

В настоящее время технология сверхкритического водного окисления (СКВО) является наиболее прогрессивной и широко внедряется в промышленно-развитых странах для очистки сточных вод и утилизации промышленных отходов и заменяет другие известные до сих пор методы [1-4]. Параметры сверхкритической воды (СКВ) следующие: $t_{кр} = 374,150^{\circ}\text{C}$; $P_{кр} = 22,13\text{бар}$. При этих параметрах вода переходит во флюидное состояние, и становится ни жидкостью, ни газом, но универсальным растворителем для органических веществ – даже для тех, которые в нормальных условиях практически нерастворимы в воде. При переходе водного стока в сверхкритическое состояние, в присутствии окислителя происходит превращение органических соединений в CO_2 , и чистую воду. Неорганические соединения в сверхкритической воде практически не растворяются и выпадают в осадок в виде солей. При достаточном содержании в исходной реакционной смеси органических веществ (10—25 %) процесс СКВО протекает с выделением тепла 10—20 МДж/кг, которого хватает не только для самообеспечения установки энергией, но и для отдачи энергии внешним потребителям. Уравнение окисления углеводородов имеет вид: Для выбора конструкции реактора, который является основной частью оборудования для проведения процесса СКВО, необходимо было изучить существующие типы реакторов. В работе [5] приведено наиболее полное описание известных в настоящее время конструкций реакторов, используемых для утилизации токсичных отходов в СКВ. Выявлено, что наиболее простыми в исполнении и эксплуатации признаны проточные трубчатые реакторы, которые предназначены для работы при достаточно мягких условиях – как по температуре и давлению, так и по коррозионной и эрозионной активности среды. В этих реакторах вынос минеральных компонентов из реакционной зоны обеспечивается за счет высокой скорости потока, но без перехода в турбулентный режим течения. При этом на выходе из реакционной зоны температуру поддерживают ниже критической, что приводит к конденсации воды и растворению солей. При наличии нерастворимых в воде частиц реактор, как правило, устанавливается вертикально, т.е. используют силу тяжести для осаждения частиц на дне реактора с целью их последующего удаления. Так известна конструкция реактора, в котором смесь воды, утилизируемого вещества и окислителя вводится через верхний торец реактора по цилиндрическому каналу. Этот канал утоплен в реактор настолько, чтобы при возвратном движении реагентов к каналу стока, расположенному так же в верхнем торце реактора, успело пройти полное окисление органических веществ (ОВ) утилизируемых отходов. При этом нерастворимые в СКВ компоненты отходов, включая частицы солей, падают на дно реактора в жидкую воду. Так же известен реактор, внутри которого находится цилиндрическая вставка, имеющая распределенные по поверхности микроканалы для подачи воды, обеспечивающая тепловую и коррозионную защиту основных (внешних)

стенок реактора. Это осуществляется циркуляцией воды при температуре ниже критической в зазоре между стенкой и экраном и оттеснением высокотемпературного раствора реагентов от внутренней поверхности экрана. Считается, что основным недостатком данного типа реакторов являются тепловые потери, возникающие при смешении нагретых реагентов с охлаждающей водой. Для утилизации хлорсодержащих ОВ предлагается реактор, особенностью которого является, во-первых, встроенный внутрь реакционного объема нагреватель, а во-вторых, изолированная от внешних стенок реактора реакционная ячейка, изготовленная из непористой керамики на основе Al_2O_3 . Внешние стенки реактора охлаждаются водой, циркулирующей между стенками реактора и ячейки. Сток продуктов окисления и СКВ осуществляется через зазор между стенками ячейки и теплообменника. Давление в зазорах для охлаждающей воды и реагентов поддерживается одинаковым. Такая тепловая защита позволила успешно осуществить промышленную утилизацию пестицидов при 470-4900С, 70 МПа. Считается, что столь высокое давление обеспечивало полное растворение и удаление солей из реактора. Более простая схема тепловой защиты внешних стенок реактора предложена в конструкции, где внешняя стенка реактора охлаждается раствором утилизируемых веществ. Раствор вместе с добавленным топливом подается в реактор сверху и за время движения в реакторе прогревается до субкритических значений температуры. Далее раствор попадает в нижнюю часть реактора, где из-за вертикального градиента температуры формируется граница раздела фаз: внизу жидкая вода с растворенными солями, а сверху - СКВ. Раствор СКВ/ВО/топливо поступает в цилиндрический канал, смешиваясь на входе с окислителем, который подается через нижний торец реактора. В результате горения топлива реализуется заданная температура (до 8000С) утилизации ОВ. Процесс окисления ОВ продолжается и при дальнейшем движении реагентов по зазору между двумя последующими коаксиально расположенными в реакторе теплообменниками. По данной схеме было реализовано окисление смеси аммиака (модельное азотсодержащее вещество) и изопропилового спирта (топливо). В первой в России пилотной установке для промышленной утилизации токсичных отходов производства взрывчатых веществ, применен прямоточный трубчатый реактор объемом 5,7 дм³, изготовленный из титанового сплава BT-9. При утилизации нитроэфиров в СКВ ($t > 6500\text{C}$, $P = 22-29$ МПа, расход реагентов 40 кг/ч), подаваемых в реактор с добавками топлива (ацетон) и окислителя (воздух или H_2O_2) реализованы режимы полного окисления нитроэфиров (350-390 мг/дм³). В данной работе [5] сделано заключение, что анализ конструкций реакторов для промышленной утилизации токсичных отходов посредством окисления в СКВ показал, что трубчатые реакторы, оборудованные теплообменниками и коррозионностойкими экранами, обеспечивает эффективную и безопасную утилизацию даже при

достаточно жестких параметрах процесса t до 8000С и P до 70МПа. Для проведения исследовательских работ по СКВО сточных вод, в рамках грантов и хоздоговорных работ на кафедре Теоретических основ теплотехники (ТОТ) КНИТУ создана пилотная установка СКВО сточных вод в непрерывном режиме [6,7]. Установка (см. рис.1, 2) состоит из следующих основных частей: а) трубчатый реактор, б) система поддержания давления, в) система поддержания температуры, г) система отбора проб и фильтрации. За основу при проектировании экспериментальной пилотной установки был принят проточный вариант, позволяющий сделать процесс непрерывным. С целью уменьшения габаритов установки проточная часть реактора выполнена в виде спирали, навитой из нержавеющей толстостенной трубы марки 12X18H10T с учётом создания в реакторе давления реакционной смеси до 40 МПа. На установке были проведены опыты по очистке сточных вод реальных производств в диапазоне температур 673-893К и давлений 180-300 бар. Работы проводились с рапсовыми стоками, а так же стоками цеха эпоксидирования ОАО Нижнекамскнефтехим имеющие следующий состав: - этилбензол $C_6H_5CH_2CH_3$ – 2,5% масс; - ацетофенон $CH_3COC_6H_5$ – 1% масс; -метилфенилкарбинол $C_6H_5CH(OH)CH_3$ – 6,5% масс; - фенол C_6H_5OH – 2,5% масс; - пропиленгликоль $C_3H_8O_2$ – 12% масс; - молибден Мо – 0,2% масс; - вода H_2O – 40% масс (по методу Фишера); - прочее – 35,3% масс. Рис. 1 – Принципиальная схема пилотной проточной установки СКВО: 1 - емкость для смешения стоков с водой и окислителем; 2 - ультразвуковой эмульгатор; 3 - насос высокого давления; 4 - реактор; 5 - фильтр твердого осадка; 6 - холодильник; 7 - газо-жидкостной сепаратор; 8,9,10 -вентиль; 11 - вентиль высокого давления Рис. 2 - Пилотная проточная установка для исследований процесса СКВО СКВ окислению подвергался 20% водный раствор стоков. В качестве окислителя использовалась 30% перекись водорода (объемное соотношение стоков к перекиси 1:2). Как известно, показатель химического потребления кислорода (ХПК) является общепринятым, важным и достаточно быстро определяемым показателем для характеристики загрязнения природных и сточных вод органическими соединениями. Значение ХПК исследуемых стоков составило 800000 мг O_2 /л. Полученный в результате окисления осадок, анализировался на элементный состав на рентгено-спектрометре. В результате проведенных работ наименьшее ХПК =400мг O_2 /л было получено при $T=893K$, $P=300$ бар (допустимое для технической воды ХПК составляет 1000 мг O_2 /л). Проведенные эксперименты показали возможность реализации процесса СКВО в непрерывном режиме с использованием в качестве окислителя перекиси водорода H_2O_2 для утилизации промышленных стоков на данной установке, с целью выделения ценных неорганических соединений и получения воды, пригодной для вторичного использования в производстве. На основании опыта, полученного в ходе эксплуатации вышеописанной установки, была разработана схема её модернизации (см. рис. 3). Рис. 3 – Принципиальная

схема модернизированной проточной установки СКВО: 1 - теплообменник для нагрева сточных вод; 2- теплообменник для нагрева подаваемого воздуха; 3 - компрессор воздушный; 4 - вентиль; 5 - расходомер; 6 насос высокого давления; 7 - манометр; 8 - понижающий трансформатор; 9 токоизолирующий элемент; 10 - датчик температуры (термопара); 11 - реактор; 12 холодильник; 13 - емкость сбора очищенных стоков; 14 - ресивер; 15 - емкость загрузки неочищенных стоков; 16 - емкость сбора очищенных стоков; 17 - смешительная камера; 18 - камера для сбора осадка. Данная модернизация позволяет использовать в качестве окислителя обычный воздух, вместо дорогостоящих окислителей и тем самым значительно снизить себестоимость процесса СКВО. Модернизированная установка СКВО работает следующим образом. Стоки из емкости 15 подаются насосом высокого давления 6 в теплообменник 1, для предварительного подогрева и далее направляются в смешительную камеру 17. Одновременно, воздух, используемый в качестве окислителя, с помощью воздушного компрессора 3 и ресивера 14 подается в теплообменник 8 для предварительного подогрева и далее так же направляется в смешительную камеру. Расход подаваемого воздуха контролируется расходомером 5. В смешительной камере происходит перемешивание стоков и воздуха и далее полученная смесь поступает в трубчатый реактор 11, в котором поддерживаются сверхкритические параметры и происходит реакция СКВО. Продукты, полученные в ходе реакции, поступают в камеру для сбора осадка 18, в которой происходит отделение выпавших в осадок солей неорганических веществ, присутствующих в стоках. Далее остальной продукт направляется в холодильник 12, где происходит конденсация паров и вода поступает в емкость для сбора очищенных стоков 16. Контроль давления в системе осуществляется манометрами 7, а регулировка давления производится с помощью вентиля высокого давления, установленного после реактора. Температура контролируется и регулируется с помощью хромель-алюмелевых термопар и электронных измерителей-регуляторов ТРМ. Для совершенствования процесса СКВО и моделирования промышленных установок необходимо изучение кинетики процесса. Для изучения кинетики процесса и механизма реакции необходимо провести методические исследования скорости растворения стоков в сверхкритической воде после впрыска в реактор и отметить изменение ХПК от времени t . Чтобы определить порядок реакции и константу скорости реакции необходимо построить графики зависимостей $\ln(c)$ от t (для реакции 1-го порядка), $1/c$ от t (для реакции 2-го порядка), $1/c^2$ от t (для реакции 3-го порядка). Для подтверждения любой из трех гипотез о порядке реакции достаточно получить линейную зависимость в соответствующих координатах. В зависимости от порядка реакции кинетическое уравнение должно описываться выражением: для 1-го порядка: (1) для 2-го порядка: (2) для 3-го порядка: (3) где t_i - текущее время реакции; c_0 - ХПК в начальное время реакции; c_i - ХПК в

текущее время реакции. Константа скорости реакции для данного температурного режима определяется как среднее арифметическое констант скорости реакции, вычисленных при каждом моменте времени отбора проб: (4) где константа скорости реакции для конкретного температурного режима T_1 ; N – количество отборов проб из реактора. Следующим этапом экспериментальных исследований должно являться определение влияния температурных режимов на состав продуктов конверсии. Для описания скорости окисления используется уравнение Аррениуса, которое учитывает влияние СКВ на энергию активации реакции [8]: (5) Здесь A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации. Для определения неизвестных и требуется построить зависимость $\ln(k)$ от $1/T$ и найти аппроксимирующую прямую. Тангенс угла наклона этой прямой равен искомой энергии активации, а точка пересечения с осью ординат – предэкспоненциальный множитель. Дальнейшие расчеты должны быть проведены методом наименьших квадратов