  $S$  – среднеквадратическое отклонение результата измерения, определяемое по формуле:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m (n_i)^2 \frac{S_i^2}{n_i}}. \quad (5.2)$$

После выбора стратегии обработки остаточный член функции (5.2) разлагается в ряд Тейлора, где  $R_1$  согласно уравнению равен:

$$\begin{aligned}
 R_1 = \frac{1}{2} & \left\{ \left[ \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}^2}} (\Delta C_P^{\text{ЭГ}})^2 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}^2}} (\Delta m^{\text{ЭГ}})^2 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^2} (\Delta m)^2 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial \tau^2} (\Delta \tau)^2 + \right. \right. \\
 & \left. \frac{\partial^2 C_P}{\partial \tau_0^2} (\Delta \tau_0)^2 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial \tau^{\text{ЭГ}^2}} (\Delta \tau^{\text{ЭГ}})^2 \right] + 2 \cdot \left[ \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \partial m^{\text{ЭГ}}} \Delta C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta m^{\text{ЭГ}} + \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \partial m} \Delta C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta m + \right. \\
 & + \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau} \Delta C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau + \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau_0} \Delta C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau_0 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau^{\text{ЭГ}}} \Delta C_P^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau^{\text{ЭГ}} + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}} \cdot \partial m} \Delta m^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta m + \\
 & + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau} \Delta m^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau_0} \Delta m^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau_0 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau^{\text{ЭГ}}} \Delta m^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau^{\text{ЭГ}} + \frac{\partial^2 C_P}{\partial \tau^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau} \Delta \tau^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau + \\
 & \left. \left. \frac{\partial^2 C_P}{\partial \tau^{\text{ЭГ}} \cdot \partial \tau_0} \Delta \tau^{\text{ЭГ}} \cdot \Delta \tau_0 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m \cdot \partial \tau^{\text{ЭГ}}} \Delta m \cdot \Delta \tau^{\text{ЭГ}} + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m \cdot \partial \tau_0} \Delta m \cdot \Delta \tau_0 + \frac{\partial^2 C_P}{\partial m \cdot \partial \tau} \Delta m \cdot \Delta \tau \right] \right\}. \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

Доверительная граница случайной погрешности результатов проведенных измерений рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = t_\alpha \cdot S, \quad (5.4)$$

где:  $t_\alpha$  – квантиль распределения Стьюдента при числе степеней свободы  $f = (n-1)$  и при доверительной вероятности  $P = 0,95$  (ГОСТ Р 50779.21-96).

Граница не исключенной систематической погрешности измерений находится по формуле:

$$\theta = k \sqrt{\sum_{i=1}^m \theta_i^2}, \quad (5.5)$$

где:  $k = 1,1$  – коэффициент, соответствующий доверительной вероятности  $P = 0,95$ ;  $\theta_i$  – граница  $i$  – ой не исключенной систематической погрешности.

Для рассматриваемого случая  $\theta$  определяется из уравнения:

$$\theta = 1,1 \left[ \left( \frac{\partial C_P}{\partial C_P^{\text{ЭГ}}} \right)^2 (\Delta C_P^{\text{ЭГ}})^2 + \left( \frac{\partial C_P}{\partial m^{\text{ЭГ}}} \right)^2 (\Delta m^{\text{ЭГ}})^2 + \left( \frac{\partial C_P}{\partial m} \right)^2 (\Delta m)^2 + \left( \frac{\partial C_P}{\partial \tau} \right)^2 [\Delta \tau]^2 + \left( \frac{\partial C_P}{\partial \tau_0} \right)^2 (\Delta \tau_0)^2 + \left( \frac{\partial C_P}{\partial \tau^{\text{ЭГ}}} \right)^2 (\Delta \tau^{\text{ЭГ}})^2 \right]^{1/2}. \quad (5.6)$$

Граница погрешности измерения вычисляется по формуле:

$$\Delta = K \cdot S_{\Sigma}, \quad (5.7)$$

где:  $S_{\Sigma}$  – оценка общего стандартного отклонения измерения;  $K$  – коэффициент, основанный на доле случайных и неисключенных систематических ошибок.

Значения  $S_{\Sigma}$  и  $K$  определяются из соотношений:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3} + S^2} \quad (5.8)$$

$$K = \frac{\varepsilon + \theta}{S + \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3}}}. \quad (5.9)$$

Из (5.3) получено:  $R_1 = 0,00936712$ , что меньше, чем  $0,8 \times S = 0,8 \times 0,0537 = 0,04296$ , что удовлетворяет условию (5.1).

В таблице 5.1 приведены результаты оценки погрешности измерения  $C_p$  МФК, выполненные на экспериментальной установке на базе ИТ-с-400.

Таблица 5.1 – Результаты оценки погрешности измерения изобарной теплоемкости  $C_p$  МФК

№ п/п	Измеряемая величина	Размерность	Результат измерения	$\varepsilon$ (16)	$\theta$ (18)	Доверител. вероятность $\Delta$
1	$C_p$ "	кДж/(кг К)	4,317	0,0257	0,048	0,0526
2	m"	кг·10 <sup>-3</sup>	2,254	0,0088	0,036	0,0448
3	m	кг·10 <sup>-3</sup>	2,633	0,00195	0,038	0,0538
4	$\tau$	сек	34,21	0,0444	0,048	0,04
5	$\tau$ "	сек	37,60	0,077	0,0347	0,07
6	$\tau_0$	сек	18,23	0,0546	0,0519	0,0507
7	$C_p$	кДж/(кг К)	3,126	0,02235	0,0139	0,02

Для измерения давления в системе использовался тензометрический датчик давления КОРУНД ДИ - 001 (производства STENLEY, с допустимой погрешностью 0,25 %, предел измерения (0 – 60) МПа). Расчет абсолютной погрешности регулятора давления:

$$\Delta P = \frac{0,25 \times (60 - 0,04)}{100} = 0,17 \text{ МПа}$$

Расчет относительной погрешности контроля давления для  $P = 30$  МПа:

$$\varepsilon = \frac{\Delta P}{P} = \frac{0,17}{30} \times 100\% = 0,57 \%$$

Расчет абсолютной погрешности контроля температуры:

$$\Delta T = \frac{0,56 \times (1000 + 200)}{100} = 6,72 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Расчет относительной погрешности контроля температуры для  $T = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta T}{T} = \frac{6,72}{300} \times 100\% = 2,24 \text{ } \%$$

Как вывод, при неблагоприятных условиях эксперимента максимальная ошибка эксперимента не превышает  $\pm 2,31 \text{ } \%$ .

#### 5.4 Выводы по пятой главе

1. Получены новые данные по фазовому состоянию бинарной системы «СО<sub>2</sub> - ацетофенон», исследованной при  $T = 313 \text{ К}$  в диапазоне давлений  $P = (2 - 11) \text{ МПа}$ . В результате исследования установлен узкий диапазон давлений, связанный с критическим давлением смеси по отношению к температуре  $313,15 \text{ К}$ , что также значительно сократило область неисследованных значений мольной концентрации летучего компонента в жидкой фазе рассматриваемой бинарной смеси. Учитывая, что в системе «СО<sub>2</sub> - ацетофенон» наблюдаются явления критической опалесценции в окрестности критической точки со стороны области газовой фазы (СКФ), можно сделать вывод, что  $P_{кр} \sim 10,19 \text{ МПа}$ .

2. Получены результаты исследования растворимости ацетона в СО<sub>2</sub> (в СКФ области состояния за пределами бинодали и в отсутствии границы раздела фаз), проведенного при  $T = 313,15 \text{ К}$  в диапазоне давлений от  $8,82$  до  $19,6 \text{ МПа}$ , концентрации ацетона  $C_{\text{ацет}} = 4,12\% \text{ мол}$  и расход СО<sub>2</sub> =  $1 \text{ мл/мин}$ .

3. Впервые для СКФ области состояния за пределами бинодали для бинарной системы I - II типа фазового поведения экспериментально показано, что

безграничная смешиваемость компонентов не является признаком или синонимом их полной взаимной растворимости. По факту, растворимость ацетона в исследованном диапазоне давлений уступает исходной концентрации ацетона в СК - CO<sub>2</sub> в области безграничного смешивания кратно.

4. Экспериментальные данные по «псевдорастворимости» ацетона в CO<sub>2</sub>, (система I - II типа фазового поведения) в СКФ области состояния за пределами бинодали (313,15 К; P = 14,7 МПа) получены впервые.

5. Получены новые данные по изобарной теплоемкости МФК, проведенного в диапазоне температур T = (323 – 473) К при давлениях до 24,5 МПа.

## Глава 6 Экспериментальная установка по исследованию каталитического сверхкритического водного окисления

### 6.1 Методика эксперимента

В данной главе работе описывается процесс проведения сверхкритического водного окисления промышленных сточных вод с использованием Fe-содержащих катализаторов – ацетата железа Fe - Ac и гидроксида железа Fe-OH.

На кафедре «Теоретические основы теплотехники» ФГБОУ ВО КНИТУ спроектирована и собрана экспериментальная установка проточного типа, позволяющая проводить реакцию окисления стоков в сверхкритических условиях с применением катализаторов.

На рисунке 6.1 описан принцип действия установки.

Воздух подается в ресивер (14) компрессором (3). Разбавленные промышленные сточные воды (20 %) загружаются в емкость для стоков (15), далее оттуда подается насосом (6) в нагреватель (1). В то же время воздух из ресивера (14) также поступает в нагреватель (1), где происходит смешение и нагрев стоков и воздуха. После нагрева до заданной температуры данная смесь последовательно проходит через реактор (11) и каталитический блок (2), где происходит каталитическая реакция окисления, осуществляемая в СБКФ или СКФ условиях. Температура в нагревателе и реакторе измеряются термопарами (10). В результате окисления органической составляющей стоков в качестве продуктов реакции образуются углекислый газ и вода, которые в итоге подаются в охладитель (12). В охладителе происходит охлаждение полученной смеси, после чего смесь воды и углекислого газа пропускается через рН метр (5), далее поступает в систему сброса давления. Вода поступает в емкость (13), а углекислый газ удаляется с помощью специальной системы. В условиях реакции неорганическая составляющая стока превращается в нерастворимый в воде осадок и выпадает в специальную камеру под реактором (16), после чего удаляется для проведения анализа.

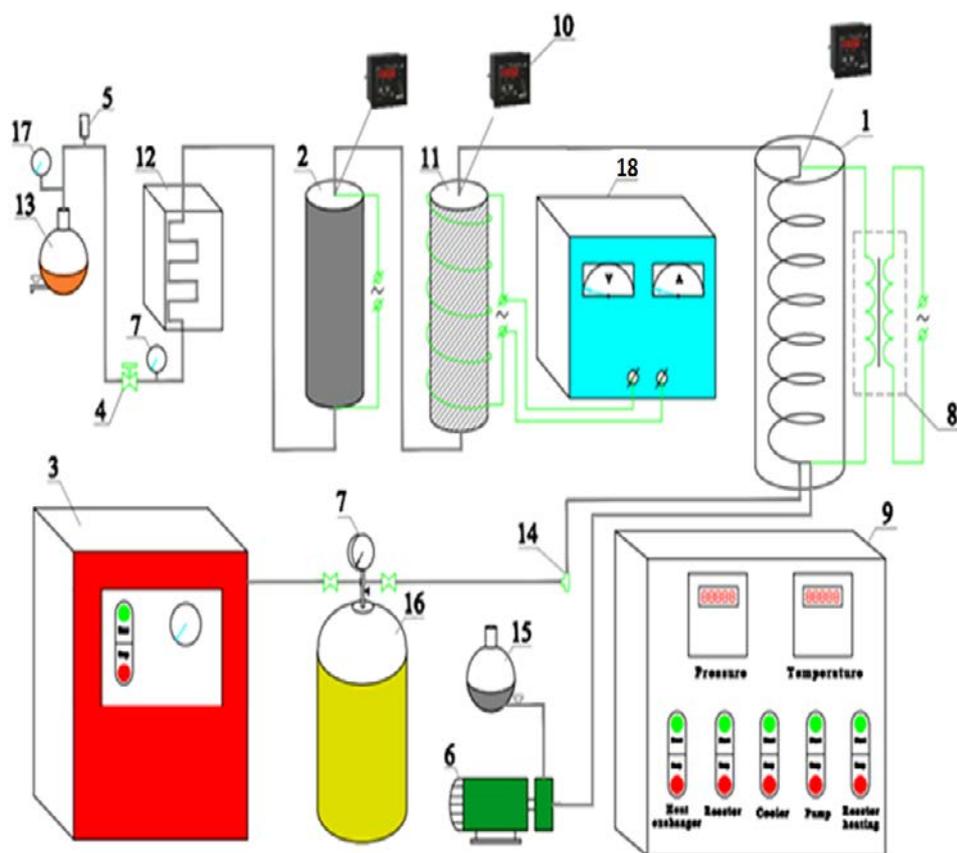


Рисунок 6.1 – Схема проточной установки с каталитическим блоком для утилизации водного стока: 1 – теплообменник для нагрева водного стока; 2 – каталитический блок; 3 – компрессор воздушный; 4 – вентиль; 5 – рН метр; 6 – насос высокого давления; 7 – манометр; 8 – понижающий трансформатор; 9 – щит управления; 10 – ТРМ; 11 – реактор с индукционным нагревом; 12 – холодильник; 13 – емкость сбора очищенного стока; 14 – ресивер; 15 – емкость загрузки неочищенного стока; 16 – баллон воздушный высокого давления; 17 – расходомер; 18 – высокочастотный индукционный генератор.

Ноу-хау установки является каталитический реактор (см. рис. 6.2). Продукты реакции СКВО при исходных заданных параметрах состояния проходят через неподвижный слой катализатора, расположенном в нем.

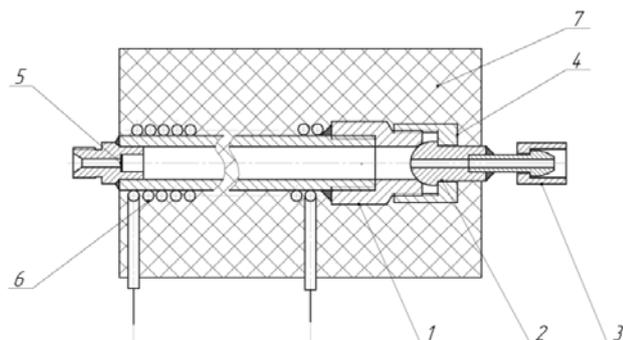


Рисунок 6.2 – Каталитический блок: 1 – корпус; 2 - линза уплотнительная; 3 - втулка резьбовая; 4 - гайка накидная; 5 – сетка; 6 - нагревательный элемент; 7 - корпус с изоляционным материалом

Использование высокочастотного индукционного генератора (18), обеспечивающего индукционный способ нагрева реактора (11), температура процесса может быть увеличена до более высоких значений (до 1500 °С), что обеспечивает стабильность свойств системы во время процесса и воспроизводимость результатов в различных условиях применения.

Преимущество индукционного нагрева заключается в том, что тепло полностью передается реакционной смеси, при этом достигается высокая скорость нагрева, повышается его равномерность. Высокая концентрация и точная локализация энергии электромагнитного поля обеспечивает короткий цикл и высокую производительность химического процесса. Помимо этого, индукционный нагрев позволяет с легкостью осуществить точное автоматическое управление процессом.

Нагреватель, представляющий собой змеевик, прикрепленный к вторичной обмотке трансформатора, предварительно нагревает смесь. В результате происходит нагрев, когда через катушку протекает электрический ток, выделяющий джоулево тепло. Нагреватель имеет тепловую изоляцию, представляющую слой асбеста и экран для уменьшения лучистых потерь.

Нагреватель представлен на рисунке 6.3.

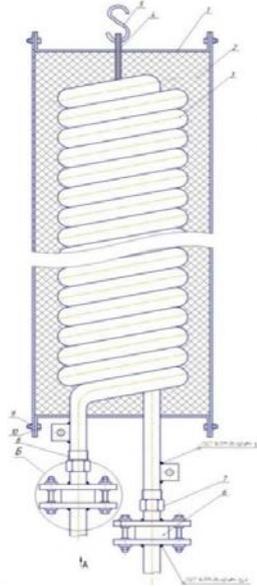


Рисунок 6.3 – Схема нагревателя

Реакция окисления происходит в реакторе, который представляет собой трубу, выполненную из коррозионностойкого материала (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т), с нагревательным элементом, расположенном внутри реактора. Схема реактора представлена на рисунке 6.4.

Для подачи воздуха в ресивер выбран компрессор фирмы Nardi Compressori Pacific 3S. Данный насос представляет из себя насос высокого давления, имеющий 4 ступени сжатия газа. Максимальное давление составляет 330 бар, производительность – 210 л/мин.

Для перекачивания разбавленных жидких стоков применяется плунжерный насос НД 20/800. Максимальное давление данного насоса составляет 800 кгс/см<sup>2</sup>, номинальная подача – 20 л/ч.

Регулирование подачи стока производится вручную при выключенном насосе. Ресивер предназначен для устранения пульсаций подачи воздуха, которые возникают при использовании данного компрессора, а также снижения энергопотребления компрессора. Охладитель представляет из себя парокompрессионную машину (ПКХМ).

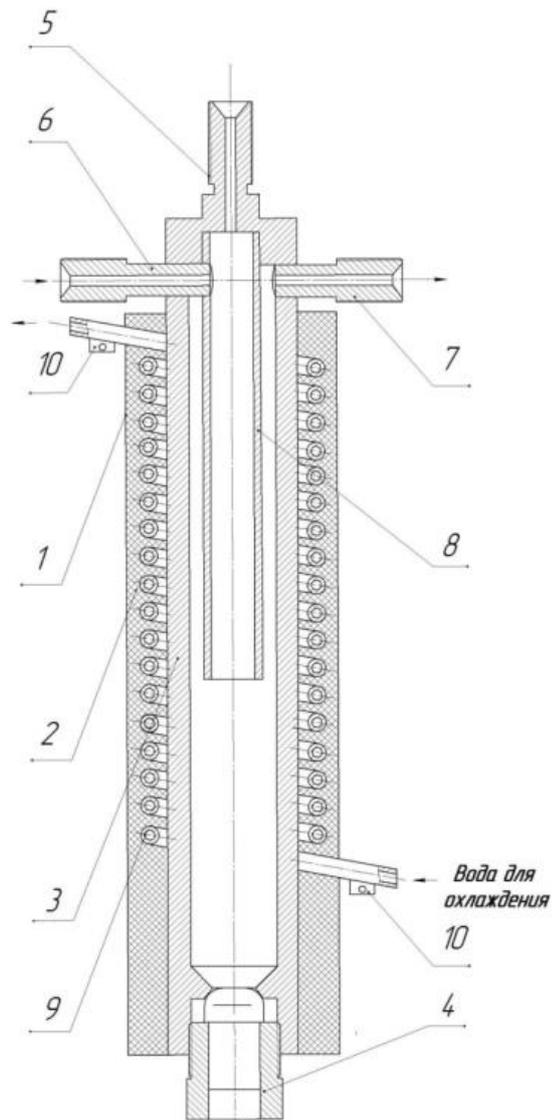


Рисунок 6.4 – Реактор с индукционным нагревом: 1 – кожух; 2 – теплоизоляция; 3 – толстостенная труба, изготовленная из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т; 4 – заглушка; 5 – штуцер для установки термопары; 6 – штуцер ввода реакционной смеси; 7 – штуцер вывода продуктов реакции; 8 – труба меньшей длины, соединенная со штуцером; 10 – клеммы

В качестве рН - метра использовали анализатор ионного состава ПАИС-01 рН, который предназначен для определения активности ионов водорода в воде или технологических жидкостях (см. рис. 6.5).

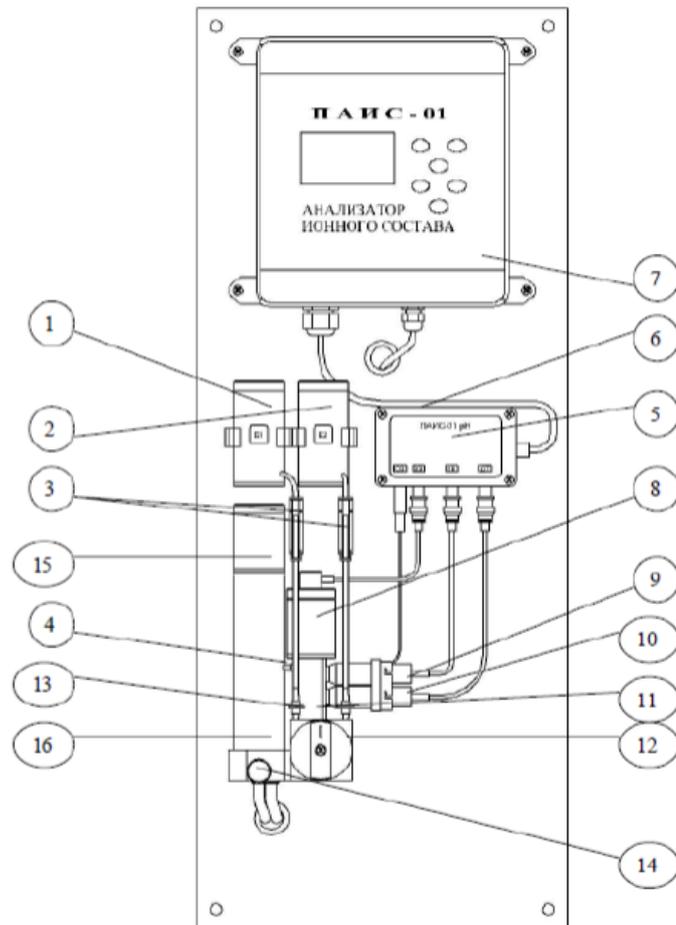


Рисунок 6.5 – Устройство анализатора ПАИС-01 рН: 1 – Емкость буферного раствора Б1; 2 - Емкость буферного раствора Б2; 3 - Зажимы-регуляторы; 4 - Опорный электрод ОЭ; 5 - Предварительный усилитель ПУ; 6 - Соединительный кабель; 7 - Измерительный преобразователь ИП; 8 - Вспомогательный электрод ВЭ; 9 - Потенциметрический сенсор рН ПСрН; 10 - Датчик температуры ДТ; 11 - Измерительная камера ИК; 12 – Коммутатор; 13 - Конусные соединители; 14 - Регулятор расхода пробы; 15 - Диффузионный дозатор ДД; 16 - Переливное устройство

Реакция сверхкритического водного окисления промышленных стоков позволяет полностью обезвредить токсичные вещества в их составе. Сточные воды предварительно смешивают с водой в объеме 5 % от объема смеси. Затем повышают параметры раствора до значений, при которых вода переходит в

сверхкритическое состояние. Такая вода имеет высокую растворяющую способность. Стоки, нерастворимые или плохо растворимые в обычной воде, способны полностью растворяться в сверхкритической воде, в результате чего реакция окисления происходит полностью. Органические вещества, окисляясь, образуют на выходе из реактора углекислый газ и воду. Неорганические вещества превращаются в нерастворимый в воде осадок, который выпадает в камеру на дне реактора.

Таким образом, наблюдается экологичность данного метода, поскольку в ходе реакции не образуется вредных отходов. Кроме того, из нерастворимого осадка возможно выделение ценных металлов, например, молибдена, на основе которого производятся катализаторы.

Молибден часто применяется в промышленности и по причинам невозможности выделения его из сточных вод он утилизируется вместе с последними. В частности, для наших экспериментов использовались сточные воды от производства пропилена на предприятии «Нижекамскнефтехим».

Особенностью их производства является использование в качестве катализатора молибденсодержащего комплекса. В процессе проведения реакции эпексидирования пропилена молибден частично вымывается из катализатора, в результате чего в дальнейшем концентрируется в сточных водах. При традиционном способе очистки стоков они подвергаются лишь термической обработке. Следовательно, при таком способе обезвреживания многие дорогостоящие вещества, которые при извлечении могли бы быть возвращены в производство, либо быть использованы в других смежных областях, теряются вследствие утилизации со сточными водами. Таким образом, предприятие «Нижекамскнефтехим» со стоками теряет до 45 т молибдена при средней цене 1,8 млн за тонну. Поэтому выделение данного дорогостоящего металла из нерастворимого осадка и последующего его возвращения в производство является выгодным с экономической точки зрения.

Реакция окисления протекает с выделением тепла, то есть является экзотермической. Собственного тепла от реакции часто хватает для поддержания самой реакции, что позволяет снизить энергозатраты реактора.

Преимуществом реакции сверхкритического водного окисления по сравнению с другими методами очистки промышленных сточных вод является то, что она позволяет полностью очистить воду от стоков, при этом реакция протекает в течение нескольких секунд или минут и есть возможность выделения ценных металлов из твердого остатка.

Недостатком данной технологии является дороговизна проведения процесса вследствие необходимости достижения высоких параметров процесса для перевода воды в сверхкритическое состояние – температура 374 °С и выше, давление 22,4 МПа и выше, а также применения коррозионностойкого оборудования высокого давления.

Для увеличения конверсии вредных веществ в углекислый газ и воду, снижения ХПК, увеличения скорости реакции окисления применяют различные катализаторы. В наших экспериментах используются гетерогенные катализаторы ацетат железа (II) Fe - Ac и гидроксид железа Fe - OH. Fe - содержащие катализаторы проявляют высокую активность в реакциях окисления и широко применяются при данном типе реакций для очистки сточных вод, загрязненных большим количеством органических токсичных веществ. Использование их позволяет увеличить степень окисления стоков, а также уменьшить ХПК получаемой в результате реакции воды.

Химическое потребление кислорода (ХПК), качественный показатель уровня загрязнения сточных вод и промышленных отходов, который был использован для оценки эффективности процесса окисления органических соединений в сточных водах.

На фотометрическом анализаторе ХПК «Эксперт-003-ХПК» с терморектором проведен анализ ХПК 26 проб. Для количественного определения ХПК пробу воды обрабатывают серной кислотой и бихроматом калия при определенной температуре в присутствии сульфата серебра

(катализатор окисления) и сульфата ртути (II), которые используются для уменьшения воздействия хлоридов.

Измеряя оптическую плотность исследуемого раствора на определенной длине волны 430 или 605 нм (в зависимости от диапазона измерения) и используя градуировочную зависимость оптической плотности раствора от значения ХПК, таким образом определяется значение ХПК в определенном диапазоне концентраций.

По результатам оценки ХПК рассчитана степень превращения (X) по формуле:

$$X = 1 - \frac{COD_f}{COD_i} \quad (6.1)$$

где:  $COD_i$  – ХПК исходного стока, а  $COD_f$  – значение ХПК после осуществления процесса окисления органических соединений стока.

Избыток использованного кислорода  $\alpha$  рассчитан по следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{|O_2|_a}{|O_2|_s}, \quad (6.2)$$

где:  $|O_2|_a$  – фактическая концентрация кислорода (кислород в воздухе), подаваемого в реактор, ммоль/л;  $|O_2|_s$  – теоретическая концентрация кислорода на основе ХПК сточных вод, ммоль/л.

Время контакта (отражающее время пребывания жидкой фазы сырья в проточном реакторе) ( $\tau$ ) рассчитывается по уравнению:

$$\tau = \frac{V}{Q_1 + Q_2} \cdot \frac{v_0}{v_r} \cdot 60, \quad (6.3)$$

где:  $V$  - объем реактора, л;  $v_0$  и  $v_r$  - удельные объемы исходного стока при комнатной температуре, атмосферном давлении и в условиях реакции ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ), соответственно;  $Q_1$  - скорость подачи разбавленного водного стока (62 – 166) мл/мин;  $Q_2$  - скорость подачи воздуха (41 – 99) л/мин. Объем реактора составляет 1,07 л. Удельный объем исходного стока по результатам измерения плотности составил  $0,84 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Значение  $v_r$  определено расчетным методом.

## 6.2 Выводы по шестой главе

1. Приведен экспериментальный стенд и методика по осуществлению процесса водного окисления промышленных сточных вод с использованием Fe-содержащих катализаторов – ацетата железа Fe-Ас и гидроксида железа Fe-ОН в СКФ условиях.

2. Химическое потребление кислорода (ХПК), качественный показатель уровня загрязнения сточных вод и промышленных отходов, использовали для оценки эффективности процесса окисления органических соединений водного стока.

## Глава 7 Результаты по исследованию СКВО и КСКВО

### 7.1 Сырье и материалы

#### Материалы

Исследуемым стоком являлся промышленный водный сток процесса производства стирола и пропиленоксида на ПАО «Нижнекамскнефтехим» следующего состава:

- вода  $H_2O$  – 40 % масс.
- молибден Мо (чистый металл) – 0,2 % масс;
- пропиленгликоль  $C_3H_8O_2$  – 12 % масс;
- фенол  $C_6H_5OH$  – 2,5 % масс;
- метилфенилкарбинол (МФК)  $C_6H_5CH(OH)CH_3$  – 6,5 % масс;
- ацетофенон  $CH_3COC_6H_5$  – 1 % масс;
- этилбензол  $C_6H_5CH_2CH_3$  – 2,5 % масс;

Проанализирована проба производственного стока с помощью жидкостной хроматографии, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии и других методов для определения его качественного и количественного состава.

Спектрофотометрический анализ проведен на двухлучевом сканирующим спектрофотометре с двойным монохроматором Lambda 1050 (PerkinElmer).

Хроматографический анализ проведен на жидкостном хроматографе серии Flexar (PerkinElmer). Режим съёмки: Элюент А: вода – 75 % об, ацетонитрил – 24 % об, уксусная кислота – 1 % об; элюент В: вода – 25 % об, ацетонитрил – 75 % об; режим насоса – градиентный, 0 мин – 100 % А, 5 мин – 100 % А, 15 мин – 100 % В, 25 мин – 100 % А; расход = 1 мл/мин; детектор – диодно - матричный,  $\lambda = 254$  нм; колонка – C18 Bio, 150 мм × 4,6 мм × 5 мкм.

Спектры исходного стока для ультрафиолетовой и инфракрасной областей приведены на рисунках (7.1 и 7.2)

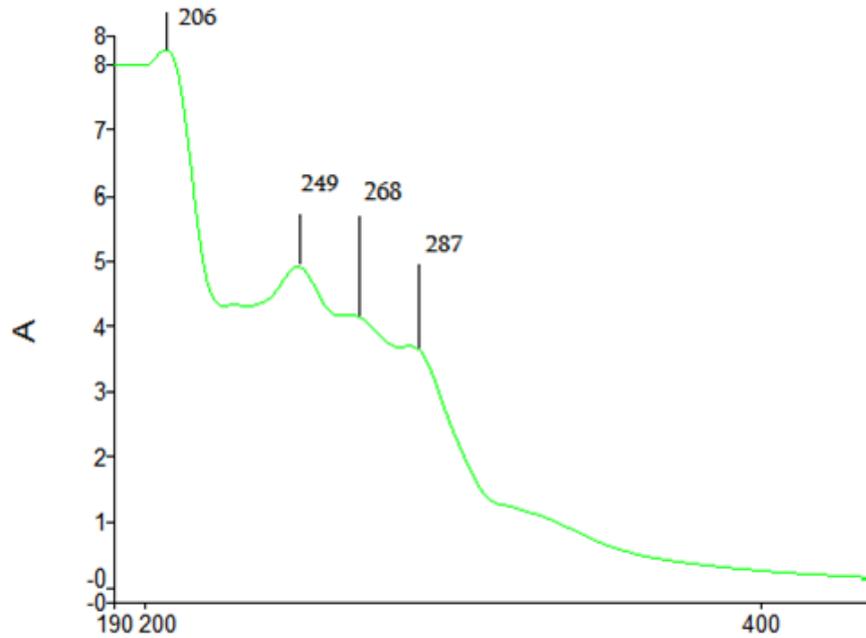


Рисунок 7.1 – Спектрограмма образца водного стока в ультрафиолетовой области

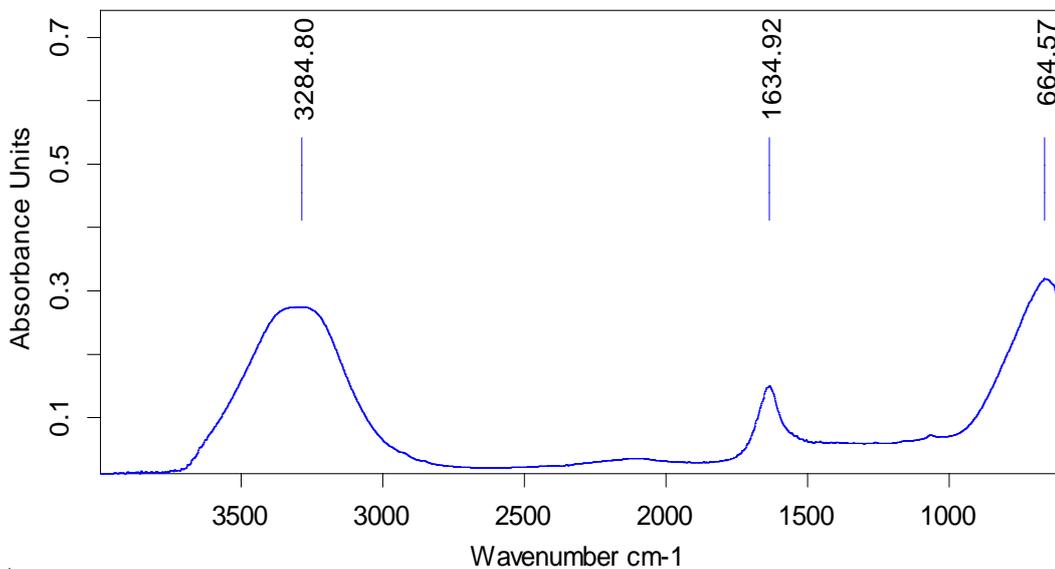


Рисунок 7.2 – Спектрограмма образца водного стока в инфракрасной области

В результате исследования в ультрафиолетовой области обнаружены пики, характерные для бензольного кольца ( $\lambda \sim 206$  нм), метилфенилкетона ( $\lambda \sim 249$  нм,  $287$  нм,  $319$  нм (неявно-выраженный)), фенола ( $\lambda \sim 268$  нм). Для инфракрасной области обнаружены пики тех же соединений:

фенол –  $\lambda \sim 3300$  нм; метилфенилкетон –  $\lambda \sim 1640$  нм; пики, характерные для

бензольного кольца –  $\lambda \sim 670\text{нм}$ .

На рисунке 7.3 приведен хроматографический анализ исходного стока по содержанию ароматических углеводородов и гликолей.

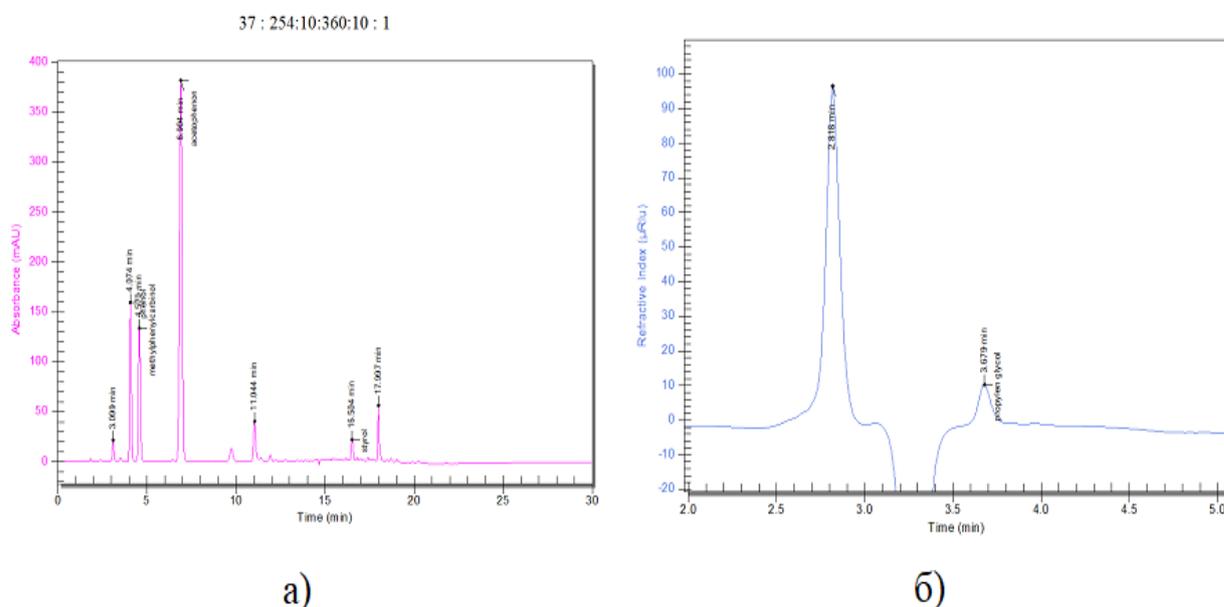


Рисунок 7.3 – Хроматограммы образца водного стока: а) – содержание ароматических углеводородов; б) – содержание гликолей

На основании анализа в таблице 7.1 приведен количественный состав стока.

Перед экспериментом осуществлено смешение исходного стока с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:20.

#### Синтез катализаторов

В качестве носителя катализаторов использована глина минерального состава: кварц – 34 % масс, кальцит – 24 % масс, слюда – 20 % масс, каолинит – 17 % масс, полевые шпаты – 3 % масс, анатаз – 1 % масс. Выбор носителя обусловлен в первую очередь стабильностью физико - механических свойств керамических материалов в сверхкритических флюидных условиях и низкой активностью выбранных минеральных фаз в каталитических реакциях окисления.

Таблица 7.1 – Количественный состав промышленного водного стока

Образец	Фенол, мг/л	1- фенилэтанол, мг/л	Метилфенилкетон, мг/л	Толуол, мг/л	Стирол, мг/л	Этилбензол, мг/л	Пропилэтиленгликоль, мг/л
Исходный сток	1256,64	1449,32	2598,225	0,03	92,588	0,046	1370

Последовательность приготовления каталитической системы на основе керамического носителя: смешение воздушно - сухого порошка минеральной смеси (отсев через сито с диаметром ячейки 0,2 мм) с густой водной суспензией катализатора в соотношении 70/30 % масс; формование из влажной массы путем окатывания гранулы диаметром ~ 5 мм; сушка гранул на воздухе; термообработка гранул на воздухе при температуре 600 °С в течение 3 часов.

Монтмориллонит высокой концентрации получен путем обогащения бентонитовой глины марки «Монамет 1Н1» (Метаклей) седиментационным методом, содержание монтмориллонита в образцах после обогащения, согласно данным рентгеновской дифракции, составляет – 95 % масс.

Синтез Fe - пилларного алюмосиликата на основе гидроксокомплексных олигокатионов железа осуществлен с учетом методики, приведенной в работе [131]. Путем постепенного включения 0,4 М раствора NaOH в 0,2 М раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и интенсивного перемешивания в процессе был создан пилларирующий раствор, содержащий олигомерные гидроксикатионы железа. Конечный продукт созрел в течение шести часов при комнатной температуре при постоянном перемешивании.

При постоянном перемешивании к 1 % - ной суспензии смектита постепенно добавляли столбчатый раствор комнатной температуры до тех пор, пока соотношение Fe/смектит не достигло 20 ммоль/г алюмосиликата. Затем

суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение суток. После старения целевой продукт отделялся от избытка солей путем многократного центрифугирования с дистиллированной водой и переводился в состояние густой суспензии.

Fe - пилларный алюмосиликат на основе комплексных катионов триаквагексаацетаттриоксожелеза получен согласно методике, описанной в [132].

Пилларирующий раствор синтезировался согласно [133] в последовательности: приготовление водного раствора хлорида железа (III) (27 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); введение в раствор ацетата натрия (27,2 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); концентрирование полученного раствора в вакуумном эксикаторе до выпадения кристаллов  $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ , которые, после отмывки и высушивания, использовались для получения раствора с концентрацией 0,05 М.

Ионный обмен на катионы  $\text{Na}^+$  осуществлялся при комнатной температуре путем добавления по каплям пилларирующего раствора к 1 % суспензии алюмосиликата в соотношении железо/алюмосиликат – 1 ммоль/г при постоянном перемешивании в течение 1 часа (для полного замещения межслоевых катионов процедура последовательно повторялась 5 раз).

После старения целевой продукт отделялся от избытка солей путем многократного центрифугирования с дистиллированной водой и переводился в состояние густой суспензии.

В таблице 7.2 приведен элементный состав полученных катализаторов.

Марганецсодержащий катализатор приготовлен из Mn - Al слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения [134]. Смешанный раствор 1 М  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и 1 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в мольном соотношении 2 к 1 одновременно смешан с 1 М раствором NaOH при постоянном перемешивании и контроле значений pH на уровне 9 под атмосферой аргона. Полученные продукты перемешивались в течение 3 часов и затем отфильтрованы от избытка солей многократным центрифугированием с дистиллированной водой и переведены в состояние густой суспензии.

Таблица 7.2 Элементный состав образца Fe-пилларного алюмосиликата, полученного из комплексных катионов триаквагексаацетаттриоксожелеза

Образец	Элементный состав, % масс					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Fe-пилларный алюмосиликат (гидрохсокомплексные олигокатионы)	33,7	11,4	53,5	1,4	-	-
Fe-пилларный алюмосиликат (катионы триаквагексаацетаттриоксо железа)	39,1	12,5	46,9	1,5	-	-

Образцы приготовленных катализаторов были названы как Fe - Ac, Fe - OH и Mn - Al соответственно.

Характеристики катализаторов и образцов получаемого неорганического осадка определены методом рентгеновской дифракции, где использован порошковый дифрактометр D2 Phaser фирмы Bruker со стандартной геометрией Брэгга - Брентано ( $\theta - \theta$ ) на отражение и радиусом гониометра 141,4 мм. При этом: излучение - CuK <sub>$\alpha$</sub> , NiK <sub>$\beta$</sub>  фильтр, вращение образца в собственной плоскости 30 об/мин, шаг сканирования 0,02<sup>0</sup>. Для анализа, полученный после 26 экспериментов осадок предварительно разделен на ситах на фракции (> 1 мм; (0,5 – 1) мм; (0,25 – 0,5) мм; (0,16 – 0,25 мм; < 0,16 мм). Кроме этого фракции разделены на магнитную и немагнитную составляющие.

Дополнительное деление на магнитную составляющую было в первую очередь сделано для облегчения фазовой диагностики. Обработка полученных дифракционных спектров проведена с использованием программного пакета DIFFRAC.SUITE. Для оценки фазового состава использован программный модуль DIFFRAC.EVA (V-3.1) и база дифракционных данных PDF-2 Release

2013. Для количественного расчета фаз и уточнения структурных параметров использован программный модуль DIFFRAC.TOPAS (V-4.2). Для определения элементного состава использован рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр СУР-02 РЕНОМ-ФВ, Россия).

#### Характеристика катализаторов

Исследование текстурных характеристик объектов выполнено на основе анализа изотерм адсорбции - десорбции азота при 77,4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E («Quantachrom», США). Обработка результатов в программе NovaWin 11.04 (build 02).

Расчет удельной поверхности образцов проведен методом Брунауэра – Эммета - Теллера (БЭТ); для расчета общего объема пор использован метод Гурвича; расчеты удельной поверхности и объема микропор осуществлены по t-методу; поверхность, объем и распределение мезопор по размерам определены методом Баррета - Джойнера - Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы.

## 7.2 Результаты исследований

Текстурные свойства катализатора.

В качестве примера текстурных характеристик синтезированных катализаторов, приведены характеристики марганецсодержащего образца (основные количественные текстурные характеристики сведены в таблице 7.3 и 7.4. распределение мезопор по размерам пор на качественном уровне иллюстрируется рисунком 7.4.

Как видно, катализатор представляет из себя структуру, содержащую как мезо - так и микропоры, с преимущественным вкладом в поровый объем мезопористой составляющей. Распределение объема мезопор по размерам – полимодальное, при этом порядка 30 % объема занимают поры диаметром свыше

20 нм. Основной вклад в удельную поверхность образца (~ 80 %) вносят поры диаметром (2 – 10) нм.

Таблица 7.3 – Текстуальные характеристики марганецсодержащего образца катализатора

$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ (P/P <sub>0</sub> = 0,99), см <sup>3</sup> /г	Микропоры (t - метод)		$d_{\text{ср}}$ , нм	Пористая структура (в области мезопор)
		$S_{\text{мп}}$ , м <sup>2</sup>	$V_{\text{мп}}$ , см <sup>3</sup> /г		
23,8	0,041	4,8	0,0021	7,0	полимодальная

Таблица 7.4 – Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам пор (метод БДХ, десорбционная ветвь изотермы)

Диапазон диаметров пор, нм	Доля объема мезопор*, %	Доля удельной поверхности**, %
2 - 5	20,3	50,3
5 - 10	20,7	27,8
10 - 20	27,0	16,0
свыше 20	32,0	5,9

Примечание: (\*) – суммарный объем пор по БДХ 0,0347 см<sup>3</sup>/г;

(\*\*) – суммарная поверхность по БДХ 14,4 м<sup>2</sup>/г.

В целом текстурные характеристики синтезированных катализаторов соизмеримы с катализатором жидкофазного гидрирования кетонов (в том числе и ацетофенона) Ni-70 (NiO - MgO) [135], характеризующегося удельной поверхностью 23,2 м<sup>2</sup>/г, поровым объемом 0,065 см<sup>3</sup>/г и полимодальным распределением мезопор с максимумом размеров пор в области 6 нм.

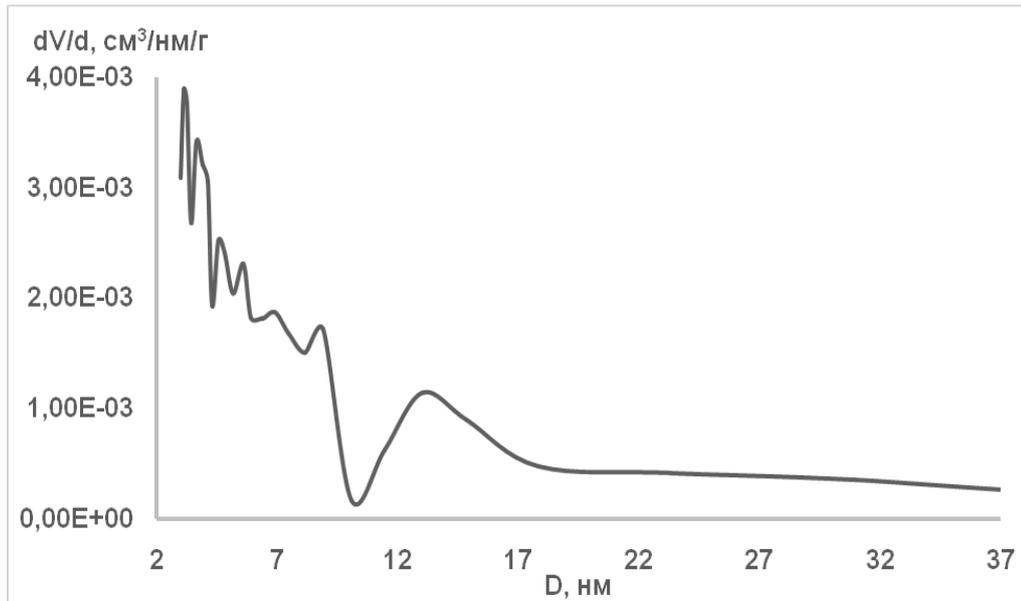


Рисунок 7.4 – Дифференциальная кривая распределения объема мезопор по диаметрам пор

#### Результаты окисления промышленного водного стока

Проведено исследование процесса окисления, реализованного для 5 % разбавленного водного стока в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО) вариантах в интервале температур  $T = (673 - 873)$  К и давлении  $P = 22,5$  МПа с коэффициентом избытка кислорода (КИК) = (2,0 – 4,0) при длительности реакции (1,8 – 4,83) мин.

#### Хроматографический анализ.

На рисунке 7.5 и в таблице 7.5 представлены результаты хроматографического анализа 5 % стока и продукта реакции, полученного в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО) вариантах реализации процесса утилизации промышленного водного стока.

Количественный и качественный анализы исходного и разбавленного водного стоков, а также образцов продукта реакции (см. таб. 7.5) показывают снижение содержания основных компонентов стока и, в частности: фенола с 62,8 мг/л до менее 1,0 мг/л, 1-фенилэтанола с 72,5 мг/л до менее 1 мг/л, метилфенилкетона с 155,8 мг/л до 1,94 мг/л.

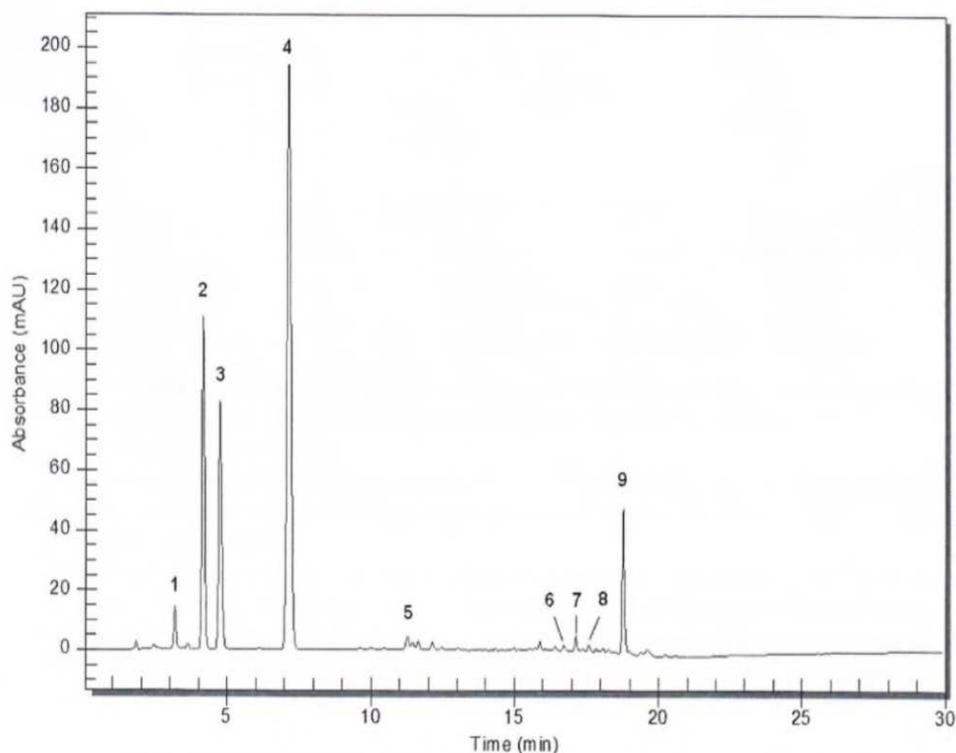


Рисунок 7.5 – Хроматограмма образца продукта реакции КСКВО, осуществленного с использованием катализатора Fe - Ac ( $T = 673 \text{ K}$ ; КИК = 2,  $\tau = 3 \text{ мин}$ )

Таблица 7.5 – Содержание ароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных в исходном стоке и продуктах некаталитической и каталитической реакций

Образец, мг/л	Исходны й сток	Разбавле нный сток	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Фенол	1256,6	62,8	10,139	1,462	< 1,000	17,8	10,94
1 фенил- этанол	1449,3	72,466	7,204	2,8004	< 1	7,64	4,9
Метилфе- нилкетон	2598,2	155,8	20,391	3,019	1,94	62,8	22,24

(Продолжение таблицы 7.5)

Толуол	0,03	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	н/о	н/о
Стирол	92,6	4,61	1,506	0,539	0,55	1,607	1,24
Этилбензол	0,046	0,0019	< 0,001	< 0,001	< 0,001	н/о	н/о
Пропилен-гликоль	1370	69,5	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о

Образец 1:  $T = 773$  К;  $P = 22,5$  МПа;  $\tau = (2,91 - 3,11)$  мин.; КИК = 2.

Образец 2:  $T = 823$  К;  $P = 22,5$  МПа;  $\tau = (2,91 - 3,11)$  мин.; КИК = 2.

Образец 3:  $T = 823$  К;  $P = 22,5$  МПа;  $\tau = (2,91 - 3,11)$  мин.; КИК = 3.

Образец 4: С использованием носителя катализатора  $T = 673$  К;  $P = 22,5$  МПа;  $\tau = (2,91 - 3,11)$  мин.; КИК = 2.

Образец 5: С использованием катализатора Fe - As  $T = 673$  К;  $P = 22,5$  МПа;  $\tau = (2,91 - 3,11)$  мин.; КИК = 2.

Результаты по определению ХПК и степени превращения (X) рассчитаны для всего массива экспериментальных данных, полученных в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО в присутствии катализаторов Fe - As, Fe - OH, Mn - Al) вариантах процесса утилизации водного стока и представлены в таблицах (7.6 – 7.9).

Таблица 7.6 – ХПК образцов продукта реакции некаталитического окисления как функция температуры, длительности реакции и величины избытка кислорода

	Избыток кислорода (КИК) 2				Избыток кислорода (КИК) 2,5			
	Длительность реакции $\tau$ , мин.				Длительность реакции $\tau$ , мин.			
T, К	1,8	2,91	4,08	4,83	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	18598	16875	14763	12914	18296	16136	14320	12708

(Продолжение таблицы 7.6)

723,15	16040	13783	13056	12367	15793	13110	12855	12604
773,15	12358	8942	8125	7682	11895	8471	7993	7541
823,15	2983	2420	2403	2386	2910	2319	2305	2291
873,15	2185	2017	1802	1988	2125	1933	1800	1709
	Избыток кислорода (КИК) 3,0				Избыток кислорода (КИК) 4,0			
	Длительность реакции $\tau$ , мин.				Длительность реакции $\tau$ , мин.			
T, К	1,8	2,91	4,08	4,83	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	17369	15396	13222	11355	16443	14186	12125	10362
723,15	14747	12438	11829	11249	13701	11429	10803	10210
773,15	10450	8000	7804	7437	9006	7194	6882	6583
823,15	2830	2218	2105	1998	2750	2017	1905	1800
873,15	1958	1848	1754	1665	1891	1580	1488	1400

Анализ полученных данных (см. рис. 7.6) показывает, что наибольшее влияние на результаты осуществляемой реакции оказывают избыток кислорода и длительность пребывания стока в реакторе. С ростом температуры примерно до 773,15 К ХПК образцов продукта реакции монотонно убывает, однако, затем, при температуре 823,15 К наблюдается резкое снижение величины ХПК. С ростом длительности пребывания стока в реакторе с 1,8 мин до 4,83 мин значения ХПК снижается примерно в 1,5 раза (см. таб. 7.6). Это характерно для всех значений избытка кислорода. Данные, полученные во всем диапазоне изменения избытка кислорода, при температуре 873,15 К и длительности пребывания стока в реакторе, равной 4,83 минутам, указывают на минимальное значение ХПК ~ 1400 мгО<sub>2</sub>/л.

Таблица 7.7 – ХПК образцов продукта реакции каталитического окисления (Fe-OH.Mn-Al и с носителем катализатора) как функция температуры и величины избытка кислорода

Т,К	Избыток кислорода (КИК) 2 Длительность реакции $\tau = 2,91$ мин.			Избыток кислорода (КИК) 3 Длительность реакции $\tau = 2,91$ мин.			Избыток кислорода (КИК) 4 Длительность реакции $\tau = 2,91$ мин.		
	КСКВО (Fe-OH)	КСКВО (Mn-Al)	Носитель катализат ора	КСКВО (Fe-OH)	КСКВО (Mn-Al)	Носитель катализато ра	КСКВО (Fe-OH)	КСКВО (Mn-Al)	Носитель катализато ра
673	11250	11045	15325	10950	10080	14965	9250	8755	14535
723	9001	8955	13900	8255	8010	12358	7450	7020	12495
773	5820	5753	8733	5340	5205	8096	4735	4485	7145
823	1733	1635	2502	1505	1405	2015	1393	1025	1945
873	636	610	1915	615	595	1795	576	580	1398

Таблица 7.8 – ХПК образцов продукта реакции каталитического окисления с катализатором на основе Fe - As как функция температуры, длительности реакции и величины избытка кислорода

Т,К	Избыток кислорода (КИК) 2 Длительность реакции $\tau$ , мин.			Избыток кислорода (КИК) 3 Длительность реакции $\tau = 2,91$ мин.	Избыток кислорода (КИК) 4 Длительность реакции $\tau$ , мин.		
	1,8	2,91	4,08		1,8	2,91	4,08
723,15	12495	12124	10613	10785	10681	9731	8529

Таблица 7.9 – Степень превращения для образцов продукта реакции как функция температуры, избытка кислорода и типа катализатора при длительности реакции  $t = 2,91$  мин

п/п		СКВО	КСКВО (Fe-Ac)	КСКВО (Fe-OH)	КСКВО (Mn-Al)	Носитель катализатора
Коэффициент избытка	Т реактор, К	X	X	X	X	X
2	673	0,749	0,809	0,832	0,835	0,772
	723	0,795	0,820	0,866	0,866	0,793
	773	0,867	0,879	0,913	0,914	0,867
	823	0,964	0,969	0,974	0,975	0,963
	873	0,970	0,988	0,990	0,990	0,971
3	673	0,741	0,819	0,837	0,850	0,777
	723	0,781	0,839	0,877	0,880	0,816
	773	0,844	0,899	0,920	0,922	0,879
	823	0,957	0,974	0,977	0,979	0,970
	873	0,971	0,989	0,990	0,991	0,973
4	673	0,789	0,832	0,862	0,869	0,783
	723	0,830	0,855	0,889	0,895	0,814
	773	0,893	0,904	0,929	0,933	0,893
	823	0,970	0,975	0,979	0,984	0,971
	873	0,977	0,990	0,991	0,991	0,979

Присутствие и влияние гетерогенных катализаторов на характеристики процесса утилизации промышленного водного стока отражено в таблицах (7.7 и 7.8) и рисунок 7.7.

Зависимости ХПК от обсужденных параметров процесса аналогичны зависимостям, установленным ранее для некаталитического процесса окисления: с ростом температуры, длительности процесса и избытка кислорода ХПК уменьшается.

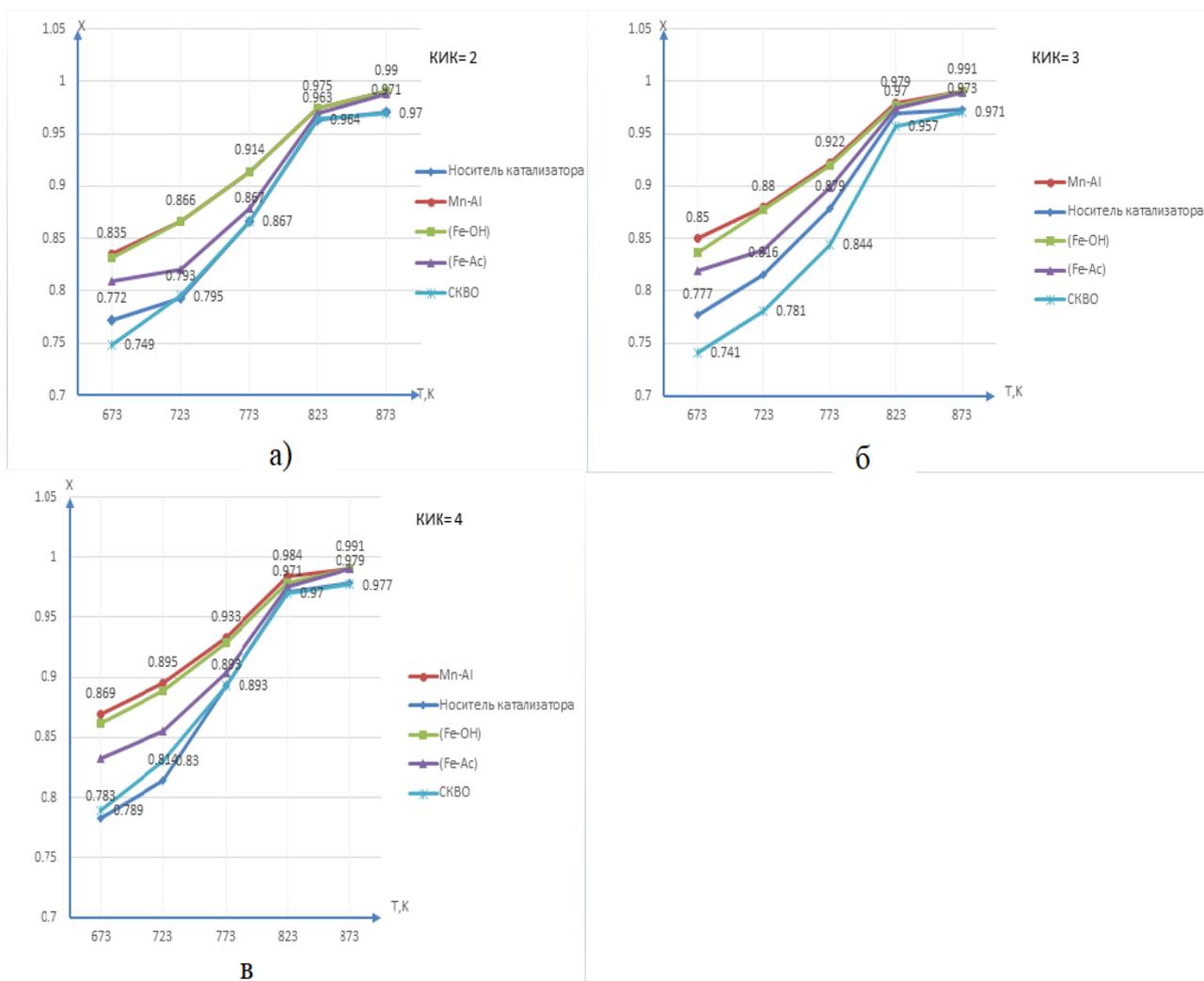


Рисунок 7.6 – Степень превращения для образцов продукта реакции как функция температуры и типа катализатора при длительности реакции  $\tau = 2,91$  мин при разных избытках кислорода: а) КИК = 2; б) КИК = 3; в) КИК = 4

Приведенные значения ХПК продуктов реакции окисления (см. таб. 7.6 и 7.7) показывают отсутствие значимого влияния на процесс присутствия носителя катализатора. Эффективность использования синтетических гетерогенных катализаторов свидетельствует об их влиянии на процесс окисления. В результате при неизменности всех остальных факторов значения ХПК в процессах с использованием катализаторов Fe-OH и Mn-Al были (в 1,5 – 3) раза ниже по температурной зависимости и по избытку кислорода, чем в некаталитической реакции.

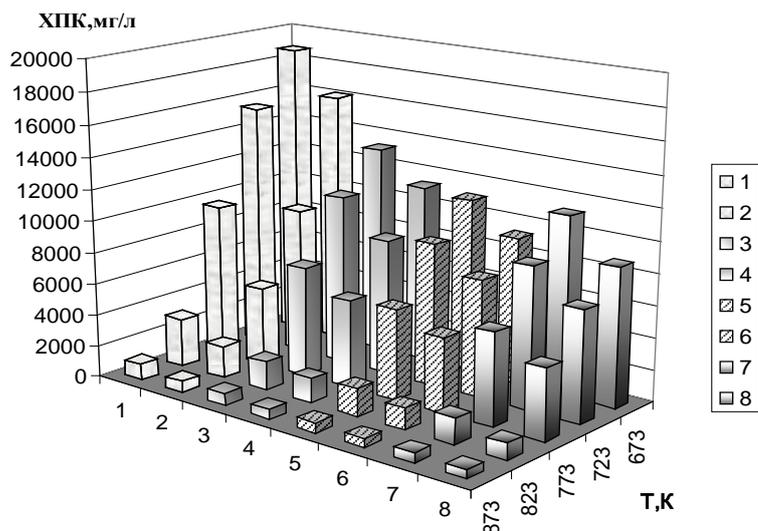


Рисунок 7.7 – ХПК продукта реакции окисления органических соединений промышленного водного стока, осуществленного в СКФ условиях как функция температуры, типа катализатора и степени избытка кислорода: 1 – без катализатора (КИК = 2); 2 – без катализатора (КИК = 4); 3 – катализатор Fe-As (КИК = 2); 4 – катализатор Fe-As (КИК = 4); 5 – катализатор Fe-OH (КИК = 2); 6 – катализатор Fe-OH (КИК = 4); 7 – катализатор Mn-Al (КИК = 2); 8 – катализатор Mn-Al (КИК = 4)

Марганецсодержащий катализатор является наиболее эффективным из представленных катализаторов для снижения ХПК промышленных стоков. Данный катализатор может быть рекомендован для использования в процессе утилизации исследуемого стока. Полученные результаты указывают на соответствие характеристик утилизированного стока экологическим требованиям, предъявляемым к составу технической воды ( $\text{ХПК} < 1000 \text{ мгО}_2/\text{л}$ ).

Влияние длительности процесса на эффективность утилизации с использованием КСКВО процесса осуществлено на примере катализатора Fe-As (см. таб. 7.8). Установлено, что в этом случае, в сопоставлении с

некаталитической реакцией, осуществляемой при прочих равных условиях, ХПК образцов водного стока снижается на (20 – 40) %.

В таблице 7.9 приведена степень превращения исходного стока, рассчитанная по формуле (6.1). Наибольшую динамику по степени превращения показывает процесс с использованием катализатора на основе марганца, при котором максимальное значение, составляющее 0,991, достигается в условиях:  $T = 873,15 \text{ K}$  и КИК (избыток кислорода) = 3,0.

Фазовый состав неорганического остатка

Результаты анализа фазового состава неорганического остатка приведены на рисунке 7.8 и в таблице 7.10.

Таблица 7.10 – Фазовый состав неорганического остатка, сформированного в результате осуществления СКВО процесса

Фракция	% масс.	Фазовый состав, % масс.					
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	NiO	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
Магнитная	63,4	8,9	8,0	60,6	7,6	10,5	4,5
Немагнитная	36,7	0,6	-	48,1	19,8	4,3	27,1
Σ	100	5,9	5,1	56,0	12,1	8,2	12,7

Валовая проба неорганического остатка состоит преимущественно из оксида молибдена, в меньшем количестве – оксиды цинка, никеля, железа.

Кинетика СКВО и КСКВО процессов.

Исследование кинетики процесса окисления органических соединений промышленного водного стока, реализованного в СКФ условиях, крайне важно как для понимания и интерпретации происходящих со стоком изменений, так и для установления оптимальных условий достижения задач, определившие потребность в осуществлении обсуждаемого процесса. Однако, в виду того, что предполагаемая к окислению органическая часть стока представляет собой смесь

многих соединений, то сложно идентифицировать всех промежуточных участников и проконтролировать механизмы реакций.

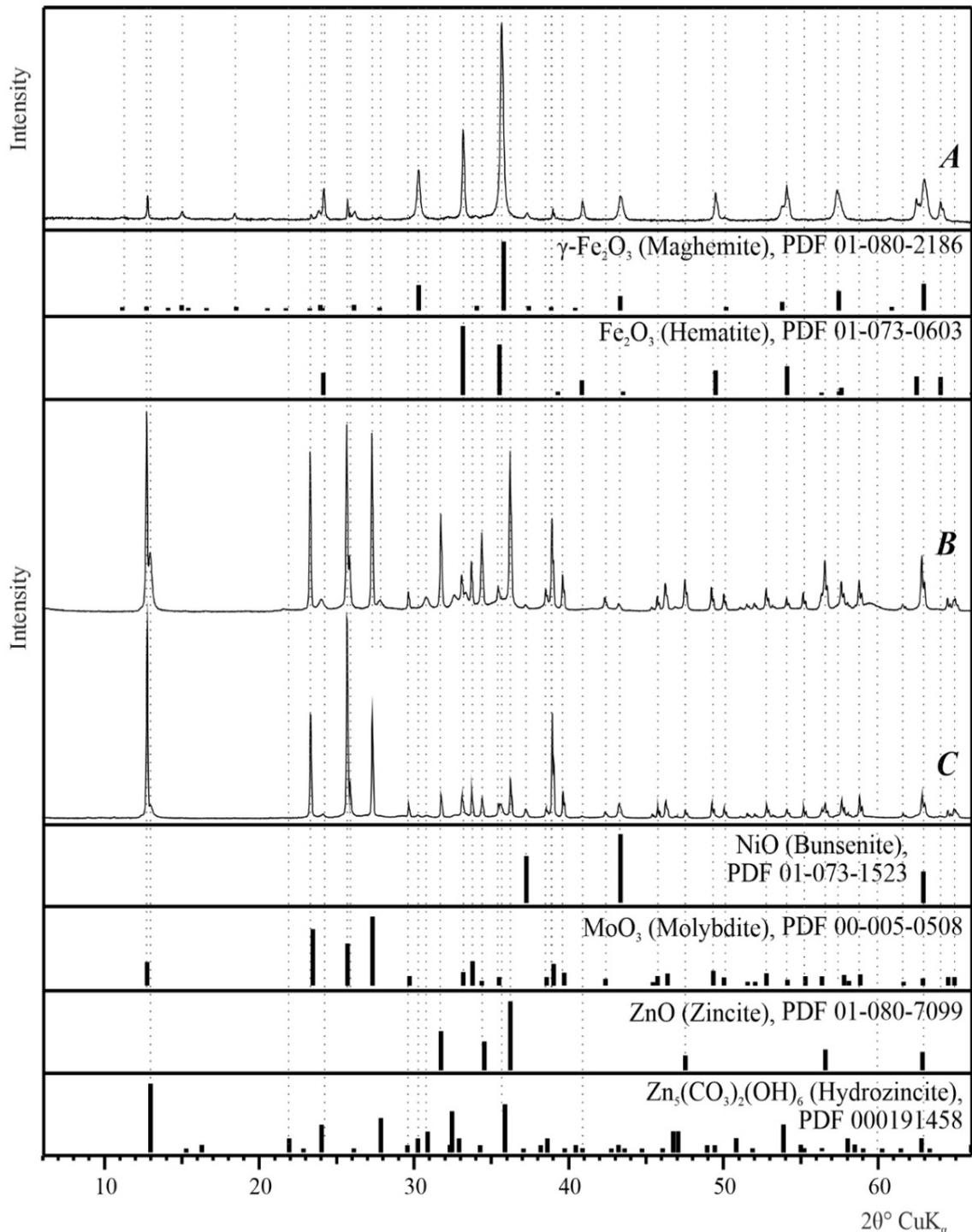


Рисунок 7.8 – Дифрактограммы неорганического остатка, сформированного в результате осуществления СКВО процесса: А – фракция  $> 1$  мм магнитная; В – фракция  $> 1$  мм немагнитная; С – валовая проба

Как следствие, кинетические уравнения, основанные на скорости удаления органических соединений, используются для описания характеристик разложения сложных загрязнителей и модельных соединений [136]. Исследование кинетики СКВО окисления молибденсодержащего водного стока в некаталитическом варианте реализации проведены на проточной установке сверхкритического водного окисления [137] в интервале температур  $T = (673 - 823)$  К и давлении  $P = 22,5$  МПа с коэффициентом избытка кислорода (КИК) от 2 до 4.

Кинетическое уравнение скорости удаления органических соединений в общем виде имеет следующий вид:

$$rate = -\frac{d[COD]}{d\tau} = k[COD]^a [O_2]^b [H_2O]^c, \quad (7.1)$$

где  $[COD]$  - химическая потребность реагента в кислороде (ХПК) продукта реакции, мг/л;  $[O_2]$  - концентрация окислителя, мг/л;  $[H_2O]$  - концентрация воды;  $\tau$  - время реакции, сек;  $a, b, c$  - порядки реакций  $COD, O_2$  и  $H_2O$  соответственно;  $k$  - константа скорости, которая может быть выражена через уравнение Аррениуса следующим образом:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (7.2)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  - энергия активации, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль.К));  $T$  - температура, К.

При избытке кислорода и содержании воды более 90 % порядок кислорода и воды можно принять равным 0, а порядок реакции по  $COD$  равным 1. Таким образом, кинетическое уравнение брутто - окисления согласно [138, 139] может быть представлено дифференциальным уравнением псевдопервого порядка:

$$-\frac{d[COD]}{d\tau} = -A \cdot \exp(-E_a / RT) \cdot [COD]. \quad (7.3)$$

Интегральное уравнение окисления можно представить следующим образом:

$$\ln[\text{COD}]_{\tau}/[\text{COD}]_0 = -k\tau, \quad (7.4)$$

где  $[\text{COD}]_{\tau}$  и  $[\text{COD}]_0$  – ХПК органической составляющей водного стока в текущем  $\tau$  и начальном моментах времени.

Зависимости для полученных экспериментальных данных в координатах  $\ln[\text{COD}]_{\tau}/[\text{COD}]_0 - \tau$  (см. рис. 7.9) свидетельствует об адекватности выбранной модели.

Константа скорости реакции  $k$  и значения наблюдаемой энергии активации  $E_a$  рассчитаны соответственно по соотношениям (7.4) и (7.2).

В таблице 7.11 приведены значения константы скорости химической реакции, полученные на основе результатов исследования кинетики реакции окисления органических соединений водного стока, осуществленной в СКФ условиях в отсутствие и в присутствии гетерогенного катализатора. В таблицах 7.12 и 7.13 представлена информация по значениям энергии активации в условиях осуществленных экспериментов.

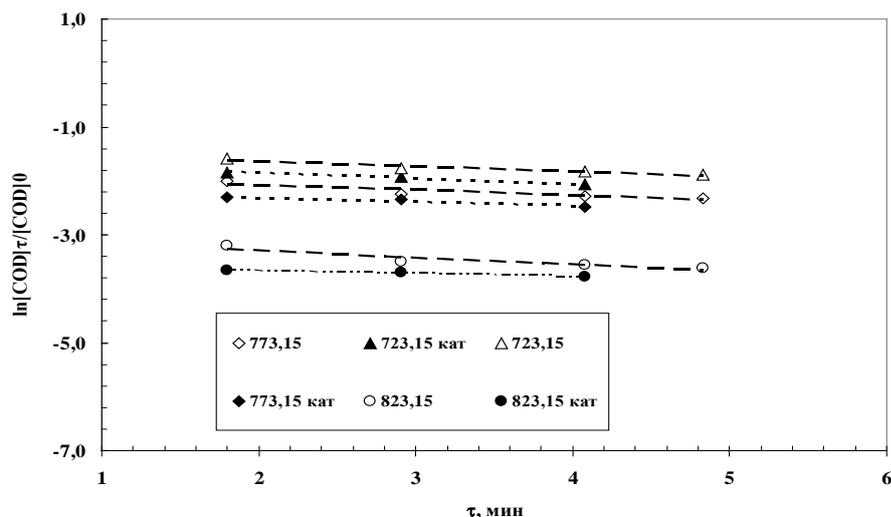


Рисунок 7.9 –  $\ln[\text{COD}]_{\tau}/[\text{COD}]_0$  как функция времени контакта  $\tau$  при КИК = 4 (варьируемые параметры: природа катализатора и температура)

Таблица 7.11 – Константа скорости реакции окисления 5 % водного стока, как функция термодинамических условий ( $T = (673 - 873)$  К;  $P = 22,5$  МПа) и значений коэффициента избытка кислорода, моль/(л·сек)

Температура, К	СКВО				КСКВО (Fe-AC)		Носитель катализатора	
	Избыток кислорода (КИК)				Избыток кислорода (КИК)			
	2	2,5	3	4	2	4	2	4
673,15	0,0148	0,0151	0,0155	0,0162	-	-	-	-
723,15	0,0170	0,0174	0,0181	0,0189	0,0241	0,0265	0,0156	0,0191
773,15	0,0201	0,0207	0,0223	0,0241	0,0299	0,0331	0,0217	0,0257
798,15	-	-	-	-	0,0382	0,0415	0,0319	0,0341
823,15	0,0376	0,0379	0,0380	0,0383	0,0495	0,0525	0,0430	0,0427
873,15	0,0411	0,0413	0,0424	0,0428	-	-	-	-

Таблица 7.12 – Параметры уравнения Аррениуса для реакции окисления 5 % водного стока (СКВО) как функция термодинамических условий ( $T = (673,15 - 873,15)$  К;  $P = 22,5$  МПа) и коэффициента избытка кислорода (КИК)

Интервал температур $T$ , К	Избыток кислорода (КИК)	2	2,5	3	4
(673,15 – 873,15)	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	27,33	26,99	26,61	25,71
	Предэкспоненциальный множитель $A$ , моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	1,54	1,52	1,51	1,44

Для всех значений коэффициента избытка кислорода применительно к случаям каталитической и некаталитической реакций наблюдается увеличение константы скорости реакции с ростом температуры, переходящее в резкое увеличение константы скорости реакции при температурах, превышающих 773,15

К. При этом, энергия активации с ростом коэффициента избытка кислорода во всех случаях изменяется монотонно. Значение энергии активации реакции каталитического окисления для интервала (773 – 823) К меньше соответствующего значения  $E_a$  некаталитического окисления примерно в 2 раза. Носитель катализатора слабо влияет на кинетику реакции.

Таблица 7.13 – Параметры уравнения Аррениуса реакции окисления 5 % водного стока в каталитическом (КСКВО с катализатором Fe-Ac) и некаталитическом (СКВО) вариантах, как функция КИК.

Интервал температур Т, К	КИК	КСКВО (Fe-Ac)		СКВО	
		2	4	2	4
(723,15 – 823,15)	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	34,52	32,93	49,68	39,44
	Предэкспоненциальный множитель А, моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	7,12	6,07	56,9	13

Анализ полученных данных показывает, что наибольшее влияние на результаты осуществляемой реакции оказывают избыток кислорода и длительность пребывания стока в реакторе. С ростом температуры примерно до 773,15 К ХПК образцов продукта реакции монотонно убывает, однако, затем, при температуре 823,15 К наблюдается резкое снижение величины ХПК. Это характерно для всех значений избытка кислорода. Данные, полученные во всем диапазоне изменения избытка кислорода, при температуре 873,15 К и длительности пребывания стока в реакторе, равной 4,83 минутам, указывают на минимальное значение ХПК ~ 1400 мгО<sub>2</sub>/л.

Приведенные значения ХПК продуктов реакции окисления (см. рис. 7.7) показывают отсутствие значимого влияния на процесс присутствия носителя катализатора. Как говорилось ранее, марганецсодержащий катализатор является

наиболее эффективным из представленных катализаторов для снижения ХПК промышленных стоков. Данный катализатор может быть рекомендован для использования в процессе утилизации исследуемого стока. Полученные результаты указывают на соответствие характеристик утилизированного стока экологическим требованиям, предъявляемым к составу технической воды ( $\text{ХПК} < 1000 \text{ мгО}_2/\text{л}$ ). Влияние длительности процесса на эффективность утилизации с использованием КСКВО процесса осуществлено на примере катализатора Fe-As (см. рис. 7.6). Установлено, что в этом случае, в сопоставлении с некаталитической реакцией, осуществляемой при прочих равных условиях, ХПК образцов водного стока снижается на (20 – 40) %. Наибольшую динамику по степени превращения показывает процесс с использованием катализатора на основе марганца, при котором максимальное значение, составляющее 0,991, достигается в условиях:  $T = 873,15 \text{ К}$  и КИК (избыток кислорода) = 3,0.

Дополнительно из водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим» проанализирован получаемый неорганический остаток (см. таб. 7.14), состоящий преимущественно из оксида молибдена, в меньшем количестве оксида цинка, никеля, железа. В составе магнитной фракции присутствуют оксиды железа.

Таблица 7.14 – Фазовый состав неорганического остатка, сформированного в результате осуществления СКВО процесса

Фракция	% масс	Фазовый состав, % масс					
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{MoO}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{NiO}$	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Магнитная	63,4	8,9	8,0	60,6	7,6	10,5	4,5
Немагнитная	36,7	0,6	-	48,1	19,8	4,3	27,1
$\Sigma$	100	5,9	5,1	56,0	12,1	8,2	12,7

### 7.3 Выводы по седьмой главе

1. Проведено исследование процесса окисления, реализованного для 5 % разбавленного водного стока в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО) вариантах в интервале температур  $T = (673 - 873)$  К и давлении  $P = 22,5$  МПа с коэффициентом избытка кислорода (КИК) =  $(2,0 - 4,0)$  при длительности реакции  $(1,8 - 4,83)$  мин. Количественный и качественный анализы исходного и разбавленного водного стоков, а также образцов продукта реакции показывают снижение содержания основных компонентов стока и, в частности: фенола с 62,8 мг/л до менее 1,0 мг/л, 1-фенилэтанола с 72,5 мг/л до менее 1 мг/л, метилфенилкетона с 155,8 мг/л до 1,94 мг/л.

2. Результаты по определению ХПК и степени превращения (X) рассчитаны для всего массива экспериментальных данных, полученных в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО в присутствии катализаторов Fe-As, Fe-OH, Mn-Al) вариантах процесса утилизации водного стока. Анализ полученных данных показывает, что наибольшее влияние на результаты осуществляемой реакции оказывают избыток кислорода и длительность пребывания стока в реакторе.

3. Значения ХПК в процессах с использованием катализаторов Fe-OH и Mn-Al были в  $(1,5 - 3)$  раза ниже по температурной зависимости и по избытку кислорода, чем в некаталитической реакции.

4. В части снижения ХПК промышленного водного стока в ряду представленных катализаторов наибольшую эффективность проявляет марганецсодержащий катализатор. Данный катализатор может быть рекомендован для использования в процессе утилизации исследуемого стока.

5. Влияние длительности процесса на эффективность утилизации с использованием КСКВО процесса осуществлено на примере катализатора Fe-As. Установлено, что в этом случае, в сопоставлении с некаталитической реакцией, осуществляемой при прочих равных условиях, ХПК образцов водного стока снижается на  $(20 - 40)$  %.

## Заключение

1. Разработана оригинальная экспериментальная установка для исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах.
2. Проведена модернизация существующей СКВО установки циркуляционного типа, предназначенной для реализации процесса окисления в СБКФ и СКФ условиях, с целью расширения ее возможностей до уровня осуществления каталитических реакций.
3. Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО<sub>2</sub> - бензиловый спирт» и «С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> - бензиловый спирт» для температурного диапазона (313,15 – 383,15) К и давлений до 20 МПа получены впервые. Смена легколетучей компоненты с диоксида углерода на пропан привела к изменению типа фазового равновесия систем с V на предпочтительный I-II тип.
4. Экспериментальные данные по растворимости ацетона в СК-СО<sub>2</sub> (I-II тип фазового поведения) за пределами бинодали в области безграничного смешивания компонентов при T = 313,15 К в диапазоне давлений от 8,82 до 19,6 МПа получены впервые. Впервые для СКФ области состояния за пределами бинодали для бинарной системы I-II типа фазового поведения экспериментально показано, что безграничная смешиваемость компонентов не является признаком или синонимом их полной взаимной растворимости.
5. Экспериментальные данные по «псевдорастворимости» ацетона в СО<sub>2</sub> (система I-II типа фазового поведения) в СКФ области состояния за пределами бинодали (313,15 К; P = 14,7 МПа) получены впервые.
6. Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости МФК для диапазона температур T = (323 – 473) К при давлениях до 24,5 МПа.
7. Проведено исследование процесса окисления, для 5 % разбавленного водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим» в некаталитическом (СКВО) и каталитическом (КСКВО) вариантах в интервале температур T = (673 – 873) К и давлении P = 22,5 МПа с коэффициентом избытка кислорода (КИК) = (2,0 – 4,0) при длительности реакции (1,8 – 4,83) мин.

**Список использованной литературы**

1. Патент США №3523956. ММКВ01 J 23/92, опубл. 1970
2. Бусыгин, В.М. Способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпоксидирования олефинов / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов и др // Патент РФ №2268885.2004 Опубл. 27.01.2006.
3. Патент США №543965/. МПК В 01 D 11/00. опубл. 08.08.95
4. А.С. СССР №485754. МПКВ 01 J 11/02. опубл. 30.09.75
5. А.С. СССР №491398. МПК В 01 J 11/02. опубл. 15.11.75
6. Патент США №4317801. МПКС01 G 39/06. опубл. 1982
7. Гумеров, Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Монография. Серия «Бутлеровское наследие» / Ф. М. Гумеров / . М.: Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. 440 с.
8. Vermejo, M.D. Supercritical water oxidation: a technical review / M.D. Vermejo, M.J. Cocero // Am. Inst. Chem. Eng. 2006. № 52. P. 3934–3951.
9. Гумеров, Ф. М. Суб - и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф. М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гуменова / . М.: Казань: изд-во «Фэн». 2007. 336 с.
10. В. Благутина. Сверхкритическая вода. [Электронный ресурс]. URL: <https://cosmos.mirtesen.ru/blog/43880660667/Sverhkriticheskaya-voda> (просмотрено: 30.10.2022 г.).
11. Soheil, A. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development / A. Soheil, M.S. Rafael // Process Safety and Environmental Protection. 2021. V. 149. P. 169–184.
12. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики: Для хим.фак.ун-тов / Е.Н. Еремин / . М.: 2-е изд. доп. Высш. шк. 1976. 374 с.
13. Панченков, М. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов / М. Панченков, В. П. Лебедев / . М.: Химия. 3-е изд. испр. и доп. 1985. 592 с.
14. Goritoo, A.M. A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently

launched EU legislation / A.M. Goritua, A.R. Ribeiro, C.M.R. Almeida // *Environmental Pollution*. 2017. V. 227. P. 428–443.

15. Xi, F. A review: heterogeneous catalytic supercritical water oxidation of industrial wastewaters / F. Xi, Z. Bo // *Oxid Commun*. 2016. V. 39. P. 1707-1715.

16. Savage, P.E. Heterogeneous catalysis in supercritical water / P.E. Savage // *J. Supercrit. Fluids*. 2000. V. 62. P. 167–173.

17. Li, Y. Supercritical water oxidation for environmentally friendly treatment of organic wastes / Y. Li, S. Wang // *Advanced Supercritical Fluids Technologies*, IntechOpen. 2019. P. 1–28.

18. Kazemi, N. High-strength distillery wastewater treatment using catalytic sub- and supercritical water / N. Kazemi, O. Tavakoli, S. Seif, M. Nahangi // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. V. 97. P. 74–80.

19. Takahashi, F. Catalytic oxidation of acetic acid over sodium titanate synthesized hydrothermally in supercritical water / F. Takahashi, Z. Sun, K. Fukushi, Y. Oshima, K. Yamamoto // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 61. P. 126-133.

20. Civan, F. The treatment of landfill leachate over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by supercritical water oxidation / F. Civan, D.H. Özaltun, E. Kıpçak, M. Akgün // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. V. 100. P. 7–14.

21. Kosari, M. Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies / M. Kosari, M. Golmohammadi, J. Towfighi, S.J. Ahmadi // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 103–113.

22. Silva De, C.L. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO<sub>2</sub> supported MnO<sub>2</sub> catalyst / C.L. Silva De, R.K. Garlapalli, J.P Trembly // *J. Environ. Chem. Eng*. 2017. V. 5. P. 488–493.

23. Golmohammadi, M. Catalytic supercritical water destructive oxidation of tributyl phosphate: study on the effect of operational parameters / M. Golmohammadi, S.J. Ahmadi, J. Towfighi // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 140. P. 32–40.

24. Li, J. Supercritical water oxidation of semi-coke wastewater: effects of operating parameters, reaction mechanism and process enhancement / J. Li, S. Wang, Y. Li, L.

Wang, T. Xu, Y. Zhang, Z. Jiang // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 710.

25. Rashwan, W.E. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers A novel catalyst of ceria-nanorods loaded on carbon xerogel for catalytic wet oxidation of methyl green dye / W.E. Rashwan, N.A. Fathy, S.M. Elkhoully // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. V. 88. P. 234–242.

26. Gong, Y. Oxidative degradation of landfill leachate by catalysis of CeMnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water: mechanism and kinetic study / Y. Gong, Y. Guo, J.D. Sheehan, Z. Chen, S. Wang // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 331. P. 578–586.

27. Meng, Q. In situ valence modification of Pd/NiO nano- catalysts in supercritical water towards toluene oxidation / Q. Meng, J. Liu, X. Weng, P. Sun, J.A. Darr, Z. Wu // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1858–1866.

28. Al-Atta, A. A techno-economic assessment of the potential for combining supercritical water oxidation with ‘in-situ’ hydrothermal synthesis of nanocatalysts using a counter current mixing reactor / A. Al-Atta, T. Huddle, Y.G. Rodríguez, F. Mato, M.J. Cocero, R. Gomes, E. Lester // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 344. P. 431–440.

29. Akizuki, M. Effects of water density on acid-catalytic properties of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water / M. Akizuki, Y. Oshima // *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 84. P. 36–42.

30. Dong, X. Study on catalytic and non-catalytic supercritical water oxidation of p-nitrophenol wastewater / X. Dong, Z. Gan, X. Lu, W. Jin, Y. Yu, M. Zhang // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 277. P. 30–39.

31. Pahari, S.K. Efficient oxidation of hydrocarbons over nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x= 0-0.1) synthesized using supercritical water / S.K. Pahari, P. Pal, A. Sinhamahapatra, A. Saha, C. Santra, S.C. Ghosh, B. Chowdhury, A.B. Panda // *RSC Adv.* 2015. V.5. P. 45144–45151.

32. Chen, H. Application of red mud as both neutralizer and catalyst in supercritical water oxidation (SCWO) disposal of sewage sludge / H. Chen, G. Wang, Y. Xu // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 54202–54214.

33. Абрамов, А.Г. Промышленные технологии получения оксида пропилена / А.Г. Абрамов, Н.Н. Шеруимов, Д.В. Ксенофонов, Э.А. Каралин, Х.Э.

- Харлампида // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 233–236.
34. Oyama, S.T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis / S.T. Oyama // Elsevier Science. 2008. P. 528.
35. Каюмов, Р. А. Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред / Р. А. Каюмов, А.А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // Нижнекамск: Бриг. 2016. С. 143.
36. Кирпичников, П. А. Альбом технологических схем производств промышленности синтетического каучука / П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова / М.: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия. 1986. 224 с.
37. Eker, H.H. Evaluation of the regulation changes in medical waste management in Turkey / H.H. Eker, M.S. Bilgili, E. Sekman, S. Top // Waste Manage. Res. 2010. V. 11. № 28. P. 1034–1038.
38. Каюмов, Р.А. Экстракция компонентов отхода процесса эпоксидирования пропилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> / Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, А.А. Петухов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 3.
39. Gumerov, F.M. Waste management in propylene epoxidation process with the use of supercritical fluid media / F.M. Gumerov, R.A. Kayumov, R.A. Usmanov, A.A. Sagdeev, I.Sh. Abdullin, R.F. Sharafeev // Amer. J. Anal. Chem. 2012. V. 3. № 12A. P. 950.
40. Gumerov, F.M. Additional Condition of Efficiency of the Supercritical Fluid Extraction Process / F.M. Gumerov, V.F. Khairutdinov, Z.I. Zaripov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. P. 348–358.
41. Jianqiao Yang. Oxidation-sulfidation attacks on alloy 600 in supercritical water containing organic sulfides / Jianqiao Yang, Shuzhong Wang, Yanhui Li, Zhuohang Jiang, Jie Zhang, Donghai Xu, Kai Wang // Materials Letters. 2020. V. 263. P. 1–3.
42. Fedyaeva, O.N. Transformations of pyrite and pyrrhotite in supercritical water / O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. V.

6. № 7. P. 1070–1077.

43. Aki, N.V.K.S. An economic evaluation of catalytic supercritical water oxidation: comparison with alternative waste treatment technologies / N.V.K.S. Aki, M.A. Abraham // *Environmental Progress*. 1998. V.17. №4. P. 246–255.

44. Guanghua Yao. Behaviors of Organic and Heavy Metallic Pollutants during Supercritical Water Oxidation of Oil-Based Drill Cuttings / Guanghua Yao, Zhong Chen, Qiao Chen, Dongyuan Li, Zhiguo Xie, You Zhou, Xin Xiong, Yuanjian Xu // *Water Air Soil Pollut.* 2018. V. 229. № 102. P. 1–13.

45. Yang Jianqiao. Corrosion Behavior of Candidate Materials for Supercritical Water Oxidation Reactor for Sewage Sludge Processing Plants / Yang Jianqiao, Shu Zhong Wang, Jie Lei, Hai Tao Xu, Yi Shu Zhang, Dong Hai Xu // *Solid State Phenomena*. 2018. V. 278. P. 107–111.

46. Matsumura, Y. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol / Y. Matsumura, T. Nunoura, T. Urase, K. Yamamoto // *Journal of Hazardous Materials*. 2000. V. 73. №3. P. 245–254.

47. Kosari, M. Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies / M. Kosari, M. Golmohammadi, J. Towfighi, S. Javad Ahmadi // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018. V. 133. P. 103–113.

48. Yang, H.H. Homogeneous catalysis in the oxidation of parachlorophenol in supercritical water / H.H. Yang, C.A. Eckert // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. V. 27. P. 2009–2014.

49. Webley, P.A. Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530 °C – 700 °C at 246 bar / P.A. Webley, J.W. Tester, H.R. Holgate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. P. 1745–1754.

50. Jin, L. Catalytic supercritical water oxidation of 1,4-dichlorobenzene / L. Jin, Z. Ding, M.A. Abraham // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47. P. 2659–2664.

51. Ding, Z.Y. Catalytic oxidation in supercritical water / Z.Y. Ding, M.A. Frisch, L.X. Li, E.F. Gloyna // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 3257–3279.

52. Savage, P.E. Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water / P.E.

- Savage, J.B. Dunn, J.L. Yu // *Combust. Sci. Technol.* 2006. V. 178. P. 443–465.
53. Martino, C.J. Supercritical water oxidation kinetics, products, and pathways for CH<sub>3</sub>- and CHO-substituted phenols / C.J. Martino, P.E. Savage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 1391–1400.
54. Martino, C.J. Supercritical Water Oxidation Kinetics and Pathways for Ethylphenols, Hydroxyacetophenones and Other Monosubstituted Phenols / C.J. Martino, P.E. Savage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1775–1783.
55. Savage, P.E. Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water / P.E. Savage, J.B. Dunn, J.L. Yu // *Combust. Sci. Technol.* 2006. V. 178. P. 443–465.
56. Zhang, X. Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water / X. Zhang, P.E. Savage // *Catal. Today.* 1998. V. 40. P. 333–342.
57. Yu, J.L. Catalytic oxidation of phenol over MnO<sub>2</sub> in supercritical water / J.L. Yu, P.E. Savage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3793–3801.
58. Yu, J.L. Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO<sub>2</sub> / J.L. Yu, P.E. Savage // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 3191–3198.
59. Savage, P.E. Heterogeneous catalysis in supercritical water / P.E. Savage // *Catal. Today.* 2000. V. 62. P. 167–173.
60. Yu, J.L. Kinetics of MnO<sub>2</sub>-catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water / J.L. Yu, P.E. Savage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 4014–4019.
61. Yu, J.L. Phenol oxidation over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in supercritical water / J.L. Yu, P.E. Savage // *Appl. Catal. B-Environ.* 2000. V. 28. P. 275–288.
62. Yu, J.L. Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water / J.L. Yu, P.E. Savage // *Appl. Catal. B-Environ.* 2001. V. 31. P. 123–132.
63. Sijie Zhang. A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater / Sijie Zhang, Zhonghua Zhang, Rui Zhao, JunjieGu, Jie Liu, Banu, Jinli Zhang // *Chemical Engineering Communications.* 2017. V. 204. №2. P. 265–282.
64. Ali, Md.E. Review Article. Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions / Md.E. Ali, Md.M. Rahman, S.M. Sarkar, S.B.A. Hamid // *Hindawi*

Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. 2014. V. 2014. P. 1–24.

65. Kazunari, O. Verfahren zur herstellung eines extraktes / O. Kazunari, K. Takashi // Patent schrift DE 34 24 614 C 2. 1984.

66. Williams, D.F. Extraction with supercritical gases / D.F. Williams // J. Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. P. 1769–1788.

67. Абдулагатов, А.И. Критические свойства бинарных смесей, содержащих двуокись углерода / А.И. Абдулагатов, Г.В. Степанов, И.М. Абдулагатов // Теплофизика высоких температур. 2007. № 1. С. 94–138.

68. Khairutdinov, V.F. Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane + nbutane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriev, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // J. Supercritical Fluids. 2020. V. 156. P. 104628.

69. Khairutdinov, V.F. Measurements and modeling of the VLE properties of nhexadecane in supercritical binary propane+n-butane solvent / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, M.I. Farakhov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 510. P. 112502.

70. Khairutdinov, V.F. New design of the high-pressure optical cell for vapore-liquid equilibrium measurements. Supercritical binary mixture (propane-nbutane) + acetophenone / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 1773–1786.

71. Кричевский, И.Р. Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов / И. Р. Кричевский /. М.: «Химия». 1975. 120 с.

72. 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.

73. Gitterman, M. Растворимость и коэффициент фазового распределения углеводородных загрязнителей промышленной сточной воды в системе жидкость - сверхкритический флюид / М. Gitterman, I. Procaccia // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 5. P. 2648.

74. Гуревич, Г.Р. Аналитические методы исследования парожидкостного состояния природных углеводородных газов / Г.Р. Гуревич /. М.: ВНИИОЭНГ, 1975. 135 с.
75. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии, т. 1 перевод с англ / С. Уэйлес /. М.: Мир, 1989. 274 с.
76. Peng, D.Y. A New Two-Constant Equation of State / D.Y. Peng, D.B. Robinson // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976. V. 15. P. 59–64.
77. Peper, S. Measurement of phase equilibria of the systems CO<sub>2</sub> + styrene and CO<sub>2</sub> + vinyl acetate using different experimental methods / S. Peper, V. Haverkamp, R. Dohrn // *J. Supercritical Fluids.* 2010. V. 55. P. 537.
78. Gamse, T. Phase equilibrium properties of the 1-фенилэтанол-carbon dioxide and 2-octanol-carbon dioxide binary systems at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K / T. Gamse, R. Marr // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. P. 117.
79. Tan, C.S. Vapor-liquid equilibria for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene / C.S. Tan, S.J. Yarn, J.H. Hsu // *J. Chem. Eng. Data.* 1991. V. 36. P. 23.
80. Zhang, J. Phase behaviors, density and isothermal compressibility of styrene-CO<sub>2</sub>, ethylbenzene CO<sub>2</sub>, ethylbenzenestyrene-CO<sub>2</sub> systems / J. Zhang, L. Gao, X. Zhang, B. Zong, T. Jiang, B. Han // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. V. 50. P. 1818.
81. Weng, W.L. Vapor-liquid equilibrium for binary systems containing a heavy liquid and a dense fluid / W.L. Weng, M.J. Lee // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. P. 2769.
82. Bamberger, A. High-pressure vapor-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and aromatic hydrocarbons experimental data and correlation for CO<sub>2</sub> + acetophenone, CO<sub>2</sub> + 1-chloronaphthalene, CO<sub>2</sub> + methyl benzoate and CO<sub>2</sub> + n-propylbenzene / A. Bamberger, G. Maurer // *J. Supercritical Fluids.* 1994. V. 7. P. 115.
83. Margon, V. Phase equilibria of carbon dioxide with phenol and diphenyl carbonate / V. Margon, U.S. Agarwal, C.J. Peters, G.D. Wit, J.M.N. Van Kasteren, P.J. Lemstra // *J. Supercritical Fluids.* 2003. V. 27. P. 25.
84. Garcia, G.J. Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon

dioxide / G.J. Garcia, M.J. Molina, F. Rodriguez, F. Mirada // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 918.

85. Skerget, M. Phase equilibria of the propylene glycol/CO<sub>2</sub> and propylene glycol/ethanol/CO<sub>2</sub> systems / M. Skerget, D. Cucek, Z. Knez // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 95. P. 129.

86. Anisimov, M.P. 1,2-propane-diol and 1,3-propanediol homogeneous nucleation rates and phase transitions in the new phase critical embryos / M.P. Anisimov, J.A. Koropchak, A.G. Nasibullin, L.V. Timoshina // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 22. P. 9917.

87. Хайрутдинов, В.Ф. Термодинамические основы и технологические закономерности процессов диспергирования, экстракции и пропитки с использованием сверхкритических флюидных сред применительно к задачам полимерной химии, фармацевтики и нефтехимии: автореф докт. техн. наук (специальность: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника) / В.Ф. Хайрутдинов. - Казань, 2019. 48 с.

88. Khairutdinov, V.F. New design of the high-pressure optical cell for VLE measurements. Supercritical binary mixture (propane/n-butane) + acetophenone / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov // J. Chem. Eng. Data. 2020.

89. Каюмов, Р.А. Экстракция компонентов отхода процесса эпоксицирования пропилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> / Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, А.А. Петухов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. №1. С. 3.

90. Van Leer, R.A. Solubilities of phenol and chlorinated phenol in supercritical carbon dioxide / R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. P. 257.

91. Gupta, R.B. Solubility in supercritical carbon dioxide / R.B. Gupta, J.J. Shim // CRC Press. Taylor & Francis Group. 2007.

92. Sabirzyanov, A.N. Solubility of water in supercritical carbon dioxide / A.N. Sabirzyanov, A.P. Il'in, A.R. Akhunov, F.M Gumerov // High Temperature. 2002. V.

40. № 2. P. 203.
93. Жузе, Т.П. Сжатые газы как растворители / Т.П. Жузе / М.: Наука, 1974.
94. Жузе, Т.П. Роль сжатых газов как растворителей / Т.П. Жузе / М.: Недра, 1981.
95. Гумеров, Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф.М. Гумеров / М.: Казань: АН РТ, 2019.
96. Gumerov, F.M. The thermal diffusivity of argon in the critical region / F.M. Gumerov, D.G. Amirchanov, A.G. Usmanov, B. Le Neindre // Int. J. Thermophys. 1991. V. 12. №1. P. 67.
97. Le Neindre, B. Measurements of the thermal conductivity of HFC- 134a in the supercritical region / B. Le Neindre, Y. Garrabos, F.M. Gumerov, A. Sabirzianov // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 2678.
98. Shamsetdinov, F.N. Experimental study of the thermal conductivity of ammonia + water refrigerant mixtures at temperatures from 278 K to 356 K and at pressures up to 20 Мра / F.N. Shamsetdinov, Z.I. Zaripov, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, A.F. Kazakov // Int. J. Refrigeration. 2013. V. 36. P. 1347.
99. Гумеров, Ф.М. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах / Ф.М. Гумеров, А.А. Сагдеев, Д.Г. Амирханов // Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2016.
100. Bilalov, T.R. Computation of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical media based on the entropic method of similarity theory / T.R. Bilalov, F.M. Gumerov // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 487.
101. 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.
102. Khairutdinov, V.F. Supercritical fluid propane-butane extraction treatment of oil-bearing sands / V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, M.I. Farakhov // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. №3. P. 299.

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 // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 288.

103. Khairutdinov, V.F. Extraction of petroleum products and asphaltene-resin mixtures from highly watered oil sludge with supercritical fluid method / V.F. Khairutdinov, A.R. Gabitova, F.M. Gumerov, R.F. Gabitov, A.I. Kurdyukov // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 7. P. 1128. [Хайрутдинов, В.Ф. Извлечение нефтепродуктов и смолоасфальтовых смесей из высокообводненных нефтяных шламов методом сверхкритической флюидной экстракции / В.Ф. Хайрутдинов, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Р.Ф. Габитов, А.И. Курдюков // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. Т. 13. №3. С. 97.]

104. Gupta, R.V. Solubility in supercritical carbon dioxide / R.V. Gupta, J.J Shim // CRC Press. Taylor & Francis Group. 2007.

105. Гумеров, Ф.М. Суби сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова /. М.: Казань: ФЭН, 2000.

106. Williams, D.F. Extraction with supercritical gases / D.F. Williams // Chem. Eng. Science. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.

107. Kazunari, O. Verfahren zur herstellung eines extraktes / O. Kazunari, K. Takashi // Patent schrift DE 34 24 614 C2. 1984.

108. Gumerov, F.M. Waste management in propylene epoxidation process with the use of supercritical fluid media / F.M. Gumerov, R.A. Kayumov, R.A. Usmanov, A.A. Sagdeev, I.Sh. Abdullin, R.F. Sharafeev // Amer. J. Anal. Chem. 2012. V. 3. № 12A. P. 950.

109. Каюмов, Р.А. Экстракция компонентов отхода процесса эпоксидирования пропилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> / Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, А.А. Петухов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2012. Т.7. №1. С. 3-12.

110. Gumerov, F.M. Waste management in propylene epoxidation process with the

use of supercritical fluid media / F.M. Gumerov, R.A. Kayumov, R.A. Usmanov, A.A. Sagdeev, I.Sh. Abdullin, R.F. Sharafiev // American J. of Analytical Chemistry. 2012. V. 3. № 12A. P. 950–957.

111. Chung-Sung Tan. Vapor-Liquid equilibria for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene / Chung-Sung Tan, Shyuh-Jyh Yarn, Jea-Hua Hsu // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 23–25.

112. Margon, V. Phase equilibria of carbon dioxide with phenol and diphenyl carbonate / V. Margon, U.S. Agarwal, C.J. Peters, G. de Wit, J.M.N. van Kasteren, P.J. Lemstra // J. Supercritical Fluids. 2003. V. 27. P. 25–30.

113. Gamse, T. Phase equilibrium properties of the 1-фенилэтанол-carbon dioxide and 2-octanol-carbon dioxide binary systems at 303.15K, 313.15K and 323.15K / T. Gamse, R. Marr // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 117–119.

114. Weng, W.L. Vapor-liquid equilibrium for binary systems containing a heavy liquid and a dense fluid / W.L. Weng, M.J. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 2769–2773.

115. Skerget, M. Phase equilibria of the propylene glycol/CO<sub>2</sub> and propylene glycol/ethanol/CO<sub>2</sub> systems / M. Skerget, D. Cucek, Z. Knez // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 95. P. 129–136.

116. Хайрутдинов, В.Ф. Термодинамические основы и технологические закономерности процессов диспергирования, экстракции и пропитки с использованием сверхкритических флюидных сред применительно к задачам полимерной химии, фармацевтики и нефтехимии: Автореферат диссер. на соиск. уч. ст. док. техн. наук. / В.Ф. Хайрутдинов.- Казань: КНИТУ. 2019. 49 с.

117. Гумеров, Ф.М. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов // ТОХТ. 2021. Т. 55. №3. С. 273–285.

118. Ng Heng Joo. Equilibrium Phase Properties of the Toluene-Carbon Dioxide System / Heng Joo Ng, Robinson D.B // Journal of Chemical & Engineering Data. 1978. V. 23. P. 325–327.

119. Chang, C.J. Solubilities of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in

Cyclohexanone, Toluene and N, N-Dimethylformamide-Dimethylformamide at Elevated Pressures / C.J. Chang, C.Y. Chen // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1995. V. 40. P. 850–855.

120. Cheng, Kong-Wei. Vapor–Liquid Equilibria of Carbon Dioxide with Diethyl Oxalate, Ethyl Laurate, and Dibutyl Phthalate Binary Mixtures at Elevated Pressures / Kong-Wei Cheng, Muoi Tangl, Yan-Ping Chen // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. V. 181. P. 1–16.

121. Zhang, Haifei. Critical Points and Phase Behavior of Toluene-CO<sub>2</sub> and Toluene-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> Mixture in CO<sub>2</sub>-Rich Region / Haifei Zhang, Zhimin Liu, Buxing Han // *Journal of Supercritical Fluids*. 2000. V. 18. P. 185–192.

122. Zilnik, L.F. Phase-Equilibrium Measurements with a Novel Multi-Purpose High Pressure View Cell: CO<sub>2</sub> + n-Decane and CO<sub>2</sub> + Toluene / L.F. Zilnik, et al // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 419. P. 31–38.

123. Liao, S. High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide + benzylalcohol / S. Liao, Y. Hou, S. Li, X. Chen, W. Wu // *J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. P. 32–36.

124. Walther, D. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + benzonitrile, CO<sub>2</sub> + benzyl alcohol, CO<sub>2</sub> + 2-tert-butylphenol, CO<sub>2</sub> + methoxybenzene, and CO<sub>2</sub> + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 20 Mpa / D. Walther, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data*. 1993. V. 38. P. 247–249.

125. Chen, H. Experimental measurement of supercritical CO<sub>2</sub>-low volatility liquid phase equilibria / H. Chen, S. Zhang, Y. Su // *Chin. J. Chem. Eng.* 1993. V. 3. P. 52–60.

126. Wengt, Wen-Lu. Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems Containing a Heavy Liquid and a Dense Fluid / Wen-Lu Wengt, Ming-Jer Lee // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1992. V. 31. P. 2769–2773.

127. Bamberger, A. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Aromatic Hydrocarbons: Experimental Data and Correlation for CO<sub>2</sub> + Acetophenone, CO<sub>2</sub> + 1 Chloronaphthalene, CO<sub>2</sub> + Methyl Benzoate and CO<sub>2</sub>

- + n-Propylbenzene / A. Bamberger, G. Maurer // *The Journal of Supercritical Fluids*. 1994. V. 7. P. 115–127.
128. Day, C.Y. Phase Equilibrium of Ethanol + CO<sub>2</sub> and Acetone + CO<sub>2</sub> at Elevated Pressures / C.Y. Day, C.J. Chang, C.Y. Chen // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. P. 839–843.
129. Chang, C.J. Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures / C.J. Chang et al // *Fluid Phase Equilibria*. 1997. V. 131. P. 243–258.
130. Ф.М.Гумеров, В.Ф.Хайрутдинов, З.И.Зарипов. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // *ТОХТ*. 2021. Т.55. №3, С. 273-285.
131. Bineesh, K.V. Synthesis and characterization of vanadia-doped iron-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S / K.V. Bineesh, D.K. Kim, M.I. Kim, D.W. Park // *Dalton Trans*. 2011. V. 40. P. 3938–3945.
132. Doff, D.H. Preparation and Characterization of Iron Oxide Pillared Montmorillonite / D.H. Doff, N.H.J. Gangas, J.E.M. Allan, et al // *ClayMinerals*. 1988. V. 23. P. 367–377.
133. Earnshaw, A. Chemistry of polynuclear compounds. Part VI. Magnetic properties of trimeric chromium and iron carboxylates / A. Earnshaw, B.N. Figgis, J. Lewis // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1966. P. 1656–1663.
134. Aisawa, S. Synthesis and thermal decomposition of Mn–Al layered double hydroxides / S. Aisawa, et al // *Journal of Solid State Chemistry*. 2002. № 1. P. 152–159.
135. Hanlong Tsai. Liquid-phase hydrogenation of ketones in the mesopores of nickel catalysts / Hanlong Tsai, Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Toshiaki Sodesaw, Shoichi Takenaka // *Phys. Chem*. 2002. V. 4. P. 3537–3542.
136. Sanchez-Oneto, J. Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes / J. Sanchez-Oneto, J.R. Portela, E. Nebot, E.M. de la Ossa // *J. Hazard. Mater*. 2007. V. 144. P. 639–644.

137. Aetov, A.U. Treatment of molybdenum-containing wastewater in supercritical environment / A.U. Aetov, R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, F.M. Gumerov // *Tsvetnye Metally*. 2020. № 7. P. 68–73.
138. Imteaz, M.A. Kinetic Model for the Water Oxidation Method for Treating Wastewater Sludges / M.A. Imteaz, A. Shanableh // *Dev. Chem. Eng. Mineral. Proc.* 2004. V. 12. P. 515–530.
139. Li, L. Generalized kinetic-model for wet oxidation of organic-compounds / L. Li, P. Chen, E.F. Gloyna // *AIChE Journal*. 1991. V. 37. P. 1687–1697.

## Приложение

АЖ «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ» ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ 420061, г.Казань, ул. Н. Ершова, д. 29, а/я 113 тел/факс: (8432) 272-41-74, 272-53-07	АО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ» РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН р/с 40702810800020000274, к/с 3010181000000000805 БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казани ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190
--	--

### АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы Фан К.М.  
«Термодинамические свойства систем и технологические закономерности  
двухстадийного процесса утилизации промышленного водного стока с ра-  
бочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии»**

Представленные в диссертационной работе Фан К.М. экспериментальные данные по термодинамическим свойствам систем, участвующих на этапе экстракционного извлечения ценных компонентов стока, и технологических закономерностей гетерогенного каталитического окисления органических соединений стока, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях, важны на этапе моделирования процесса и масштабирования самой технологии и используемой аппаратуры от размеров пилотной установки до промышленного уровня.

Проведенная в ходе работы модернизация существующей установки циркуляционного типа, предназначенной для реализации процесса сверхкритического водного окисления в суб- и сверхкритических флюидных условиях, с целью расширения ее возможностей до уровня осуществления каталитических реакций позволила ускорить реакцию окисления и получить приемлемые результаты по чистоте очищаемых стоков при щадящих температурных и барических условиях проведения реакции, что может служить основой для промышленной реализации.

Термодинамические свойства и технико-технологическое решение связанные, с переработкой молибденсодержащих водных стоков, внесены в базы данных АО «Татнефтехиминвест-холдинг».

Генеральный директор



Р.С.Яруллин