

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре «Теоретические основы теплотехники»

Научный руководитель –

доктор технических наук, профессор
Гумеров Фарид Мухамедович

Официальные оппоненты:

Александров Игорь Станиславович
доктор технических наук, доцент, директор
«института морских технологий, энергетики и
строительства»
ФГБОУ ВО «Калининградский государственный
технический университет», г. Калининград

Садыков Айдар Вагизович

доктор технических наук, доцент, профессор кафедры
«Высшая математика»
ФГБОУ ВО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет», г.
Казань

Ведущая организация –

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г.
Казань

Защита состоится «20» июня 2024 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.03 при ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по адресу: 420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51 ауд. Д-224, тел.: (843)519-42-58.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу 420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.03, Svetlana-zag@bk.ru.

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

Автореферат разослан «__» _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Борисова Светлана Дмитриевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 м³ 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 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 эпоксидирования 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 РФФИ №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: «CO₂ - бензиловый спирт», «C₃H₈ – бензиловый спирт», «CO₂ – ацетофенон (АФ)», «CO₂ – 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» [1] АФ, 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. 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 «СО₂ – АФ» и «СО₂ – ацетон».

2. Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО₂ – бензиловый спирт» и «С₃Н₈ – 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 СО₂ 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 МФК 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. Эмпирические данные о термодинамических свойствах систем прикладных технологий, в которых химические реакции протекают в сверхкритических флюидных условиях, связанных с очисткой сточных вод, составят 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.

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

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: «СО₂-бензиловый спирт», «С₃Н₈-бензиловый спирт», «СО₂-ацетофенон», «СО₂-ацетон».

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

3. Результаты исследования растворимости и «псевдорастворимости» ацетона в СО₂ 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 «Нижнекамскнефтехим», 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 2021г.); 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: фундаментальные 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. Использованы 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

1 глава. В первой главе диссертационной работы представлен обзор воздействия промышленных сточных вод на окружающую среду, приведены современные методы очистки промышленных стоков. Отдельно уделено внимание способам очистки сточных вод, содержащих в себе ценные компоненты для промышленности. В ходе обзора выявлены недостатки существующих методов очистки жидких отходов и извлечения дорогостоящих компонентов из них. В главе показана роль растворимости, проводимой в СКФ условиях, на взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом и на массообменные процессы. Отдельно рассмотрена технология очистки сточных вод на основе реакции окисления, проводимой в СКФ условиях. К преимуществам данной технологии относятся: полное разложение органических соединений стока на CO_2 и H_2O и высокая скорость реакции, вызванная тем, что СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, низкой вязкостью, а константа диссоциации значительно увеличивает диэлектрическую проницаемость и полярность. Вода, меняя свою полярность, не растворяет в себе соли и твердофазные соединения, что приводит к выпадению в осадок, из которого потом возможно извлечение ценных компонентов. К примеру, дорогостоящего молибдена, участвующего в виде каталитического комплекса в процессе эпоксидирования пропилена на ПАО «Нижнекамскнефтехим». Водный сток этого производства, включающий такие органические соединения, как МФК, ацетофенон, фенол, этилбензол, стирол и пропиленгликоль, был рассмотрен в данной работе как базовый.

2 глава. Во второй главе диссертации обсуждена целесообразность использования катализаторов в процессе окисления органических компонентов промышленных водных стоков, осуществляемом в СКФ условиях. Рассмотрены примеры влияния гомогенного и гетерогенного катализа на эффективность окисления в сверхкритических флюидных условиях. Приведены преимущества применения гетерогенного катализа. Применительно к задаче утилизации органических соединений водных стоков, осуществляемой в СКФ условиях, в качестве гетерогенных катализаторов в основном используют оксиды металлов из групп переходных металлов, такие, к примеру, как MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 и CeO_2 . Основная причина их использования обусловлена с одной стороны способностью завершать окислительно-восстановительный цикл, а с другой их нетоксичностью и стабильностью в условиях КСКВО процесса.

3 глава. В третьей главе диссертации представлены термодинамические основы процесса СКФ экстракционного извлечения ценных органических соединений промышленного водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим». В частности, упор делается на термодинамические условия, обеспечивающие ту или иную степень перемешивания обрабатываемого стока и СКФ экстрагента в обсуждаемом процессе. Речь в данном случае идет о влиянии типов фазовых равновесий, которых по классификациям Konynenburg и Williams семь. Стоит отметить, что выбор подходящего растворителя, способного придавать растворенному веществу фазовое поведение типа I или II, и проведение процесса экстракции за пределами бинодали в условиях СКФ может быть ключом к повышению эффективности процесса экстракции с фазовым поведением типа V-VII, где наблюдается прерывистая критическая кривая, область бесконечного перемешивания отсутствует и, следовательно, возникающий меньший контакт фаз, приводит к меньшей растворимости экстрагента. В области сверхкритической жидкости вне бинодали (для бинарных систем с фазовым поведением типа I-II) нет ограничения по смешиваемости растворенного вещества и

растворителя, что является дополнительным условием для существенного повышения эффективности процесса СКФ-экстракции.

4 глава. В четвертой главе диссертационной работы приведено описание экспериментальных установок, предназначенных для исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе утилизации промышленного водного стока и соответствующих методик.

Исследование фазового равновесия бинарных систем проведено на экспериментальной установке с использованием оптической ячейки высокого давления (рис. 1). Оптическая ячейка (рис. 1) предназначена для исследования фазовых равновесий при давлениях до 50 МПа и температурах до 473 К. Достоверность и точность исследования фазовых равновесий исследуемого образца, адекватность работы установки подтверждены измерениями фазовых равновесий бинарной системы «СО₂-толуол» с надежными, хорошо известными и доступными экспериментальными данными. Отклонения от этих данных не превышают суммарной погрешности результатов измерений, оцениваемой в $\pm 3,5\%$. Исследования растворимости в околоскритической 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 рис. 2.

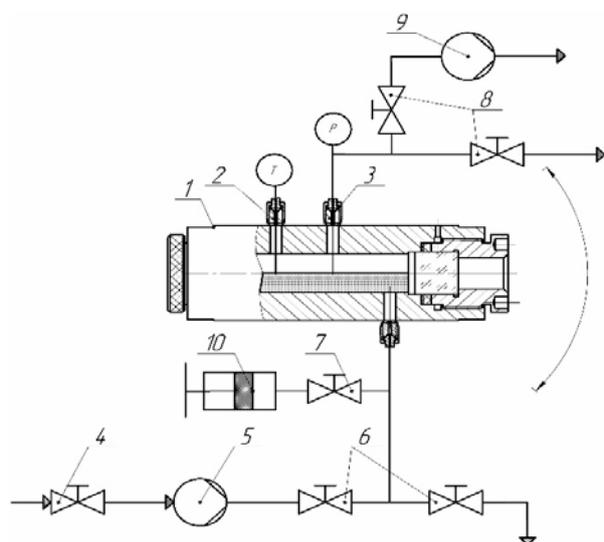


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования фазового равновесия: 1 - оптическая ячейка; 2 - датчик температуры (термопара); 3 - датчик давления; 4 - вентиль подачи газа; 5 - насос высокого давления; 6,7,8 - вентили; 9 - вакуумный насос; 10 - поршневой пресс

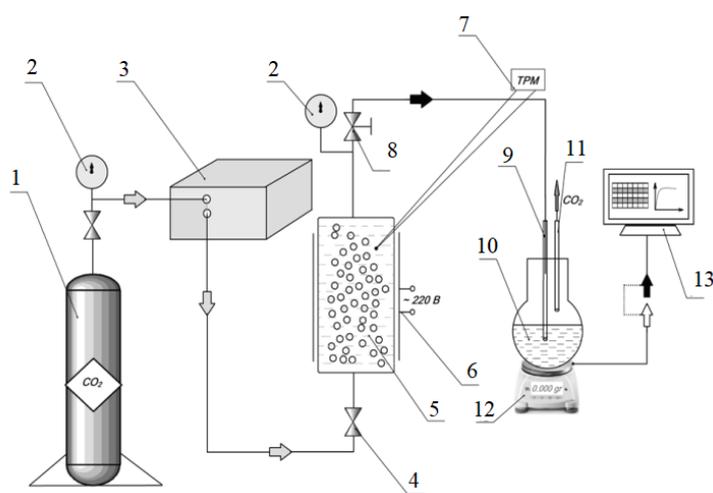


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в СКФ средах: 1 - баллон с газом; 2 - манометр; 3 - насос высокого давления; 4 - входной вентиль экстрактора; 5 - экстрактор; 6 - нагреватель; 7 - датчик температуры (термопара); 8 - выходной регулирующий 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

Исследование изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне температур и давлений проведено на установке, созданной на базе сканирующего калориметра ИТ-с-400. Формула расчета изобарной теплоемкости имеет вид:

$$C_p(P, T) = C_p''(P, T) \cdot \frac{m''}{m} \cdot \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0} \quad (1)$$

где: $C_p(P, T)$, $C_p''(T)$ – изобарные теплоемкости исследуемого компонента при P и T и эталонного образца при давлении P_0 и температуре T_0 , {Дж/(кг·К)}; m и m'' – массы образца и эталонного вещества, (кг); τ и τ'' – время запаздывания измерительных термопар для исследуемого и эталонного образцов, соответственно, (с); τ_0 – время запаздывания измерительных термопар пустой ячейки, (с).

Проведены контрольные измерения C_p н-бутилового спирта в температурном диапазоне (363 ÷ 513) К при давлении 18,4 МПа. Полученные значения согласуются с литературными данными в пределах суммарных погрешностей результатов измерений. Отличия не превышают ± 1,5 %.

5 глава диссертации посвящена результатам экспериментальных исследований термодинамических свойств и их анализу.

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/м³) с содержанием основного вещества не менее 99,5 %) с диоксидом углерода (рис. 3) и пропаном (рис. 4). Выбор бензилового спирта вместо МФК 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 непереподобительный V-VI тип. Бензиловый спирт (фенилметанол) близок по свойствам к МФК и менее изучен.

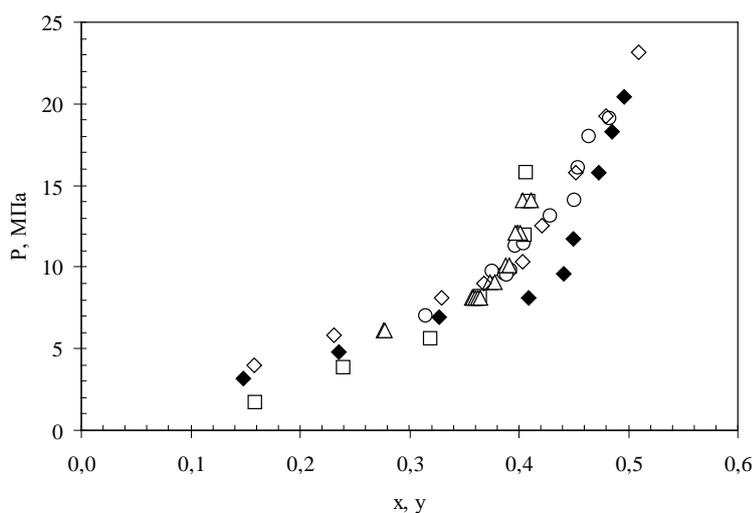


Рис. 3. Жидкостная ветвь фазового равновесия бинарной смеси «CO₂ - бензиловый спирт» (V тип фазового поведения): по результатам исследований: T = 313,15 К : ○ – настоящее исследование; □ – [Liao S., Hou Y., Li S., Chen X., Wu W. 2010]; △ – [D. Walther, G. Maurer. 1993]; T = 308,15 К: ◆ – [Chen H., Zhang S., Su Y. 1993]; T = 318,15 К: ◇ – [Chen H., Zhang S., Su Y. 1993]

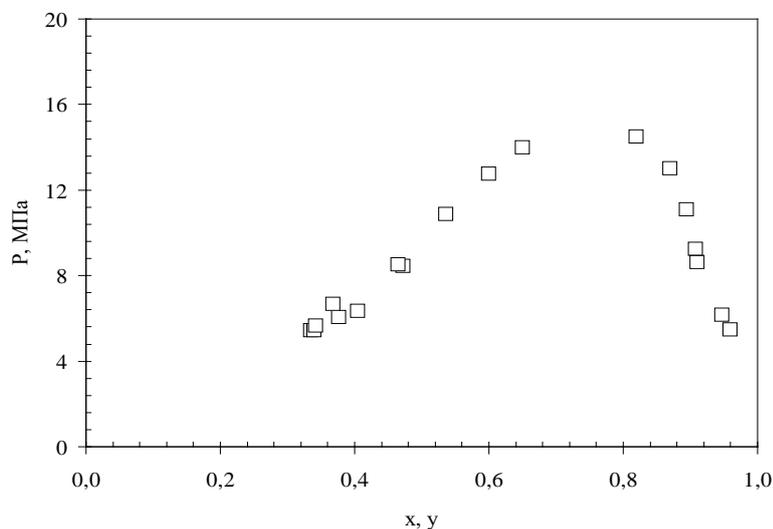


Рис. 4. Фазовое равновесие бинарной смеси «C₃H₈ - бензиловый спирт» по результатам настоящего исследования (I-II тип фазового поведения): T = 383,15 К

Согласно рис. 3 полученные диссертантом значения согласуются с данными Walther D. и Maurer G. 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 Chen H. и др. Таким образом, смена легколетучей компоненты смеси с диоксида углерода на пропан (рис. 4) привела к изменению типа фазового равновесия с V на предпочтительный I-II.

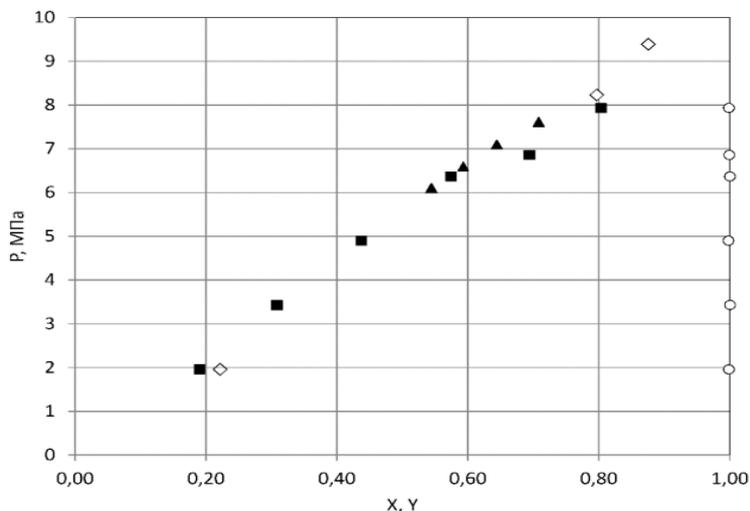


Рис. 5. Фазовое равновесие бинарной смеси «CO₂-ацетофенон» (I-II тип фазового поведения): T = 313,15 К. ▲ – [Wen-Lu Wengt, Ming-Jer Lee. 1992]; ■ – [A. Bamberger, G. Maurer. 1994]; ◇ – настоящее исследование

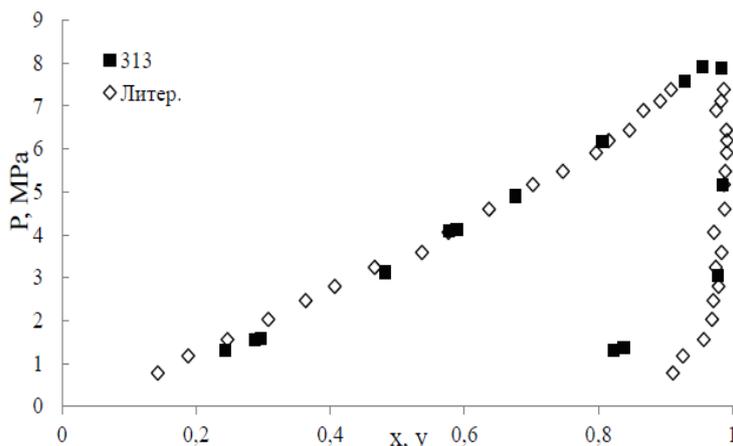


Рис. 6. Фазовое равновесие бинарной смеси «CO₂ - ацетон» (I-II тип фазового поведения): T = 313,15 К, ■ – настоящее исследование; ◇ – литературные данные

Установление термодинамических условий, отвечающих отсутствию границы раздела фаз в СКФ области для бинарных систем I-II типа фазового поведения «CO₂ – ацетофенон» и «CO₂ - ацетон» проведено при T = 313,15 К в диапазоне давлений P = (2 – 11) МПа. Результаты исследования (диаграммы фазового равновесия и фото образцов) приведены на рис. (5 – 7).

Исходя из рис. 7, при P = 10,19 МПа наблюдается критическая опалесценция со стороны газофазной (СКФ) области для системы «CO₂ – ацетофенон», следовательно, данное давление можно считать близким к критическому.

На рис. 8 приведена кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК-CO₂. 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., рис. 6), что отвечает СКФ области состояния бинарной системы и отсутствию границы раздела фаз.

На рис. 9 приведены результаты исследования растворимости ацетона в CO₂ (в СКФ области состояния за пределами бинодали и в отсутствии границы раздела фаз), проведенного при T = 313,15 К в диапазоне давлений от 10,5 до 19,6 МПа, концентрации ацетона $C_{ацет} = 0,019$ мол. д. и расходе CO₂ 1 мл/мин.



А) 313,15 К; 8,35 МПа

Б) 313,15 К; 10,19 МПа

В) 313,15 К; 10,97 МПа

Рис. 7. Фазовые состояния бинарной смеси «СО₂–ацетофенон» в различных термодинамических условиях: А – докритическое равновесие «жидкость-пар»; Б, В – газофазная бинарная смесь в СКФ области состояния за пределами бинодали с проявлением эффекта критической опалесценции при условии «Б»

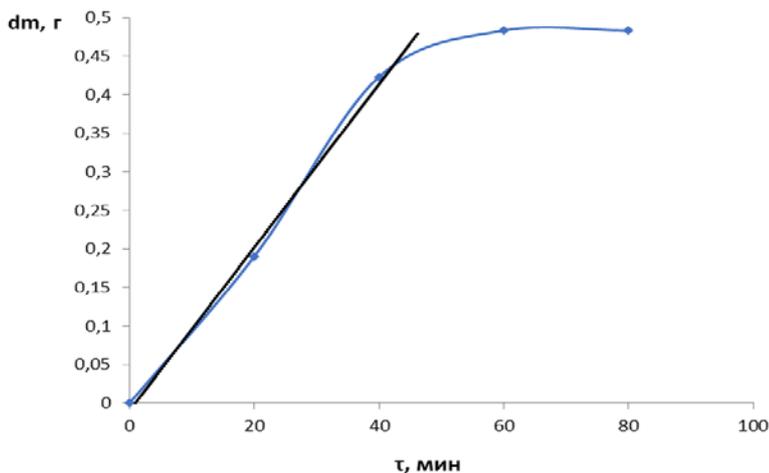


Рис. 8. Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК - СО₂: Т = 313,15 К, Р = 10,4 МПа, $C_{ацет} = 0,019$ мол. д., расход СО₂ = 1 мл/мин (наклонная прямая - режим равновесной концентрации)

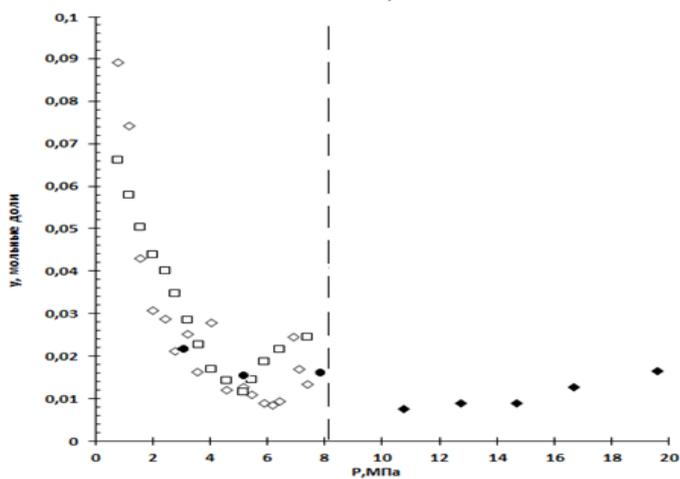


Рис. 9. Растворимость ацетона в диоксиде углерода при Т = 313,15 К: □ – [C. Y. Day, C. J. Chang, C. Y. Chen. 1996]; ◇ – [C. J. Chang. al. 1997]; ● – настоящая работа (на основе результатов для паровой ветви бинодали); ◆ – настоящая работа (СКФ область состояния); исходная концентрация ацетона в измерительной ячейке = 0,019 мол. д.; пунктирная линия отвечает Р_{кр} смеси

На рис. 10 приведены результаты оценки концентрации растворенного в СК-СО₂ АФ, МФК и пропиленгликоля (ПГ) на этапе сепарации в рамках динамического метода исследования растворимости, как функции исходного объема заполнения измерительной ячейки растворимым веществом. При этом, если системы «СО₂ – АФ» и «СО₂ – МФК» имеют одинаковый I-II тип фазового поведения, то система «СО₂ – ПГ» демонстрирует V тип фазового поведения. Отсутствие зависимости концентрации ПГ в СК-СО₂ от степени заполнения ячейки указывает на то, что концентрация в данном случае проявляет все признаки растворимости, являющейся равновесной концентрацией растворимого в растворителе и определяемой лишь физико-химической природой компонентов смеси и основными параметрами состояния (Т, Р). Тогда как слабая для МФК и сильная для АФ зависимости концентрации от степени заполнения ячейки растворимым веществом указывают на то, что в СКФ области состояния анализируемая концентрация проявляет признаки технологического параметра, который в работе [1] был назван «псевдорстворимостью» (y^*).

Отличия систем I-II и V типов фазового поведения заключаются и в том, что концентрации легколетучей компоненты (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».

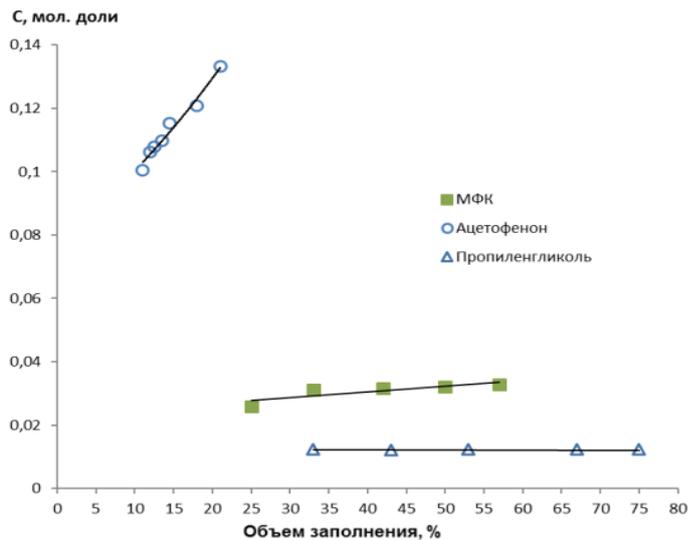


Рис. 10. Концентрация АФ, МФК и ПГ в CO_2 на этапе сепарации в рамках динамического метода исследования растворимости: $T = 323 \text{ K}$, $P = 20 \text{ МПа}$, расход $\text{CO}_2 = 1 \text{ мл/мин}$

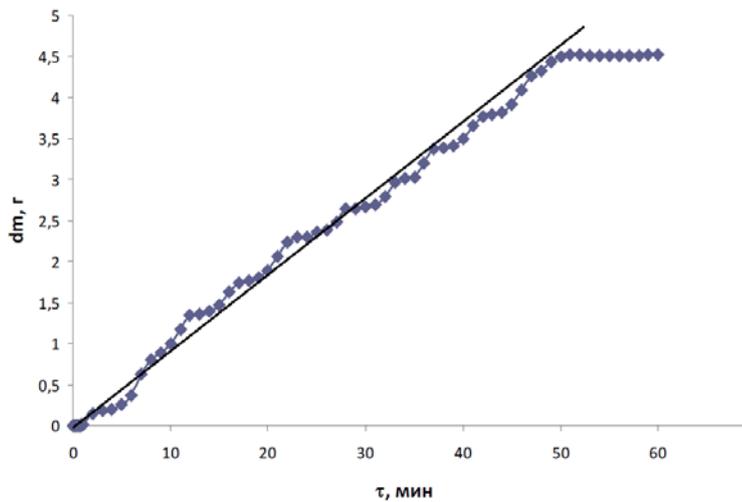


Рис. 11. Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования «псевдорастворимости» ацетона в СК CO_2 : $T = 313,15 \text{ K}$; $P = 14,7 \text{ МПа}$, расход $\text{CO}_2 = 1 \text{ мл/мин}$, $V_{\text{зап}} = 40 \%$ об

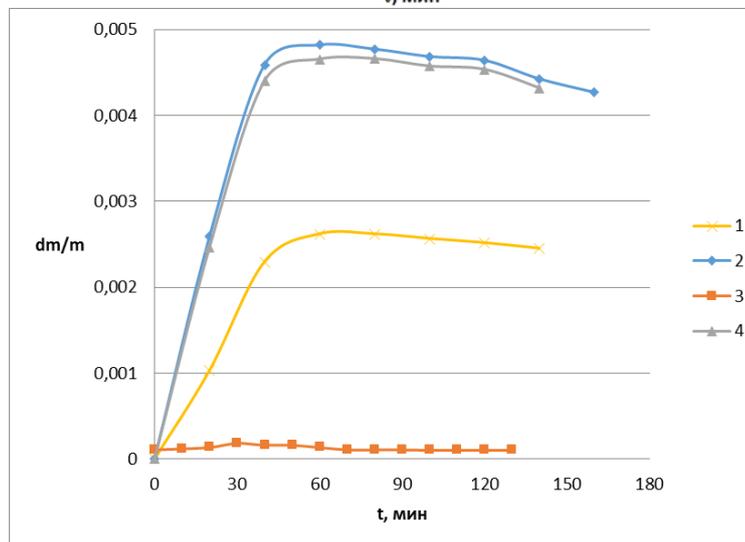


Рис. 12. Кинетика изменения массы экстракта в сепараторе в рамках динамического метода исследования растворимости ацетона в СК - CO_2 : $T = 313,15 \text{ K}$, $P = 10,4 \text{ МПа}$, $S_{\text{ацет}} = 0,019 \text{ мол. д.}$, расход $\text{CO}_2 = 1 \text{ мл/мин}$ для случаев: 1 - $P = 9 \text{ МПа}$; 2 - $P = 11 \text{ МПа}$; 3 - $P = 11 \text{ МПа}$ (без ацетона); 4 - $P = 11 \text{ МПа}$ (разница между данными в процессах 2 и 3)

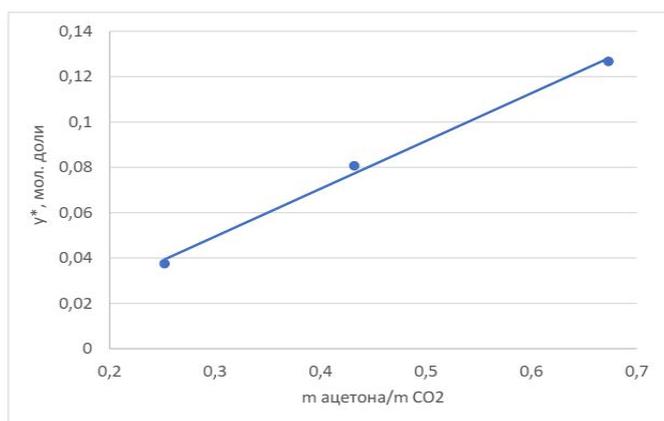


Рис. 13. «Псевдорастворимость» (y^*) ацетона в СК- CO_2 как функция исходных значений массового соотношения «ацетон/ CO_2 »: $T=313,15$ К, $P = 14,7$ МПа, расход $\text{CO}_2 = 1$ мл/мин, внутренний объем измерительной ячейки = 66,758 мл

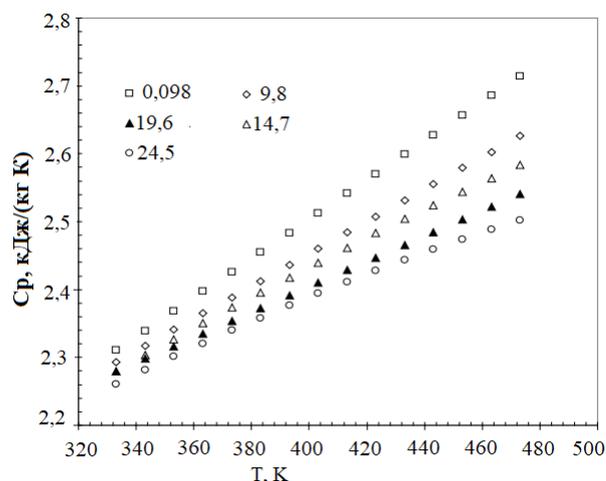


Рис. 14. Изобарная теплоемкость МФК, как функция температуры и давления

На рис. 11–13 приведены результаты реализации методики исследования «псевдорастворимости» применительно к системе « CO_2 - ацетон». Сопоставление результатов, приведенных на рисунках 9, 13 указывает на очевидную предпочтительность принципа «псевдорастворимости», где наблюдается прирост по изменению массы, а, следовательно, и по массопередаче и, соответственно, растворимости ацетона с повышением давления ограничивающийся порядком 40 мин проведением процесса. Все это может явиться основой для повышения эффективности соответствующих практических приложений.

На рис. 14 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_p возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением давления.

6 глава диссертации посвящена описанию экспериментального стенда и методики по осуществлению КСКВО.

На кафедре «Теоретические основы теплотехники» ФГБОУ ВО «КНИТУ» спроектирована и собрана экспериментальная установка проточного типа, позволяющая проводить реакцию окисления стоков в сверхкритических флюидных условиях с применением катализаторов. Ноу-хау установки является каталитический реактор (рис. 15). Продукты реакции СКВО при исходных заданных параметрах состояния проходят через неподвижный слой катализатора, расположенном в нем.

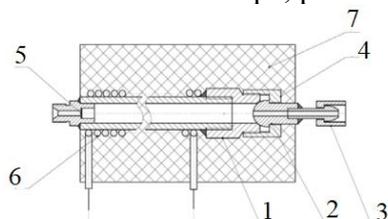


Рис. 15. Каталитический реактор: 1 - корпус, 2 - линза уплотнительная, 3 - втулка резьбовая, 4 - гайка накидная, 5 - сетка, 6 - нагревательный элемент, 7 - корпус с изоляционным материалом

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 стабильностью физико-механических свойств керамических материалов в СКФ условиях и низкой активностью выбранных минеральных фаз в каталитических реакциях окисления.

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). Расчет удельной

поверхности образцов проведен методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ); расчет общего объема пор - методом Гурвича; расчеты удельной поверхности и объема микропор - t-методом; поверхность, объем и распределение мезопор по размерам - методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Спектрофотометрический анализ проведен на двухлучевом сканирующим спектрофотометре с двойным монохроматором Lambda 1050 (PerkinElmer). Хроматографический анализ проведен на жидкостном хроматографе серии Flexar.

Степень эффективности процесса окисления органических соединений водного стока оценена с использованием такого показателя, как химическое потребление кислорода (ХПК), являющегося качественным показателем степени загрязнения сточных вод и промышленных отходов. По результатам оценки ХПК рассчитана степень превращения (X) по формуле:

$$X = 1 - \frac{COD_f}{COD_i} \quad (2)$$

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

7 глава содержит результаты экспериментальных исследований по КСКВО.

Полученные катализаторы представляют из себя структуру, содержащую как мезотак 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.

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 коэффициентами избытка кислорода (КИК) = (2,0 – 4,0) при длительности реакции (1,8 – 4,83) мин. В табл. 1 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 (табл. 1) показывают снижение содержания основных компонентов стока и, в частности: фенола с 62,8 мг/л до менее 1,0 мг/л, МФК с 72,466 мг/л до менее 1,0 мг/л, метилфенилкетона с 155,8 мг/л до 1,94 мг/л.

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 на рис. 16, 17.

Таблица 1. Содержание ароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных в исходном стоке и продуктах некаталитической и каталитической реакций

Образец, мг/л	Исходный сток	Разбавленный 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
МФК	1449,3	72,466	7,204	2,8004	< 1	7,64	4,9
Метилфенилкетон	2598,2	155,8	20,391	3,019	1,94	62,8	22,24
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
Этилбен-зол	0,046	0,0019	< 0,001	< 0,001	< 0,001	н/о	н/о
Пропиленгликоль	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-Ac T = 673 К, P = 22,5 МПа, τ = (2,91 – 3,11) мин, КИК = 2

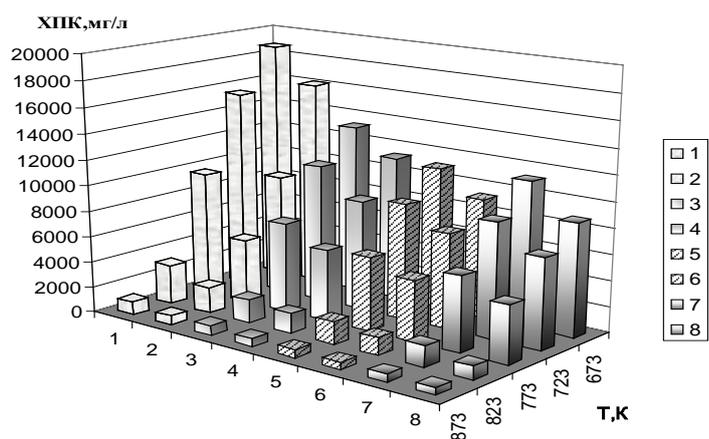


Рис. 16. ХПК продукта реакции окисления органических соединений промышленного водного стока, осуществленного в СКФ условиях как функция температуры, типа катализатора и степени избытка кислорода: 1 – без катализатора (КИК = 2); 2 – без катализатора (КИК = 4); 3 – катализатор Fe-Ac (КИК = 2); 4 – катализатор Fe-Ac (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)

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 мин, указывают на минимальное значение ХПК ~1400 мгО₂/л (рис. 16).

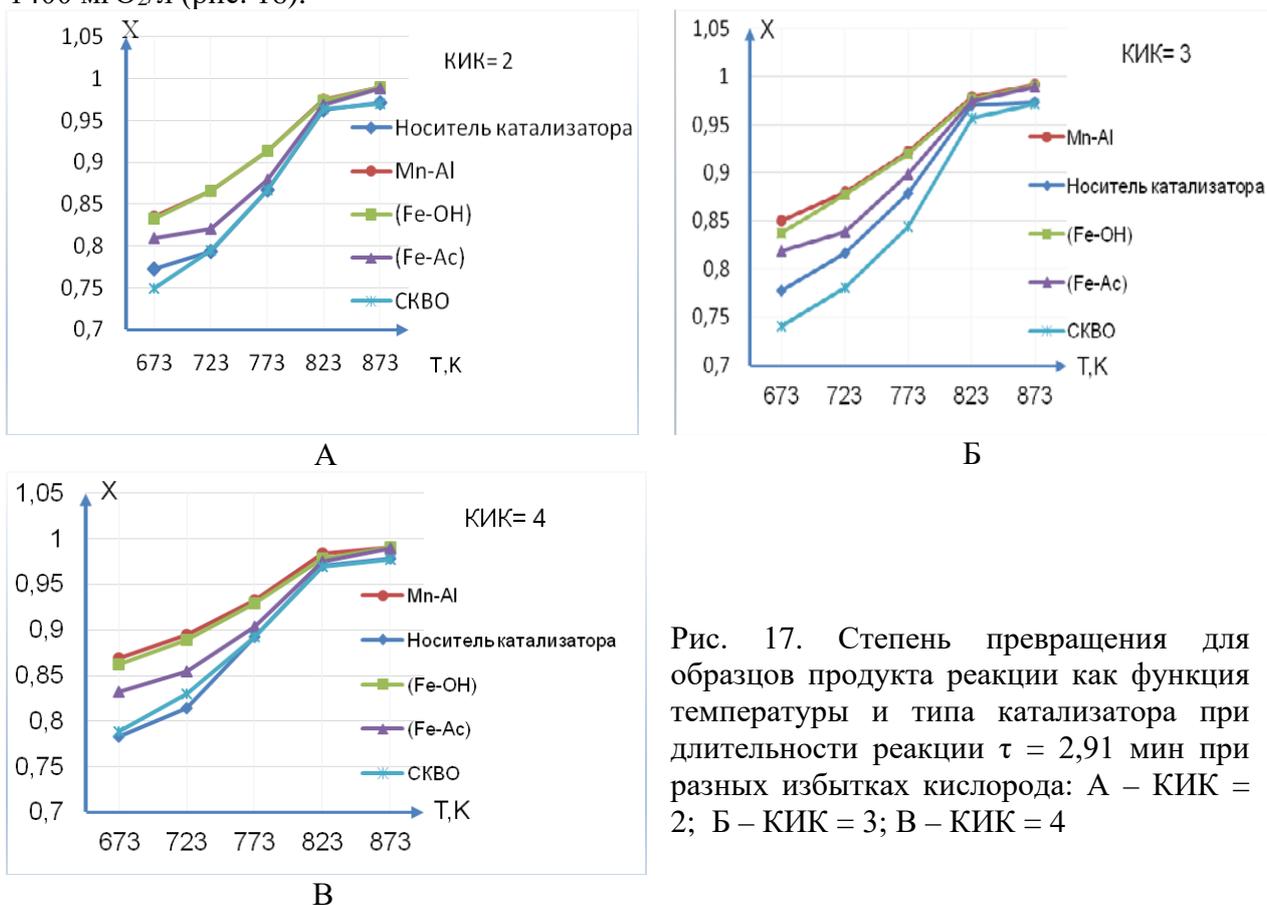


Рис. 17. Степень превращения для образцов продукта реакции как функция температуры и типа катализатора при длительности реакции τ = 2,91 мин при разных избытках кислорода: А – КИК = 2; Б – КИК = 3; В – КИК = 4

Приведенные значения ХПК продуктов реакции окисления (рис. 16) свидетельствуют о том, что наличие носителя катализатора не оказывает существенного влияния на процесс. Влияние синтезированного гетерогенного катализатора на процесс окисления демонстрирует

целесообразность его использования. Оказалось, что при прочих равных условиях (каталитическая реакция) значения ХПК в процессах с использованием катализаторов Fe-OH и Mn-Al в (1,5 – 3) раза ниже по температурной зависимости и избытку кислорода по сравнению с некаталитической реакцией. С точки зрения снижения ХПК марганецсодержащий катализатор явился наиболее эффективным среди рассмотренных катализаторов. 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 (ХПК < 1000 мгО₂/л). Влияние длительности процесса на эффективность утилизации с использованием КСКВО процесса осуществлено на примере катализатора Fe-As (рис. 16). 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 К и КИК = 3.

Дополнительно из водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим» проанализирован получаемый неорганический остаток (табл. 2), состоящий преимущественно из оксида молибдена, в меньшем количестве – оксида цинка, никеля, железа. В составе магнитной фракции присутствуют оксиды железа.

Таблица 2. Фазовый состав неорганического остатка, сформированного в результате осуществления СКВО процесса

Фракция	% масс	Фазовый состав, % масс					
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	MoO ₃	ZnO	NiO	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (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
Σ	100	5,9	5,1	56,0	12,1	8,2	12,7

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

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 каталитического окисления в СБКФ и СКФ условиях.

3. Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО₂ - бензиловый спирт» и «С₃Н₈ - 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-СО₂ (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 показано, что безграничная смешиваемость компонентов не является признаком их полной взаимной растворимости.

5. Экспериментальные данные по «псевдорастворимости» ацетона в СО₂ (I-II тип фазового поведения) в СКФ области состояния за пределами бинодали (T=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 коэффициентами избытка кислорода (КИК) = (2,0 – 4,0) при длительности реакции (1,8 – 4,83) мин.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Научные статьи из перечня ВАК Минобрнауки России:

1. **К.М. Фан**, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров. Фазовое поведение бинарных систем, включающих основные компоненты молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Нижнекамск) и потенциальный экстрагент, используемый в сверхкритическом флюидном состоянии / Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2022. Т.78. № 1. С. 31-37.

2. **К.М. Фан**, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров. Фазовые равновесия бензилового спирта с диоксидом углерода и пропаном / Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2023. Т.79. № 1. С. 47-50.

Работы, входящие в базу данных Scopus:

3. **Q.M. Phan**, S.V. Mazanov, A.U. Aetov, Z.I. Zaripov, V.L. Starshinova, E.A. Karalin, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov. Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Oxidation of Organic Pollutants in Industrial Wastewaters Effect of Operational Parameters / Symmetry 2023. Vol. 15. No 340. P. 1-23.

4. **Phan K.**, Mazanov S., Ayetov A., Usmanov R., Zaripov Z., Shinkarev A., Karalin E., Gumerov F. Oxidation of Organic Compounds in Supercritical Fluid Conditions During Disposal of Industrial Waste Waters of Nizhnekamskneftekhim PJSC and Kazanorgsintez PJSC. Ecology and Industry of Russia. 2023;27(4):10-16.

Работы по материалам российских и международных конференций:

5. **К.М. Фан**, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров. Исследование фазового состояния термодинамической системы CO_2 – ацетофенон в околоскритической области состояния / XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», 27–30.06.22, г. Архангельск.

6. **Фан К.М.**, Аетов А.У., Мазанов С.В. Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Утилизация сточных вод процесса эпоксицирования пропилена в сверхкритической воде с использованием гетерогенных катализаторов / XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 21–25.06.21, г. Новосибирск.

7. **К.М. Фан**, А.У. Аетов, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров. Гетерогенно-каталитическое обезвреживание промышленного водного отхода завода по производству стирола и полиэфирных смол с применением сверхкритических флюидных технологий / XIII Всероссийская школы-конференции молодых ученых им. В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», 27–30.06.22, г. Архангельск.

8. **Фан К.М.**, Аетов А.У., Усманов Р.А. Исследование каталитического процесса утилизации сложносоставного отхода эпоксицирования пропилена с использованием сверхкритических флюидных сред / Седьмая Российская научно-техническая студенческая конференция “Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии”, 27.11.20, г. Казань.

Подписано в печать 18.04.2024.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 0,93.
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 70/4

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел. (843) 206-52-14 (доп. 1705), 206-52-14 (доп. 1704)