

Введение Современное мировое сообщество всерьез обеспокоено проблемами истощения природных ресурсов, в частности, запасов углеводородного сырья, и загрязнением окружающей среды. Одним из способов снижения энергоемкости и количества отходов является замена применяемых растворителей на безопасные, регенерируемые сверхкритические флюидные среды. Предметом представленного исследования является метод окисления в среде сверхкритической воды. В качестве объекта исследования выбран отход процесса совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом (далее по тексту отход), реализованного на ОАО «Нижекамскнефтехим». Данный отход представляет собой водно-масляную эмульсию. При расслоении эмульсии в масляной фазе обнаруживаются преимущественно фенол, этилбензол, ацетофенон, пропиленгликоль, метилфенилкарбинол, а также ряд других органических соединений. В водной фазе присутствуют преимущественно соединения натрия в виде щелочи и его солей, также соли молибдена, используемого в качестве катализатора. Следует отметить, что данный отход ранее уже являлся предметом исследований, в частности, он обрабатывался сверхкритическим диоксидом углерода (СК CO₂) [1]. Результаты исследований позволили сделать вывод о возможности успешного извлечения из отхода таких компонентов, как этилбензол, метилфенилкарбинол, фенол и ацетофенон, однако задача обезвреживания отхода в данной работе не была решена. Вода является уникальным для Земли и человечества растворителем по своей распространенности, экологической чистоте и практической безопасности при использовании в технологических процессах. Когда вода нагревается до критической точки ($T_{кр} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 221\text{ атм}$), она испытывает более сильные изменения, чем большинство других жидкостей. Вода превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду. Это изменение происходит в достаточно широком температурном интервале. При температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ плотность воды падает до $0,8\text{ г/мл}$, и при $T_{кр}$ она становится смешиваемой как с органическими растворителями, так и с газами. Скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность увеличивается сильнее, чем можно было ожидать только от повышения температуры [2]. Экспериментальная часть В рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отхода была создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.1. Рис. 1 – Схема установки СКВО: 1 – емкость для приготовления смеси, 2 – шприцевой насос, 3 – ячейка для СКВО, 4 – печь, 5 – дросселирующее устройство, 6 – холодильник, 7- сборник конденсата, 8 - запорные вентили, PI – манометр, TI – датчик температуры, PIC – датчик давления для контроля и регулирования давления нагнетания насоса, TIS – датчик температуры для контроля и регулирования температуры печи Данная установка позволяет реализовать процесс сверхкритического водного окисления (СКВО) промышленных сточных

вод в статическом и динамическом режимах в диапазоне давлений от 230 атм до 400 атм при температурах до 520 0С. Объем ячейки составляет 20 мл. В нашем исследовании реализован лишь статический режим работы установки. Для контроля температуры использованы хромель-копелевые термопары. Одна термопара контролирует температуру стенок печи, другая - температуру стенки ячейки. Давление поддерживается датчиком давления на выходе насоса и дополнительно контролируется манометром на выходе из ячейки. Согласно разработанной методике, предварительно подготовленная смесь отхода с окислителем загружается непосредственно в ячейку. Насос отсекается запорными вентилями 8. По достижению и выдерживанию заданной температуры смесь через дросселирующее устройство 5 подается в холодильник 6 и в сконденсированном виде отводится в сборник конденсата 7. По окончании эксперимента давление в ячейке сбрасывается, сама ячейка охлаждается и вскрывается, осадок из ячейки и конденсат из сборника взвешиваются на электронных весах. Продукты, полученные в результате реакции СКВО, были исследованы с помощью ИК спектрофотометра фирмы «BRUKER» Германия, также, был проведен элементный анализ на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре СУР-02 «РЕНОМ ФВ». Результаты и обсуждение

Для оценки влияния давления и температуры на окисление отхода проведены эксперименты по СКВО статическим методом при различных давлениях и постоянной температуре (рис. 2), а так же различных температурах и постоянном давлении (рис. 3). Оценочным параметром эффективности окисления было принято химическое потребление кислорода (ХПК). Как видно из графиков, в целом увеличение давления и температуры способствуют окислению отхода, однако полное окисление отхода достигается при достаточно высоких значениях температуры и давления. Причиной этого может быть наличие ароматических углеводородов в составе отхода, в частности, фенола, содержание которого может достигать 6%. При наличии большого количества ароматических углеводородов полному окислению препятствует образование смолистых веществ из-за преобладания радикальных реакций между ароматическими фрагментами [3]. Так же давление играет большую роль в скорости и пути взаимодействия радикалов. Рис. 2 – Зависимость ХПК жидкой фазы после окисления неразбавленного отхода при постоянной температуре ($T=663\text{ K}$) Рис. 3 – Зависимость ХПК жидкой фазы после окисления неразбавленного отхода при постоянном давлении ($P=32\text{ МПа}$) С увеличением давления скорость радикальных реакций между ароматическими фрагментами возрастает, в связи с чем скорость окисления значительно снижается. Для полного окисления фенола и других ароматических углеводородов необходимо значительное увеличение температуры или снижение концентрации ароматических углеводородов в отходе. В результате экспериментов по окислению разбавленного отхода методом СКВО на пилотной установке [4]

наименьшее значение ХПК 400 мгО₂/дм³ было получено при T=620 °C, P=300 атм. В результате реакции окисления был получен осадок. В зависимости от параметров процесса количество осадка варьировалось в диапазоне 10 - 20% от массы загруженного отхода. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа осадка, полученного в результате окисления неразбавленного отхода в сверхкритической воде при T=450 °C P=500 атм, содержание молибдена (в пересчете на чистый металл составляет 2,1%, так же в осадке представлены кальций и железо по 1%, в остальном это незначительные количества хрома, никеля, цинка и т.д., являющиеся продуктами коррозионного износа трубопроводов и оборудования, остальное зольный остаток. В рамках комплексного обезвреживания отхода предлагается технологическая схема, объединяющая процессы сверхкритической экстракции органики (рис.4) и сверхкритического водного окисления остатков (ректификата) (рис.5) [5].

Эффективность экстракции достигается при давлении до 200 атм, однако для снижения количества единиц оборудования утилизируемый отход сжимается до давления более 250 атм ($P > P_{кр} \text{H}_2\text{O}$). Подобный подход позволяет исключить из схемы дожимающий насос на выходе из экстрактора. Нагрев отхода и углекислого газа производится до температуры превышающей $P_{кр}$ для углекислого газа (более 38 °C). Нагрев углекислого газа и отхода может производиться горячей водой, получаемой в отделении окисления ректификата. Нагретые отход и углекислый газ отдельными потоками подаются в экстракционную колонну. Нерастворенные компоненты отхода стекают в кубовую часть колонны и под своим давлением подаются на отделение окисления. Перед реактором окисления установлен смеситель (эжекторный или диафрагменный), где происходит смешение ректификата отхода и утилизированного отхода (рецикла). Температура рецикла выше $T_{кр} \text{H}_2\text{O}$ за счет тепла экзотермической реакции окисления. В смесителе происходит разбавление отхода и нагрев рецикловым потоком. Смеситель располагается непосредственно перед входом в ректор без поворотов трубопроводов, во избежание забивки трубопровода выпадающими в осадок солями. Ректор разделен на две части вертикальной трубой, проходящей вдоль оси реактора. В трубе происходит растворение углеводородов в сверхкритической воде и кристаллизация растворенных в отходе солей. Кристаллизованные соли выпадают в осадок и под действием силы тяжести оседают в нижнюю часть реактора.

Рис. 4 – Принципиальная схема установки комплексной утилизации отхода (отделение экстракции) Окислитель, подаваемый в реактор насосом высокого давления через теплообменник, делится на два потока. Первый поток (2/3 от общего количества) подается в нижнюю часть реактора, второй поток (1/3 от общего количества) подается в исходную смесь. Такая схема выбрана с целью подготовки сверхкритического раствора к полному окислению растворенных углеводородов и выпавших в осадок солей до оксидов. Меньшая

порция окислителя способствует деструкции олигомерных и ароматических цепочек, их более полному растворению в воде. Последующая порция окислителя способствует быстрому и полному окислению отхода с максимальным выделением тепла. Окисленный отход выводится из реактора с верхней части, часть его направляется в качестве рецикла в смеситель, а избыток в конденсатор, где происходит нагрев окислителя и циркулирующей воды (разными потоками). В конденсаторе снижается температура и давление раствора до субкритических. После конденсатора смесь подается в сепаратор, где происходит разделение газообразной фазы, содержащей преимущественно углекислый газ, воду, оксиды азота, непрореагировавший кислород, и жидкой фазы, содержащей воду и небольшое количество примесей. Газ, имеющий высокое давление и температуру, может быть использован для нагрева сырья, теплоносителей в газожидкостных теплообменниках. Из воды, имеющей высокую температуру и находящейся под давлением, может быть получен насыщенный пар для внутренних нужд. Рис. 5 – Принципиальная схема установки комплексной утилизации отхода (отделение окисления) Из нижней части реактора периодически выводится осадок, содержащий оксиды металлов. Осадок высушивается в сепараторе осушителе и после этого может быть использован для извлечения соединений молибдена. Выводы Окисление отхода в среде сверхкритической воды имеет значительное преимущество перед термическим обезвреживанием за счет уменьшения количества выбросов в атмосферу, улучшения качества обезвреживания, возможности рецикла обезвреженной воды. В то же время для более полного окисления отхода в условиях стехиометрического содержания кислорода необходимо снижение концентрации ароматических углеводородов, в частности, фенолов, для предотвращения образования радикалов. Удаление ароматических углеводородов экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода перед подачей в реактор - наиболее оптимальный метод подготовки исходного сырья. Соли металлов, в том числе молибдена, содержащиеся в отходе в процессе СКВО переводятся в безопасный и удобный для последующего использования вид. Предлагаемая схема сочетает преимущества экстракционного и окислительного путей, в частности, возврат сырья из отхода обратно в производство, получение высокопотенциального тепла, возврат отработанной воды в рецикл, снижение суммарных выбросов в атмосферу