

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



АЕТОВ АЛМАЗ УРАЛОВИЧ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО СТОКА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Гумеров Фарид Мухамедович

Казань, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДНЫХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	17
1.1. Процесс сверхкритического водного окисления в вопросах обезвре- живания и утилизации отходов.....	19
1.2. Анализ эксплуатационных затрат процессов утилизации промыш- ленных водных стоков методом СКВО.....	29
1.3. Выводы по Главе 1, цель и задачи исследования.....	34
Глава 2. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОКА.....	37
2.1. Природа критического состояния воды и её свойств.....	37
2.2. Утилизация катализаторов с применением суб- и сверхкритиче- ских технологий.....	42
2.3. Процесс образования молибденсодержащего стока: эпексидирование олефинов гидропероксидами.....	52
2.4. Выводы по Главе 2.....	54
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
3.1. Метод и установка для исследования изобарной теплоемкости.....	56
3.1.1. Используемый метод измерений.....	56
3.1.2. Экспериментальная установка по измерению изобарной теплоемко- сти.....	59
3.1.3. Результаты апробации модернизированной установки.....	64
3.2. Метод и установка для исследования коэффициентов теплопровод- ности.....	64
3.2.1. Используемый метод измерений.....	64

3.2.2. Экспериментальная установка по измерению коэффициентов теплопроводности.....	66
3.2.3. Определение значений коэффициентов теплопроводности.....	72
3.2.4. Результаты апробации модернизированной установки.....	74
3.3. Экспериментальная установка сверхкритического водного окисления в проточном режиме.....	74
3.3.1 Компрессор.....	79
3.3.2 Калорифер для предварительного нагрева.....	80
3.3.3 Насос для подачи водного раствора стока.....	81
3.3.4 Высокочастотный индукционный нагреватель марки ВЧ-30.....	81
3.3.5 Аналитическое оборудование для исследования результатов процесса сверхкритического водного окисления.....	83
3.3.6 Конструкционный расчет материала реактора.....	86
3.3.7 Технологический расчет длины нагревателя.....	88
3.4 Выводы по Главе 3.....	94
Глава 4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ)	95
4.1 Исследование изобарной теплоемкости образцов молибденсодержащего водного стока.....	95
4.1.1 Результаты исследования изобарной теплоемкости монопропиленгликоля.....	95
4.1.2 Результаты исследования изобарной теплоемкости ацетофенон.....	107
4.1.3 Результаты исследования изобарной теплоемкости молибденсодержащего водного стока.....	109
4.1.4 Неопределённость измерений изобарной теплоёмкости.....	112
4.2 Исследование теплопроводности образцов молибденсодержащего водного стока.....	113
4.2.1 Результаты исследования теплопроводности монопропиленгликоля..	113
4.2.2 Результаты исследования теплопроводности ацетофенона.....	114
4.2.3 Результаты исследования теплопроводности молибденсодержащего	

водного стока.....	115
4.2.4 Неопределённость измерений коэффициентов теплопроводности.....	117
4.3 Выводы по Главе 4.....	118
Глава 5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ВОДНОГО СТОКА МЕТОДОМ СКВО.....	121
5.1. Результаты окисления олеиновой и уксусной кислот, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации отходов.....	121
5.2 Утилизация молибденсодержащего водного стока методом СКВО.....	126
5.3. Моделирование предлагаемой технологии в современных программных продуктах на основе полученных данных по теплофизическим свойствам и реализованному процессу СКВО.....	141
Выводы по Главе 5.....	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	157
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	159
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	181
Приложение 1. АКТЫ О ВНЕДРЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	181
Приложение 2. ПАТЕНТЫ РФ И СВИДЕТЕЛЬСТВО О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ.....	189
Приложение 3. ПРОТОКОЛ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА....	194
Приложение 4. ЛИЦЕНЗИОННОЕ СОГЛАШЕНИЕ ASPEN HYSYS.....	195
Приложение 5. ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 5.....	207
Приложение 6. НАИБОЛЕЕЗНАЧИМЫЕ НАГРАДЫ И ДОСТИЖЕНИЯ.....	216

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

В настоящей работе применены следующие сокращения и обозначения:

C_6H_5OH – фенол;

$C_8H_{10}O$, МФК – метилфенилкарбинол;

$C_6H_5COCH_3$, АЦФ – ацетофенон;

$C_6H_5CH_3$ – толуол;

C_8H_8 – стирол;

C_8H_{10} – этилбензол;

$C_3H_8O_2$, МПГ – монопропиленгликоль;

АЦП - аналого-цифровой преобразователь;

АЦФ – ацетофенон;

Зелёная химия - научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду;

КИК – коэффициент избытка кислорода;

МЖП - минимально жизнеспособный продукт;

н/о – отсутствие;

СВ – сточные воды;

СКВ – сверхкритическая вода;

СКВО – сверхкритическое водное окисление;

КСВКО – каталитическое сверхкритическое водное окисление;

СКВГ - сверхкритическая газификация;

СКФ – сверхкритический флюид;

УГТ 5 - уровень готовности технологии (Работоспособность технологии может быть продемонстрирована на детализированном макете в условиях, приближенным к реальным);

ХПК – химическое потребление кислорода;

AAD - абсолютное среднее процентное отклонение;

Max. Dev - максимальное отклонение;

St. Dev - стандартное отклонение;

C_p – изобарная теплоёмкость;

λ - коэффициента теплопроводности;

n_D - показатель преломления;

g - ускорение свободного падения;

m - масса;

$P_{кр}$ - критическое давление;

pH - водородный показатель;

$T_{кр}$ - критическая температура;

ρ – плотность.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире роль химической промышленности крайне высока. Следует подчеркнуть, что интенсификация производственных процессов неизбежно влечёт за собой увеличение объёма загрязняющих веществ, что не только способствует чрезмерному истощению ресурсной базы, но и провоцирует возникновение экологических угроз [5, 6, 78, 94, 97, 125]. Одним из важных источников подобных проблем являются сточные воды промышленных предприятий. Современные методы утилизации подобных отходов (термическое обезвреживание, захоронение и прочие) не всегда эффективны. К примеру, ПАО «Нижекамскнефтехим» (РФ, г. Нижнекамск, ПАО «Сибур Холдинг») в рамках несовершенных методов утилизации или вовсе при их отсутствии ежегодно теряет сырья на 2,3 млрд. рублей. Также необходимо отметить, что теряющееся сырьё содержит в себе молибден. Молибден применяется на данном производстве в виде каталитического комплекса, который участвует при эпексидировании пропилена. После реакции он оседает в промышленных водных стоках и подвергается сжиганию, вследствие чего каждый год теряется около 45 тыс. кг молибдена. Поэтому, применение эффективных методов утилизации и рекуперации ценных компонентов, стоимость молибдена оценивается в 1800 тыс. руб. / т, включающий в себя не только экологический эффект, но еще и экономический в совокупности с проблемой утилизации ценных органических компонентов этого стока делает ее в высшей степени актуальной.

В качестве одного из перспективных способов решения вышеуказанных проблем может явиться использование процесса окисления загрязняющих водный сток компонентов, осуществляемого в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях (СКВО процесс) [6-8, 12-14, 71-77, 79, 80, 83, 84]. В результате его осуществления органические компоненты отхода, как правило, подвергаются эффективной деструкции. Углеводороды за относительно короткий промежуток времени могут быть окислены до диоксида углерода и

воды, а азотсодержащие соединения до азота или его пероксида. Неорганическая составляющая стока при этом выпадает в осадок, из которого впоследствии можно выделить соответствующие ценные компоненты [35-37, 44-46]. При этом любое масштабирование результатов лабораторных исследований на промышленные объемы требует моделирования, предполагающего в обязательном порядке знание широкого спектра теплофизических свойств веществ и термодинамических систем, участвующих в процессах. В наличии имеются лишь отдельные теплофизические свойства [139-141, 144, 146, 147, 150] некоторых компонентов, исследуемого в диссертационной работе промышленного водного стока (этилбензол, фенол, толуол), которые представлены в литературе. А вот свойства систем в околокритической области состояния можно считать исследованными с предпочтительной вероятностью лишь для однокомпонентных или чистых веществ.

Проведённые в рамках диссертационного исследования изыскания в области анализа, оптимизации и управления СКВО процесса утилизации молибденсодержащих сточных вод на примере ПАО «Нижекамскнефтехим», а также изучение теплофизических характеристик задействованных термодинамических систем, безусловно, обладают высокой научной и практической значимостью.

Данная диссертационная работа была выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ», на базе кафедры «Теоретические основы теплотехники» при финансовой поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям РФ в рамках проекта № 15691ГУ/2020, Российского научного фонда в рамках гранта № 22-19-00117, Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 18-29-06041, гранта Минобрнауки РФ в рамках гос. задания № 075-01508-23-00 (FZSG-2023-0007).

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициенты теплопроводности) исходного водного стока и его компонентов, а также изучение технологических закономерностей в рамках нового способа процесса утили-

зации органических компонентов отхода, осуществляемого в водной среде в сверхкритических флюидных условиях.

Основные задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1) Проведение модернизации двух экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Экспериментальное исследование изобарных теплоемкостей C_p и коэффициентов теплопроводности λ промышленного водного стока и некоторых его компонентов (ацетофенон, монопропиленгликоль) в широком диапазоне изменения параметров состояния.

3) Создание оригинальной экспериментальной установки с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях.

4) Экспериментальное исследование технологических закономерностей процесса утилизации молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СбКФ и СКФ условиях.

5) Изучение влияния разнообразных параметров процесса (температура, избыток кислорода и концентрация водного стока) и установление кинетических закономерностей изучаемой реакции окисления.

6) Проведение моделирования предлагаемой технологии с использованием современных программных продуктов, включая разработку программы для ЭВМ в целях прогнозирования и планирования изучаемого процесса на основании большого массива данных.

Объект и предмет исследования. Объект исследования – молибденсодержащий промышленный водный сток. Предмет исследования – процессы окисления.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе для решения поставленных задач использованы методы экспериментального исследования теплофизических свойств веществ и описания кинетики реакции окисления. В вопросе исследования изобарной теплоемкости

применена методика относительных измерений на основе метода адиабатического динамического сканирующего калориметра в монотонном режиме, а для определения коэффициентов теплопроводности был применен метод нагретой нити. Экспериментальные достоверности определения теплофизических свойств веществ образцов и корректность функционирования модернизированных установок были верифицированы посредством исследований эталонных жидкостей с известными данными в литературе. Анализ экспериментальных данных описания кинетики реакции окисления проведен с использованием поверенных средств измерений и современных методов обработки результатов. В основе исследования лежат фактические данные, которые включают результаты экспериментальных исследований промышленного водного стока действующего нефтехимического производства на промышленной площадке ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПА «СИБУР Холдинг»). Моделирование выполнено с использованием лицензированных программных продуктов.

Научная новизна.

- Впервые получены экспериментальные данные по изобарной теплоёмкости и коэффициенту теплопроводности монопропиленгликоля, его водного раствора и ацетофенона, а также молибденсодержащих сточных вод — как исходных, так и подвергнутых ультразвуковому эмульгированию — в широком диапазоне температур и давлений.
- Разработаны оригинальная экспериментальная установка проточного типа с индукционным нагревом и способ для исследования процессов утилизации промышленных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях, обладающие патентной новизной.
- Впервые реализован проточный режим с индукционным нагревом реактора реакции сверхкритического водного окисления применительно к утилизации молибденсодержащих сточных вод.
- Установлены технологические закономерности окисления органических компонентов и молибденсодержащих сточных вод кислородом возду-

ха в сверхкритических флюидных условиях в проточном режиме с индукционным нагревом реактора.

- Показано, что ключевыми факторами эффективности процесса утилизации молибденсодержащих сточных вод являются время пребывания стока в реакторе и избыток кислорода воздуха.
- Разработана и запатентована программа для ЭВМ, предназначенная для прогнозирования эффективности процесса утилизации молибденсодержащих сточных вод.

Теоретическая значимость работы заключается в существенном пополнении базы данных по теплофизическим свойствам веществ, участвующих в процессе утилизации обсуждаемого водного стока, а также в дальнейшем развитии научных представлений о процессе окисления органических соединений в водных средах, находящихся в СКФ состоянии.

В части практической значимости разработана оригинальная экспериментальная установка для окисления промышленных водных стоков, осуществляемого в СКФ условиях, обладающая патентной новизной, проведена модернизация двух экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред. Экспериментальная установка для окисления промышленных водных стоков и результаты исследования технологических закономерностей процесса утилизации стока, могут явиться основой для разработки и создания промышленной установки, а разработанные теплообменно-реакторные блоки для проведения процесса очистки промышленных сточных вод при СбКФ и СКФ условиях, служат прототипом промышленной установки. Это экономически выгодно уже в настоящее время, что подтверждается актами о внедрении от АО «Татнефтехиминвест-холдинг», Инженерно-Внедренческого Центра «Инжехим», ООО «Ферри Ватт», ООО «К-Точка» и ООО «Компакт».

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1) Две модернизированные экспериментальные установки, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Результаты экспериментального исследования изобарной теплоемкости молибденсодержащего водного стока и его компонентов (монопропиленгликоль и ацетофенон).

3) Результаты экспериментального исследования коэффициентов теплопроводности молибденсодержащего водного стока и его компонентов компонентов (монопропиленгликоль и ацетофенон).

4) Результаты экспериментального исследования кинетики реакций окисления (СКВО) молибденсодержащего водного стока с использованием кислорода воздуха в качестве и олеиновой и уксусной кислот, выступающих в качестве модельных систем.

5) Моделирование экспериментального исследования технологических закономерностей процесса окисления молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СКФ условиях.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением стандартизированных методик исследования равновесных и переносных характеристик, выполнением верификационных измерений теплофизических параметров веществ с использованием эталонных экспериментальных данных, использованием лицензированных программных продуктов и сертифицированного измерительного оборудования, а также статистической обработкой погрешностей измерений.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на более 50 Всероссийских и международных конференциях и форумах, основные из которых: Всероссийский форум «XIV Семинар вузов по теплофизике и энергетике», Енисейская теплофизика — 2025 (г. Красноярск, 14 – 19 апреля 2025 г.); Всероссийская конференция «XL Сибирский теплофизический семинар» (г. Новосибирск, 20 – 23 августа 2024 г.); XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (г. Москва,

15-17 октября 2018 г.); Международная научно–практическая конференция: «Энергетика: состояние и перспективы развития» (г. Душанбе, Таджикистан, 23 декабря 2024 г.); Международная научно-техническая конференция «Проблемы современной теплоэнергетики» (г. Липецк, 6 декабря 2024 г.); Международная научная конференция «Мономеры и современные проблемы нефтехимии» (г. Баку, Азербайджан, 19-20 декабря 2024 г.); Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности (г. Казань, 16–17 апреля 2024 г.), Kazan OIC Youth capital-2022, OIC Youth Scientific Congress (г. Казань, 20-23 ноября 2022 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 13-14 октября 2022 г.); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань , 20-25 сентября 2021 г.); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (г. Новосибирск, 16-18 мая 2021 г.); IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 23–26 сентября 2020 г.); Vth International conference «Actual scientific & technical issues of chemical safety» » (г. Казань , 6-8 октября 2020 г.); XXIII Всероссийский аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика (г. Казань, 4–5 декабря 2019 г.); Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана» (г. Алматы, Казахстан, 4-5 апреля 2019г.); XVIII Международный симпозиум «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение» (г. Казань, 13-15 марта 2018 г.); V, VI, VII, Всероссийская студенческая научно-техническая конференция «Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология» (г. Казань, 2020, 2022, 2024 гг.); 71-я, 72-я, 74-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ» (г. Москва, 2017, 2018, 2020 гг.); IX, XI, XIII, XV, Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные техноло-

гии в решении экологических проблем» (2018, 2020, 2022, 2024 гг.); IX, X, XI, XII научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (2017, 2019, 2021, 2023 гг.).

Личный вклад автора состоит в модернизации существующих, разработке и создании оригинальных экспериментальных установок, а также в непосредственном проведении экспериментальных исследований и анализе полученных результатов, включая проведение моделирования предлагаемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника (отрасль науки – технические) по следующим направлениям исследования: 1. Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния; 6. Экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях. Отрасль науки – технические, поскольку работа носит прикладной характер. Разработаны и запатентованы оригинальные реактора СКВО и способы для исследования процесса утилизации промышленных водных стоков в СКФ условиях. Основным объемом диссертации представляет собой экспериментальные исследования теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) промышленного водного стока и его компонентов, исследование кинетики процесса СКВО, проведение прогнозирования эффективности процесса и моделирования технологии утилизации промышленных водных отходов, с выделением ценных компонентов для вторичного использования в современных программных продуктах.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 15 статьях, опубликованных в рецензируемых российских и международных изданиях, входящих в международные базы Scopus и/или Web of Science, а также

из перечня базы данных RSCI, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; 30 тезисах докладов на конференциях Всероссийского и международного уровня. Получено 4 патента РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ. Также опубликовано в других рецензируемых журналах – 11 статей.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационное исследование имеет следующую структуру: введение, пять глав, заключение, список использованных источников и приложения. Первые две главы посвящены анализу литературных данных и теоретическим аспектам изучаемой проблемы. Третья глава содержит описание экспериментальной методики и условий проведения исследований. В четвертой и пятой главах представлены полученные результаты, их интерпретация, обсуждение и моделирование. Общий объем работы составляет 222 страницы, включая 74 иллюстрации и 33 таблицы. Список библиографических источников включает 191 наименование.

В введении приведены аргументы, подтверждающие актуальность и значимость исследовательской работы, четко определены целевые установки и конкретные задачи научного изыскания, а также детально раскрыты инновационные аспекты исследования и его прикладная ценность для промышленности.

В первой главе описаны современные методы утилизации промышленных водных стоков на территории России и в зарубежных странах. Рассмотрена проблема утилизации исследуемого молибденового промышленного отхода. Рассмотрена сущность метода сверхкритического водного окисления в рамках утилизации промышленных отходов. Сделан вывод о перспективности использования сверхкритических флюидов с точки зрения экономически выгодных и экологически безопасных процессов. Сформированы цель и задачи проводимых исследований настоящей диссертационной работы.

Во второй главе диссертации описана природа критического состояния, особенности состояния воды в околокритической области. Показано, что

свойства воды при ее переходе в область сверхкритического флюидного состояния ($T_{кр} = 647,15 \text{ К}$, $P_{кр} = 22,1 \text{ МПа}$) существенным образом изменяются. В частности, вода, полярная в жидком состоянии, в сверхкритическом флюидном состоянии становится практически неполярной и способной растворять многие неполярные химические соединения.

Третья глава диссертации посвящена характеристикам исследованных веществ, а также методам и описанию экспериментальных установок.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств обсуждаемого стока, а именно изобарной теплоемкости и коэффициентов теплопроводности.

В пятой главе диссертации приведены результаты окисления олеиновой и уксусной кислот, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации органических отходов, а также результаты по окислению молибденсодержащего стока в интервале температур $(673,15 - 873,15) \text{ К}$ и давлении $P = 25 \text{ МПа}$ с коэффициентом избытка кислорода O_2 $(2,5 - 4)$ с последующим выделением молибденового комплекса из неорганического осадка. Также в конце главы приведено моделирование предлагаемой технологии с использованием современных программных продуктов.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность профессору Гумерову Ф.М. за научное руководство, профессорам Усманову Р.А. и Заринову З.И., доценту Мазанову С.В. за содержательные консультации и помощь в процессе работы над диссертационным исследованием.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДНЫХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Одним из важных направлений решения экологических проблем являются загрязнения окружающей среды в процессе переработки углеводородного сырья с точки зрения утилизации промышленных водных стоков, которые часто не ограничиваются лишь экологической составляющей и дополняются усилиями в направлении не менее важной задачи ресурсосбережения. На сегодняшний день на территории Российской Федерации основными «поставщиками» промышленных водных стоков, загрязняющих, в том числе и природные водные ресурсы, являются химическая, целлюлозно-бумажная, текстильная и нефтехимическая промышленности. Причем в целлюлозно-бумажной промышленности около трети выбросов приходится на фенольные соединения и его гомологи, являющиеся трудно деструктируемыми соединениями.

Выявлено [44], что использование традиционных окислительных методов не оказывается в достаточной степени эффективным. Напротив, использование сверхкритических флюидных условий, в частности, в случае использования сверхкритического водного окисления (СКВО), для соответствующих водных растворов позволяет в замкнутых системах достигать практически полного окисления этих органических соединений и других веществ за короткое время, преобразовав их в простые, экологически чистые компоненты [36].

Но стоит учесть, что при этом существует ряд таких трудностей, которые усложняют движение в направлении энергосбережения и ресурсосбережения, как высокие значения термодинамических параметров осуществления процесса, неоптимальная физико-химическая природа окислителя, коррозионная активность водных растворов в сверхкритическом флюидном состоянии, отложение различных солей и оксидов на стенках технологических ап-

паратов, устройств и материалов и многое другое, что естественным образом формирует спектр задач, предназначенных для последующего решения [66, 74, 75].

Дальнейшее полноценное развитие этого направления может иметь место при глубоком понимании механизмов осуществляемых реакций в подобных многокомпонентных водных растворах, высоконагруженных неорганическими соединениями и углеводородами [43, 46].

Одним из методов интенсификации химических реакций, проводимых в сверхкритических флюидных средах, является предварительная ультразвуковая (УЗ) обработка растворов со слабой взаимной растворимостью исходных компонентов реакции [82, 91, 117, 123]. Эмульгирование реакционной смеси способствует снижению энергоемкости СКВО процесса в целом, увеличивает площадь контакта фаз в субкритических флюидных условиях, ускоряет реакцию и увеличивает эффективность процесса очистки сточной воды. Масштабирование результатов лабораторных исследований на промышленные объемы требует моделирования, предполагающего в обязательном порядке знание широкого спектра теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в обсуждаемом процессе. Существующая база данных является далеко не полной [152, 168, 172]. В наличии имеются лишь отдельные теплофизические свойства некоторых компонентов стока (вода, этилбензол, фенол, монопропиленгликоль), которые представлены в литературе [19, 20, 24, 40, 138, 153, 186]. При этом, теплофизические свойства [17, 98, 99, 126] систем в околоскритической области состояния можно считать исследованными с предпочтительной вероятностью лишь для однокомпонентных или чистых веществ. Существует некоторая незначительная база данных для бинарных смесей. Все остальные системы и, тем более большей компонентности, практически не исследованы, включая свойства многих многокомпонентных смесей и растворов в регулярной области поведения [25, 39-41]. Именно это и явилось целью исследования в настоящей диссертационной работе.

1.1. Процесс сверхкритического водного окисления в вопросах обезвреживания и утилизации отходов

Развитие научно-технологического направления в вопросах обезвреживания и утилизации отходов первоначально было полностью связано с решением проблемы утилизации сточных вод химической и оборонной отраслей промышленности. Немалую роль это направление использования процесса СКВО играет и в настоящем. Тем не менее, прежде чем приступить к анализу экологического направления СКВО (с полным окислением), кратко остановимся на некоторых примерах реализации парциального (селективного) окисления в сверхкритических флюидных средах.

В работе [107] проведено селективное окисление н-ксилола кислородом, генерированным в результате термического разложения водных растворов пероксида водорода. При $T = 673,15$ К в диапазоне давлений (240 – 280) МПа в присутствии $MnBr_2$ –катализатора н-ксилол с высоким выходом (до 95 %) превращается в терефталиевую кислоту. Сопутствующее образование бензойной кислоты незначительно. Селективное окисление пропилена в пропиленгликоль в среде сверхкритического диоксида углерода ($T = (374,15 - 673,15)$ К; $P = 7$ МПа) осуществлено авторами работ [118, 122. 170]. Высокий выход пропандиола (до 90 %) наблюдается при использовании сложных $CuI-Cu_2O-MnO_2$ –катализаторов, нанесённых на MgO или $\gamma-Al_2O_3...$ ».

Перечисленное, даже без деталей и технико-экономических оценок для возможной промышленной реализации, позволяет сделать вывод о перспективности обсуждаемого направления.

Лишь химическая и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности ежегодно становятся источником миллионов тонн разнообразных по составу и в большинстве случаев токсичных сточных вод. Существует целый ряд традиционных методов переработки этих стоков, включающих, прежде всего, процессы сжигания, биологической очистки и окисления влажным воздухом. Выбор той или иной технологии в значительной степени определяется про-

центным содержанием органического загрязнения в сточной воде [42, 47, 49, 60]. Сжигание, как правило, и, прежде всего, используется в том случае, когда содержание органического соединения в воде является высоким. Несмотря на достаточно широкое использование процесса сжигания, он имеет несколько существенных недостатков, среди которых следует выделить: технологическую потребность в большом избытке воздуха, низкую энергетическую эффективность процесса сжигания и, как следствие, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, имеющие место, в процессе реализации. Не менее важной проблемой, формируемой процессом сжигания, является неполнота окисления отходов.

Перечисленное, усугубляется выделением в процессе сжигания оксидов углерода и азота, диоксинов, полихлорированных бифенилов и дибензофуранов. И, наконец, когда стоки содержат менее 30 % органических соединений, для сжигания требуется дополнительное топливо, расходуемое на выпаривание избыточной воды.

Окисление влажным воздухом представляет собой процесс, в котором органическое соединение реагирует с кислородом водной фазы при высоких температурах, и может быть использовано при умеренных концентрациях загрязнений. Реакцию отличают ограниченный массообмен, достаточно высокая длительность процесса (более 1 часа), необходимость реакторов значительных размеров. Главным недостатком этого процесса, протекающего лишь при относительно высоких температурах, является то, что такие термостойкие соединения, как карбоксильные кислоты, аммиак и некоторые другие, не окисляются и остаются в обработанной сточной воде в неизменном виде [95, 105, 114, 115].

Технология биологического окисления может быть использована только в отношении стоков, содержащих до 1 % органических загрязнений. Так как биологические реакции протекают крайне медленно, то значительные по объемам стоки могут быть переработаны лишь на больших территориях. Кроме того, в результате осуществления этого процесса некоторые токсич-

ные соединения до конца не разрушаются, а сам процесс крайне чувствителен к концентрации исходной сточной воды. Многочисленные экспертные оценки указывают на то, что метод СКВО в задаче очистки стоков может претендовать на наиболее высокую экологическую и экономическую эффективность, демонстрируя при этом широкую универсальность, и, обеспечивая полное одностадийное окисление любых органических веществ до безвредных продуктов.

Как неоднократно было отмечено выше, в процессе СКВО органические загрязнители окисляются с помощью окисляющего агента, типа кислорода (воздуха) или пероксида водорода, растворенного в водном стоке, предварительно переведенном в сверхкритическое флюидное состояние ($T = (673,15 - 973,15) \text{ К}$, $P = (22 - 35) \text{ МПа}$). При температурах, превышающих $798,15 \text{ К}$, не менее 99,9 % органических соединений в исходной смеси превращаются в простейшие безвредные продукты, в том числе, воду и диоксид углерода. Существенно более высокая степень окисления в сопоставлении с той, что имеет место в процессе сжигания, дополняется и тем, что при окислении в сверхкритической водной среде, к примеру, хлорированных ароматических углеводородов, не происходит образования таких опасных токсиантов, как диоксины и дибензофураны [128, 129]. Большинство устойчивых к условиям процесса СКВО неорганических соединений, как правило, мало-растворимы в сверхкритической воде и это определяет один из путей их выделения, через осаждение в соответствующих условиях [116, 121, 130, 169, 175, 187]. Полнота химических превращений в процессе СКВО дополняется высокой скоростью окисления органических соединений. Речь в данном случае идет о временных интервалах, оцениваемых секундами, десятками секунд и до нескольких минут. Реакции окисления органических соединений экзотермичны, что предоставляет возможность использования теплоты этих реакций как для поддержания температурного режима в процессе, так и для компенсации энергозатрат на этапе разогрева реагентов. В работах [166, 173, 177, 178] отмечается, что СКВО (а соответственно и КСКВО) процесс стано-

вится экономически эффективным для производства тепла, если масса «топлива» в составе водного стока составляет не менее 10 %.

Обсужденные выше реакции селективного окисления являются примерами каталитического исполнения реакции окисления в сверхкритической водной среде (КСКВО). Использование катализатора может обеспечить еще большую полноту окисления и снизить режимные параметры (T , P) осуществления процесса. В литературе отмечается, что стоимость переработки одного литра отходов в реакторе СКВО в зависимости от производительности установки и состава водного стока американские специалисты оценивают в 5 - 20 центов и, что это примерно в 10 раз дешевле стоимости переработки с помощью традиционной технологии сжигания. Так же [35] приводится вывод о том, что при 10 % содержании органического вещества в водном стоке метод СКВО экономически эффективнее не только метода сжигания, но и методов окисления влажным воздухом и адсорбции активированным углем. Подробное исследование экономических аспектов СКВО и КСКВО процессов проведено в работе [35] применительно к задаче окисления пиридина, содержащегося в водном стоке. Каталитическая система КСКВО процесса представлена гетерогенным $Pt/\gamma-Al_2O_3$ катализатором. При этом, вышеотмеченному экономическому анализу предшествовали: экспериментальная реализация СКВО и КСКВО процессов; исследование влияния на характеристики этих процессов таких факторов, как температура, концентрации пиридина в водном стоке и кислорода в процессе окисления. И, наконец, было осуществлено базовое для экономического анализа моделирование процессов с использованием пакета программ «CHEMCAD» фирмы Chemstations Inc. (США). Точность результатов моделирования авторы оценивают в $(\pm 30) \%$. Напомним, что пиридин является токсичным веществом, часто встречающимся в сточных водах. Это химическое соединение находит достаточно широкое применение при синтезе витаминов, фармацевтических субстанций, синтетических каучуков, гербицидов и пестицидов.

Эксперименты в рамках обсуждаемой работы проведены на установке проточного типа с насадочным реактором (см. рис. 1.1). Установка в качестве основных включает такие элементы, как насосы высокого давления; газовый компрессор; реактор из нержавеющей стали марки SS-316 (в случае КСКВО заполненный катализатором); электрическая печь; сепарационная система высокого давления; регулятор давления и устройство для измерения расхода.

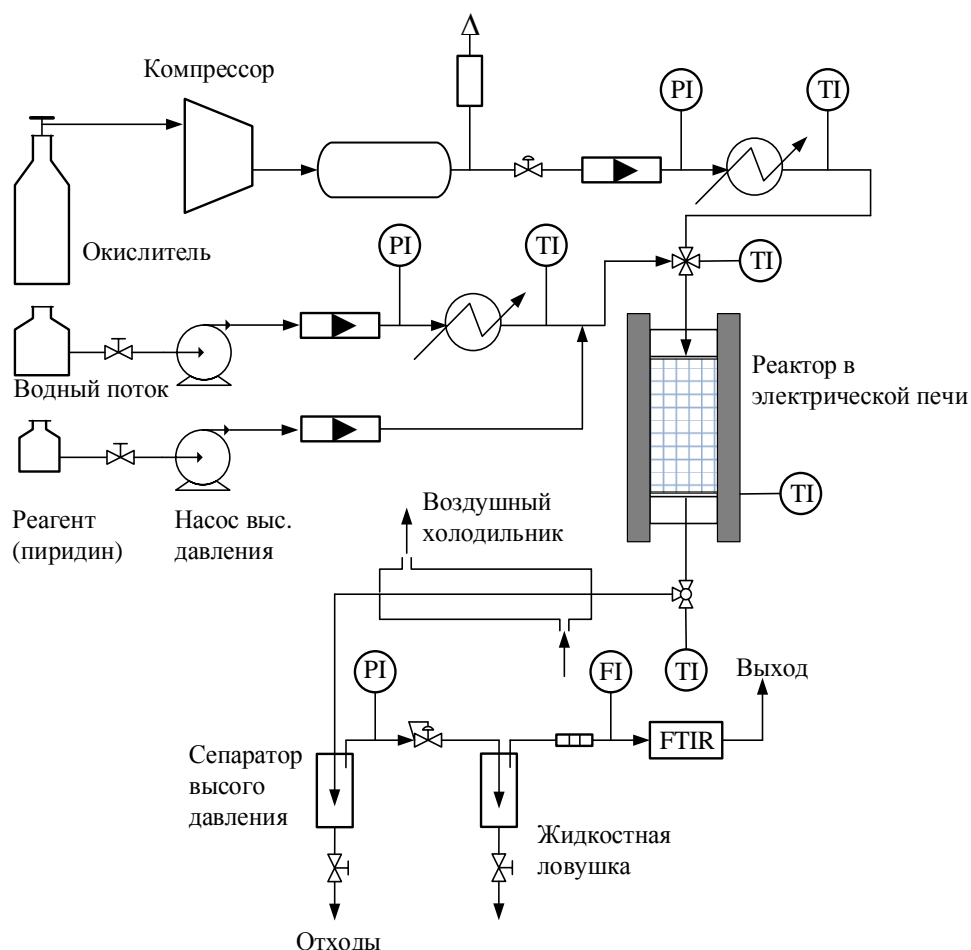


Рисунок 1.1 - Схема экспериментальной установки, предназначенной для реализации СКВО и КСКВО процессов применительно к водному стоку, содержащему пиридин [35]

На рисунке 1.2 представлено влияние температуры осуществляемой реакции и исходной концентрации пиридина в водном стоке на конверсию пиридина в присутствии $Pt/\gamma-Al_2O_3$ катализатора. Конверсия возрастает с увеличением и температуры и исходной концентрации пиридина.

Для достижения величины конверсии (степени окисления) большей значения 0,9 (90 %) необходимы температуры, превышающие 673,15 К.

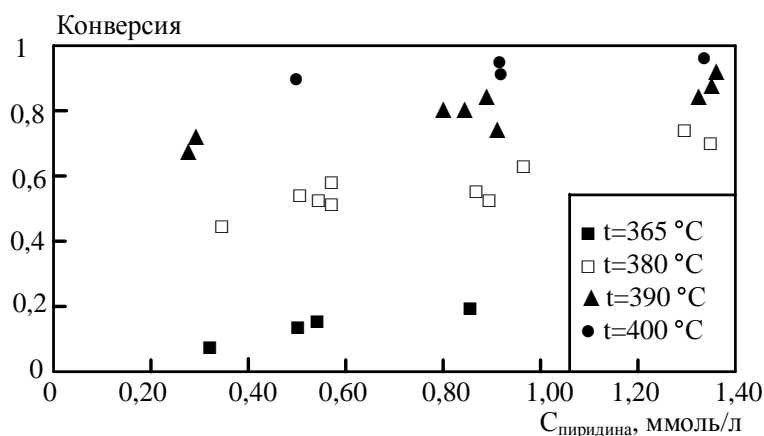


Рисунок 1.2 - Влияние исходной концентрации пиридина и температуры реакции на конверсию в процессе КСКВО пиридина: катализатор – Pt/ γ -Al₂O₃;

масса катализатора = 0,1 г; концентрация кислорода $C_{O_2} \sim 0,1$ моль/л; $P = 24,2$ МПа;
длительность реакции $\tau = 3,25$ сек [35]

На рисунке 1.3 приведено сравнение величин конверсии, полученных в каталитическом и безкаталитическом вариантах осуществления процесса.

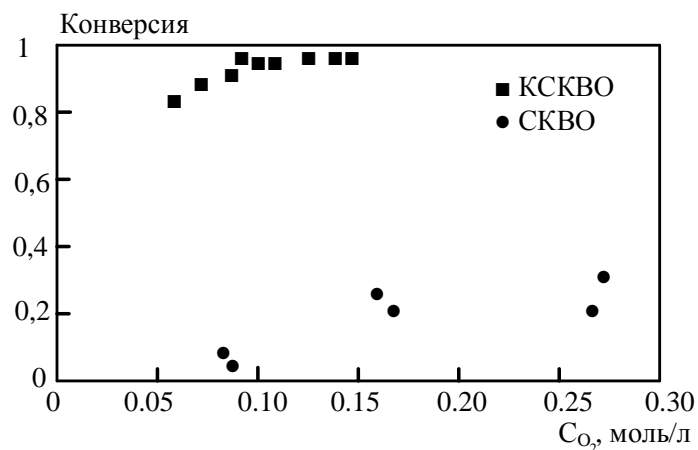


Рисунок 1.3 - Сравнение величин конверсии, полученных для процессов СКВО ($T = 420$ °С, $\tau = 15$ сек) и КСКВО ($T = 390$ °С, $\tau = 2$ сек) в рамках задачи окисления пиридина:

$C_{\text{пирид.}} \sim 2,75$ ммоль/л; $P = 24,2$ МПа [35]

Полученные результаты отчётливо указывают на эффективность использования катализатора в целях увеличения константы скорости химической реакции.

На рисунке 1.4 приведена базовая для моделирования и экономического анализа схема осуществления СКВО и КСКВО процессов. Авторами исследования за основу принят многоступенчатый адиабатный реактор (8, 9) с промежуточным охлаждением (6). Концентрация пиридина в питающем потоке введена в прямую зависимость от числа использованных ступеней. К примеру, увеличению числа ступеней от 1 до 4 отвечает увеличение концентрации пиридина в питающем потоке от 5000 до 100000 ppm. Для подачи сточной воды в реактор выбран поршневой насос высокого давления (2). При этом, для предварительного нагрева этой воды до температуры, близкой к той, что имеет место в реакторе, предусмотрен рекуперативный теплообменник (3), в котором предполагается использование тепловой энергии результирующего потока, поступающего в теплообменник уже из реактора. Для сжатия и подачи окислителя (воздуха или кислорода) в реактор предусмотрен многоступенчатый поршневой компрессор (5). Нагрев этого воздуха (или кислорода) до температуры предусмотренной реакции предполагается осуществить в теплообменнике (6), за счет тепловой энергии результирующего потока первой ступени реактора.

В рамках обсуждаемого процесса предполагается получение водяного пара с давлением порядка 4 МПа для нужд предприятия или на продажу за счет использования тепловой энергии результирующих потоков других ступеней реактора. Для охлаждения продуктов осуществленной реакции до комнатных температур и их предварительного разделения предусмотрены теплообменник (12) и сепаратор высокого давления (14). Принято, что оборудование для реализации СКВО и КСКВО процессов изготовлено из нержавеющей стали SS-316 и рассчитано на рабочее давление до 35 МПа.

Моделирование процесса СКВО осуществлено для следующих значений реакционных параметров: $T = 773,15 \text{ K}$; $P = 25 \text{ МПа}$.

Температура потока вытекающего из каждой ступени реактора зафиксирована на 923,15 К. Моделирование процесса КСКВО осуществлено соответственно для: $T = 673,15$ К; $P = 25$ МПа. Температура потока вытекающего из каждой ступени реактора в этом случае зафиксирована на 823,15 К.

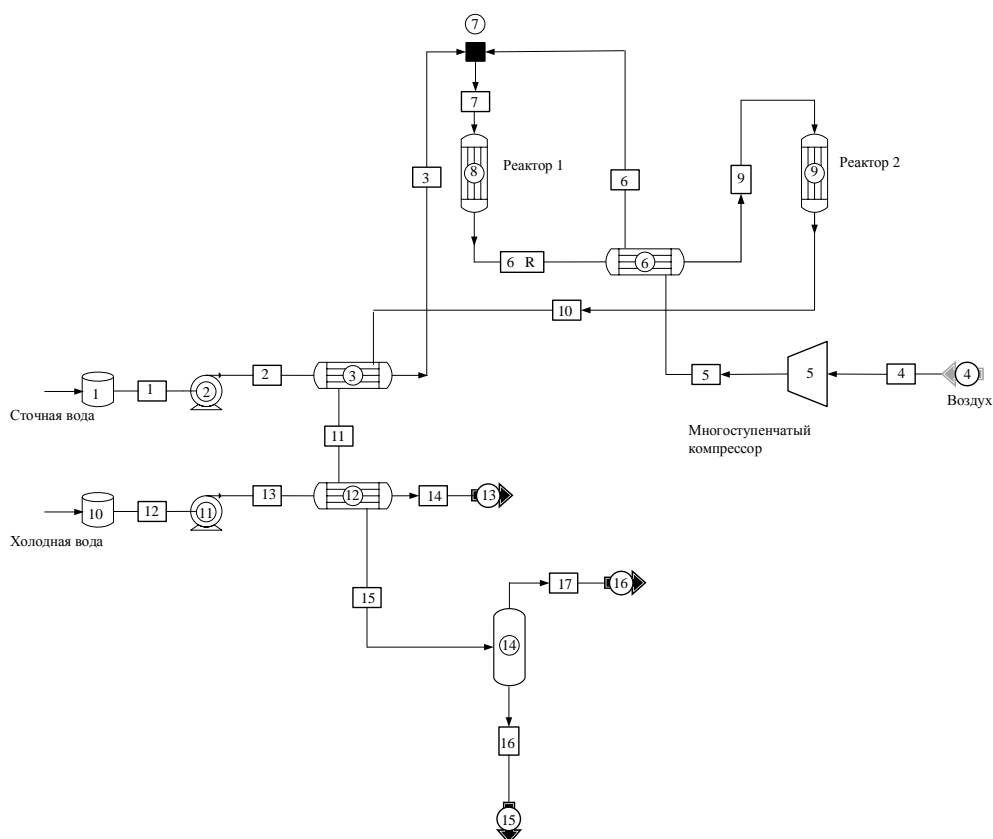


Рисунок 1.4 - Базовая для моделирования и экономического анализа схема осуществления СКВО и КСКВО процессов [35]

Предполагается 100 % избыток окислителя при осуществлении соответствующих реакций. Во всех случаях конечная концентрация пиридина в стоке, подвергнутом гидротермальному окислению, зафиксирована на значении в 100 ppm. Этот предел выбран авторами работы [35] на основе предположения о том, что дальнейшее снижение содержания пиридина в стоке может быть реализовано с использованием биологической очистки, если такая потребуется. Размер реактора и требуемое количество катализатора установлены на основе полученных в рамках исследования значений константы скорости и порядка осуществленных химических реакций.

В работе [35] представлена технология, позволяющая утилизировать пероксиды из сточных вод производства СОП и уменьшить их остаточные концентрации в стоках до уровня, позволяющего для направления на биочистку [84].

Также важно отметить, в настоящей диссертационной работе, применение СКФ технологий в рамках очистки почв пестицидами, ранее подвергавшиеся захоронению на полигонах совместно с отходами, исследуемые автором работы, а именно молибденсодержащими водными стоками [144]. Т.о., редкая страна в мире может похвастаться отсутствием экологических проблем на собственной территории. Проблема зараженности почв, к примеру, по причине неконтролируемого использования пестицидов в сельском хозяйстве, носит близкий к глобальному характер. На сегодняшний день в мире применяется более 1000 видов пестицидов. Только в США их ежегодно используется около 500000 тонн и представляется, что пестициды встречаются повсюду. Как следствие, интерес исследователей и технологов к этой проблеме крайне высок и практически повсеместен, что проявляется, в том числе, в огромном количестве научных публикаций [85].

В следующем пункте первой главы, настоящей диссертационной работы, уделено внимание в частности, проблеме очистки сточных вод, включая экономическую составляющую рассмотренных процессов. Были охарактеризованы достоинства и недостатки существующих и перспективных методов и подходов применительно к обсуждаемой задаче. В задаче очистки зараженных почв в значительной степени находят применение те же самые традиционные методы, к каковым были отнесены процессы термического обезвреживания, биохимического разложения, жидкостного экстракционного извлечения и захоронения. И в этом случае сверхкритический флюидный экстракционный (СКФЭ) процесс, пожалуй, самый перспективный на роль способного решить проблемы традиционных методов. Причем, аналогичным образом в качестве рабочих сред рассматриваются диоксид углерода и вода [146].

Учитывая, что экстракционные возможности диоксида углерода и воды, а также принципы организации СКФЭ цикла в достаточной степени освещены в предыдущих разделах учебника, остановим свое внимание лишь на природе и некоторых свойствах почв, технологических закономерностях обсуждаемого процесса и его экономике.

Неорганические материалы в почве представлены, как правило, песком, илом и глиной. К органическим составляющим почвы относятся гумические и негумические фракции. Гумус составляет 85-90 % органического вещества в почве и является важным критерием при оценке ее плодородности. Негумическая фракция представлена биоразлагаемыми компонентами.

Почва это сложная матрица и успех экстракционного процесса зависит от типа почвы. Почвы, которые содержат большее количество органических материалов, труднее очищаются, так как органические загрязнители проявляют более сильные взаимодействия с органическими составляющими почвы.

Глины, имеющие высокое содержание Al^{3+} и Fe^{3+} и сравнительно меньшие размеры частиц, обладают достаточно высокой адсорбционной способностью. Они адсорбируют органические кислоты, основания и высоко полярные неионной природы материалы, внося, тем самым, свой вклад в снижение эффективности экстракционного процесса. На адсорбционную способность почвы значимо влияет и ее pH.

Установлено, что высокие значения pH почвы ухудшают показатели экстракционного извлечения кислотных соединений. Еще одной важной характеристикой почвы является ее влажность.

Механизм ее воздействия на эффективность экстракционного процесса включает имеющие в этом случае место изменения степени сорбции почвой загрязнений и равновесного распределения загрязнений между твердой и сверхкритической флюидной фазами.

1.2. Анализ эксплуатационных затрат процессов утилизации промышленных водных стоков методом СКВО

Стоимостная предпочтительность установок для СКВО процесса во всем диапазоне изменения расхода сточной воды, может быть дополнена и тем фактом, что это преимущество по мере увеличения расхода становится более значимым. Эксплуатационные затраты, в отличие от стоимости установок, с увеличением расхода снижаются. При этом, с ростом расхода снижается и стоимостное преимущество СКВО процесса. Как следствие, с точки зрения эксплуатационных затрат процесс окисления максимально выгоден, когда он реализован при малых расходах сточной воды.

На рисунке 1.5 показано влияние величины исходной концентрации пиридина в водном стоке на стоимость установок и эксплуатационные расходы в процессах СКВО и КСКВО. Для обоих процессов стоимость переработки сточной воды как с точки зрения капитальных затрат, так и эксплуатационных издержек, с увеличением концентрации пиридина увеличивается. Причина подобной зависимости заключается в том, что увеличение исходной концентрации пиридина обуславливает соответствующий рост потребления окислителя и, как следствие, появляется потребность в увеличении реакционного объема (8, 9), поверхности теплообменника (6) и производительности компрессор (5).

При этом, мы вновь становимся свидетелями преимущественных показателей каталитического процесса, которые с ростом исходной концентрации пиридина становятся еще более значимыми. Присутствие катализатора способствует снижению расходов на оборудование, так как в этом случае, к примеру, как правило, снижается температура процесса, а это влечет за собой снижение поверхностей теплообменных аппаратов. Желаемый уровень конверсии (окисления) может быть, достигнут за более короткое время, как следствие, возможно снижение размеров реактора, а соответственно и его стоимости.

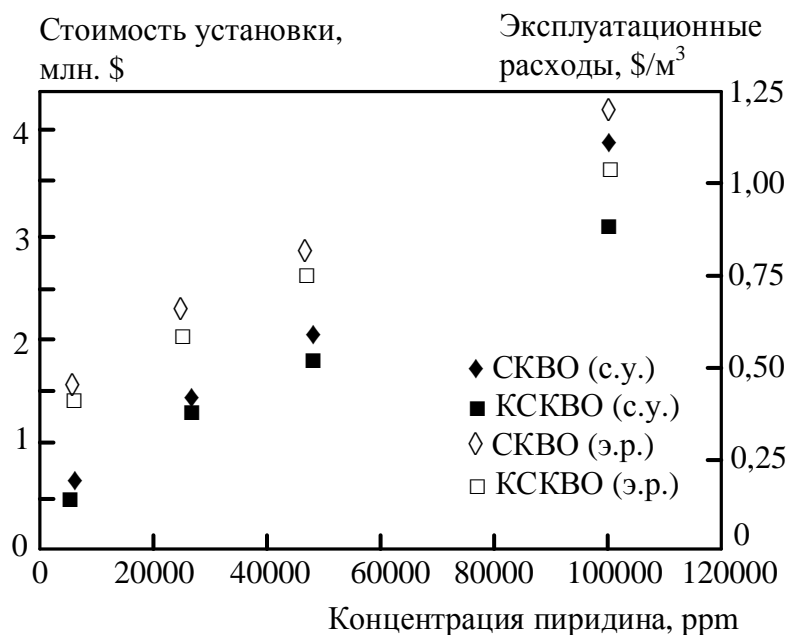


Рисунок 1.5 – Влияние величины исходной концентрации пиридина в сточной воде на стоимость оборудования и эксплуатационные расходы в процессах СКВО и КСКВО:

расход водного стока = $0,0379 \text{ м}^3/\text{мин}$; $P = 25 \text{ МПа}$ [83]

Анализ стоимости оборудования авторам работ [83, 84] показал, что наиболее дорогим его элементом является многоступенчатый оппозитный газовый компрессор (5). Снижение его мощности может существенно снизить стоимость осуществления СКВО и КСКВО процессов. Эта цель может быть достигнута, если в качестве окислителя использовать не воздух, а кислород или же осуществлять частичный рецикл газообразных продуктов реакции окисления. Основанием для последнего является 100 % избыток окислителя при осуществлении реакции.

В таблице 1.1 представлена количественная оценка влияния природы окислителя на стоимость осуществления СКВО и КСКВО процессов применительно к водному стоку, содержащему 100000 ppm пиридина и подаваемому с расходом $0,0644 \text{ м}^3/\text{мин}$.

Таблица 1.1

Стоимость осуществления СКВО и КСКВО процессов для случаев с различной природой используемого окислителя [83]

Процесс	СКВО				КСКВО		
Окислитель	H17-10 воздух	Modell ^a воздух	H17-10R воздух+ +рецикл	H17100 O ₂	P17-10 воздух	P17- 10R рецикл	P17100 O ₂
Капитальные затраты, \$ млн.	5,88	6,38	4,78	1,90	4,99	3,74	1,47
Эксплуатационные расходы, \$ / м ³	97,74	81,89	84,53	55,48	87,18	71,33	47,55

^a – стоимость скорректирована на основе индекса химического предприятия; табличные результаты по рециклу получены для степени рецикла, равного (0,65); в представленную стоимостную оценку стоимость получения кислорода не включена.

Сопоставление возможностей СКВО и КСКВО процессов с показателями альтернативных методов переработки водных стоков представлено в таблицах 1.2 и 1.3.

Таблица 1.2

Стоимость установок
в рамках различных методов переработки сточных вод [83]

Метод переработки	Стоимость установки, \$ млн.
КСКВО (окислитель – воздух)	1,65
Сжигание [35]	1,92
СКВО (окислитель – воздух)	2,01
Окисление влажным воздухом (окислитель – O ₂) [35]	2,35
Термическое окисление	6,35

Таблица 1.3

Эксплуатационные расходы в рамках различных методов переработки сточных вод [83]

Метод переработки	Эксплуатационные расходы, \$/ м ³
Сжигание (чистая жидкость с высокой тепловой ценностью) [35]	17,17-68,68
Сжигание (водный сток) [35]	68,68-309,08
Сжигание (водный сток с высокотоксичным соединением) [35]	512,49-1027,62
СКВО	47,55-121,52
КСКВО	23,78-105,67

Показатели таблицы 1.2 получены для сточной воды с исходной концентрацией органического загрязнения в 50000 ppm и, подаваемой с расходом, равным 0,0379 м³/мин (за исключением процессов термического окисления и сжигания). Стоимость установки для процесса сжигания соответствует возможности переработки 0,0757 м³/мин водных стоков с содержанием органических веществ в 70000 ppm. При близости значений стоимости установок по методам окисления влажным воздухом и СКВО, всё же необходимо отметить, что реакция окисления влажным воздухом в сопоставлении протекает медленнее и сток после ее осуществления, как правило, содержит недоокисленные соединения, такие как уксусная кислота, аммиак и некоторые другие. При этом СКВО и тем более КСКВО процессы могут обеспечить чистый сток, не требующий дополнительной переработки.

Как следует из таблицы 1.3, в части эксплуатационных затрат процессы СКВО и КСКВО являются однозначно предпочтительными. Этот результат подтверждается и результатами, представленными в работе [84], на основе которых авторы делают вывод о том, что при переработке более (10-20) тонн/день водных стоков, общая стоимость СКВО переработки оказывается меньшей стоимости топлива, необходимого для процесса инжекционного сжигания жидкости. Эксплуатационные расходы в случае использования метода окисления влажным воздухом составляют около 30 % от эксплуатационных затрат процесса инжекционного сжигания жидкости.

В 2006 году Южно-Корейская фирма «Samnam Petrochemical Co., Ltd.» ввела в действие промышленную установку (см. рис. 1.6) по СКВО-переработке 36 тонн в сутки водных стоков производства терефталевой кислоты, содержащих бензойную кислоту, р-толуиловый альдегид, толуиловую кислоту, 4-карбоксибензальдегид, 4-гидроксиметилбензойную кислоту, а также ацетаты кобальта и магния, использованные в процессе приготовления соответствующего катализатора.

В течение 10 минут происходит 99,9 % окисление органических соединений.

Одновременно с процессом окисления более 90 % кобальта и магния выделяются в виде их окислов и в форме частиц с диапазоном изменения размеров до 3 мм [178].



Рисунок 1.6 - Промышленная установка окисления водного стока производства терефталевой кислоты фирмы «Samnam Petrochemical Company, Ltd.», осуществляемого в СКФ условиях (СКВО) [178]

Однако, как и во многих иных направлениях сверхкритических флюидных технологий, в этом случае также имеются проблемы, пусть даже локального масштаба, которые, особенно на начальных этапах развития тормозили широкомасштабное внедрение этих процессов в промышленность.

Тем не менее, проблемы преодолеваются и в настоящем мы являемся свидетелями большого числа пилотных и промышленных реализаций СКВО и КСКВО процессов с достаточно широкой географией (США, Япония, Корея, Франция, Германия, Швейцария, Россия) [34-36]. В части проблем, прежде всего, имеется в виду техническая проблема, связанная с коррозией конструкционных материалов [35]. Но это препятствие преодолимо и пре-

одолено даже в рамках решения такой сложной задачи, как уничтожение отравляющих веществ и твердых топлив. В частности, реализация СКВО процесса обеспечила 99,99 % разрушение таких представителей отравляющих веществ нервно-паралитического и кожно-нарывного действий, как «GB», «VX» и «иприт». При этом, оптимальным конструкционным материалом для реализации СКВО процесса применительно к «GB» и «VX» явилась платина. В части технического исполнения реактор в вышеотмеченных работах был изготовлен из сплава «Hastelloy C276» с внутренним платиновым покрытием. Для СКВО иприта наилучшим материалом оказался титан. И в этом случае был использован реактор из сплава «Hastelloy C276», но уже с внутренним покрытием из титана [168]. В монографии [35] в качестве проблем, которые необходимо решить в будущем были отмечены: отравление катализатора загрязняющими водный сток соединениями и недостаточно интенсивный массообмен в реакторе.

1.3. Выводы по Главе 1, цель и задачи исследования

Из проведенного исследования следует, что использование процесса окисления загрязняющих водный сток компонентов, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях является одним из перспективных способов решения проблемы утилизации и переработки промышленных отходов. В результате осуществления процесса СКВО органические компоненты отхода, как правило, подвергаются эффективной деструкции, а ароматические углеводороды за относительно короткий промежуток времени могут быть окислены до диоксида углерода и воды, при этом неорганическая составляющая стока выпадает в осадок, из которого впоследствии можно выделить соответствующие его составу ценные компоненты.

При этом любое масштабирование результатов лабораторных исследований на промышленные объемы требует моделирования, предполагающего в обязательном порядке знание широкого спектра теплофизических свойств

веществ и термодинамических систем, участвующих в процессах. В наличии имеются лишь отдельные теплофизические свойства некоторых компонентов, исследуемого в диссертационной работе промышленного водного стока (этилбензол, фенол, толуол), которые представлены в литературе. А вот свойства систем в околокритической области состояния можно считать исследованными с предпочтительной вероятностью лишь для однокомпонентных или чистых веществ.

Исходя из вышеперечисленного, а также в рамках изучения современных проблем и методов утилизации промышленных водных стоков, была сформирована следующая цель настоящей диссертационной работы: экспериментальное исследование теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициенты теплопроводности) исходного водного стока и его компонентов, а также изучение технологических закономерностей в рамках нового способа процесса утилизации органических компонентов отхода, осуществляемого в водной среде в сверхкритических флюидных условиях..

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели, включают в себя:

1) Экспериментальное исследование изобарных теплоемкостей C_p и коэффициентов теплопроводности λ промышленного водного стока и некоторых его компонентов (ацетофенон, монопропиленгликоль) в широком диапазоне изменения параметров состояния.

2) Создание оригинальной экспериментальной установки с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях.

3) Экспериментальное исследование технологических закономерностей процесса утилизации молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СбКФ и СКФ условиях.

Дополнительно необходимо решить и следующие задачи:

4) Проведение модернизации двух экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффици-

ента теплопроводности λ жидкофазных сред.

5) Изучение влияния разнообразных параметров процесса (температура, избыток кислорода и концентрация водного стока) и установление кинетических закономерностей изучаемой реакции окисления.

6) Проведение моделирования и технико-экономического обоснования предлагаемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов, включая разработку программы для ЭВМ в целях прогнозирования и планирования изучаемого процесса на основании массивов данных.

Глава 2. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОКА

В данной главе изложены основные понятия критического состояния воды и её свойств, а также рассмотрены примеры утилизации катализаторов с применением суб- и сверхкритических технологий, исходя из несовершенных методов переработки исследуемого в данной диссертационной работе молибденсодержащего водного стока с экономической точки зрения для ПАО «Нижнекамскнефтехим», которое ежегодно теряет сырья на 2,3 млрд. рублей. Утилизируемое сырье при этом содержит в себе молибден, который применяется на данном производстве в виде каталитического комплекса и участвует при процессе эпоксидирования пропилена, рассмотренного также в данной главе. После реакции молибден оседает в промышленных водных стоках и подвергается сжиганию, вследствие чего каждый год теряется около 45000 килограмм. Применение эффективных методов утилизации и рекуперации ценных компонентов (стоимость молибдена достигает 1800 тыс. руб./т), сочетающих экологический эффект, экономическую выгоду и решение проблемы переработки органических соединений стока, подчеркивает высочайшую актуальность данного направления.

2.1. Природа критического состояния воды и её свойств

Вода — самый важный и распространенный природный растворитель, обладающий удивительными свойствами в качестве реакционного растворителя в сверхкритических условиях. Сверхкритическая вода (СКВ) — это жидкость, находящаяся выше критической точки ($T > 647,15 \text{ К}$, $P > 22,1 \text{ МПа}$) состояния сосуществования пара и жидкости. Такие свойства, как плотность и диэлектрическая проницаемость воды, можно постоянно регулировать между газообразными и жидкостными значениями, изменяя ее давление и температуру. Таким образом, полярность воды и, следовательно, ее

способность растворять различные твердые тела, жидкости и газы, которые в противном случае нерастворимы или малорастворимы, могут быть значительно улучшены путем преобразования обычной воды в СКВ. Процесс, известный как «сверхкритическое водное окисление» (СКВО), является экологически чистым [51, 52, 157]. Он не использует никаких других химических веществ, термический или фотолитический методы разложения загрязняющих веществ. Загрязняющие вещества, присутствующие в сточных водах, полностью разрушаются в процессе сверхкритического окисления, а продуктами являются двуокись углерода, вода и ограниченное количество минеральных кислот в зависимости от содержания галогенированных растворителей в сточных водах [189]. Однокомпонентная жидкость приблизительно определяется как сверхкритическая, когда ее температура и давление превышают ее критическую температуру и давление, соответственно, в то время как она недалеко от критического состояния. На рисунке 2.1 показана область (давления – (P), температура – (T)) фазового пространства, где жидкость сверхкритическая, — правый верхний квадрант (заштриховано). В P–T фазе есть две особенности: кривая давления пара, показывающая условия, при которых пар и жидкость сосуществуют, и критическая точка, в которой исчезает различие между паром и жидкостью. На рисунке изображена критическая изотерма равная $T = T_{кр}$ и критическая изобара $P = P_{кр}$. Если жидкость нагревают при постоянном давлении, превышающем критическое, она расширяется и переходит в парообразное состояние, не претерпевая фазового перехода [190]. Другими словами, жидкость становится критической, когда разница между сосуществующими жидкой и паровой фазами исчезает. В этот момент изотермическая сжимаемость однофазной жидкости становится бесконечной. В сверхкритической области возможно состояние жидкоподобной плотности, которая преобразуется в плотность, подобную пару, путем настройки давления или температуры без появления границы раздела. Чем дальше от критической точки, тем легче управлять плотностью, регулируя давление или температуру. В сверхкритической жидкости, может быть до-

стигнут ряд состояний промежуточной плотности, которые недоступны при докритических температурах и давлениях [108, 111].

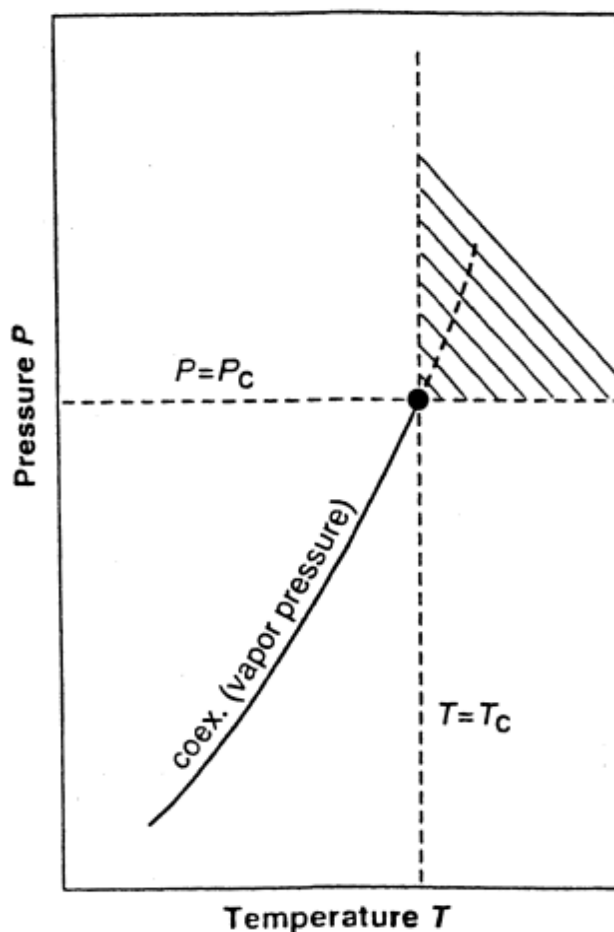


Рисунок 2.1 – РТ-фазовая диаграмма однокомпонентной жидкости с кривой давления пара и критической точкой

Сверхкритическая область достигается за счет повышения давления жидкости. В результате вместо термина «сверхкритическая жидкость» часто используется термин «сжатая жидкость». Однако сжатая жидкость может быть сверхкритической жидкостью, околокритической жидкостью, расширенной жидкостью или сильно сжатым газом в зависимости от температуры, давления и состава. По технологии сверхкритических флюидов доступно множество отличных обзорных статей и книг [82, 91, 109, 117].

Двумя сверхкритическими флюидами, привлечшими широкое внимание, являются углекислый газ и вода. Сверхкритический диоксид углерода

является предметом ряда исследований, в которых особое внимание уделяется его использованию в процессах экстракции [88]. Имеет умеренную критическую температуру (274,15 K). Он негорючий, нетоксичный и экологически чистый. Это может быть лекарством от бед, вызванных промышленными процессами, основанными на вредных промышленных растворителях, таких как ацетон, метанол или толуол [137]. Обычный углекислый газ достигает своей сверхкритической точки при умеренной температуре (274,15 K) и высоком давлении (7,38 МПа) и становится плотным, как жидкость, сохраняя при этом способность течь практически без вязкости или поверхностного натяжения. Более того, его можно получить из существующих промышленных процессов без дальнейшего усиления парникового эффекта [29, 57, 68, 102]. Он мгновенно испаряется после сброса давления, не оставляя следов. Это небольшая линейная молекула, которая может диффундировать быстрее, чем обычные объемные жидкие растворители, особенно в конденсированных фазах, таких как полимеры. Эти свойства делают его отличным растворителем для пищевой промышленности (например, кофе без кофеина).

Вода имеет необычно высокую (647,15 K) критическую температуру из-за своей полярности. В сверхкритических условиях вода может растворять такие газы, как O_2 и неполярные органические соединения. Это связано с возможностью изменения диэлектрической проницаемости от 5 до 25, что соответствует диэлектрическим свойствам полярных органических жидкостей при нормальных условиях. Высокая критическая температура и давление воды сильно отличаются от свойств обычной жидкости или пара при атмосферном давлении. Например, в этой области существенно меняются растворяющие свойства воды. В сверхкритических условиях органические вещества полностью растворимы в воде. Критическая точка наступает при температуре 647,15 K и плотности $0,3 \text{ г/см}^3$. Надкритическая область лежит выше 647,15 K. Измерение плотности при различных температурах показывает, что вблизи критической точки плотность изменяется очень быстро при относительно небольших изменениях температуры. Диэлектрическая проницае-

мость также зависит от температуры. Нормальная жидкая вода имеет диэлектрическую проницаемость (ϵ) 80, в основном в результате сильной водородной связи. Диэлектрическая проницаемость жидкости быстро уменьшается с повышением температуры, хотя плотность падает медленно [96, 125, 174]. Например, при 403,15 К (плотность 0,9 г/см³) диэлектрическая проницаемость (ϵ) составляет около 50, что близко к муравьиной кислоте. При 473,15 К (плотность 0,8 г/см³), диэлектрическая проницаемость 25, аналогична диэлектрической проницаемости этанола. В критической точке диэлектрическая проницаемость равна 5. Растворяющая способность воды для органических веществ зависит от диэлектрической проницаемости, хотя это не единственный параметр, определяющий растворимость. На рисунке 2.2 представлен типичный случай корреляции между растворимостью, диэлектрической проницаемостью и плотностью воды.

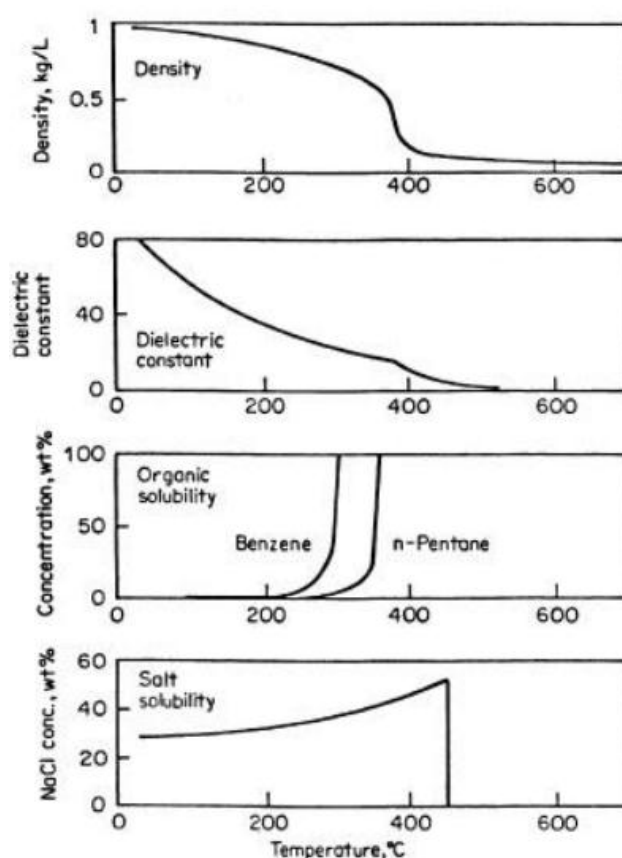


Рисунок 2.2 - Свойства воды при $P = 25,3$ МПа

Как видно из рисунка, при 25 °С (298,15 К) бензол мало растворим в воде (0,07 мас. %). При температуре (200 - 500) °С ((473,15 – 773,15) К) пол-

ностью смешивается с водой. Аналогичные характеристики растворимости проявляют и другие углеводороды. Поскольку растворимость органических соединений в воде увеличивается с повышением температуры (и, как следствие, уменьшение диэлектрической проницаемости), поведение неорганических солей отличается и даже обратно. Например, растворимость солей достигает максимума при (573,15 – 673,15) К. За пределами максимума, растворимость очень быстро падает с повышением температуры, например, растворимость NaCl составляет 40 % при 846,15 К и 100 % при 723,15 К. CaCl₂ имеет максимальную растворимость 70 % при докритических температурах, которая падает до 10 % при 773,15 К. Учитывая тот факт, что диэлектрическая проницаемость воды составляет всего около 2 при 763,15 К и 25,3 МПа, неудивительно, что неорганические вещества практически нерастворимы в СКВ.

Таким образом, СКВ практически не обладает растворяющей способностью для неорганических солей. Одновременно вода также теряет способность диссоциировать соли. Например, константа диссоциации NaCl при температуре (673,15 – 773,15) К и плотности 0,35 г/см³ порядка 1 (0 – 4). Таким образом, сильные электролиты становятся слабыми электролитами в СКВ.

2.2. Утилизация катализаторов с применением суб- и сверхкритических технологий

Отработанные катализаторы с крайне низким содержанием активного металла часто не утилизируются, в отличие от рассмотренного в настоящей диссертационной работе молибдена, содержащегося в исследуемом промышленном молибденсодержащем водном стоке. Однако, в большинстве случаев катализаторы, не подлежащие регенерации, и, перешедшие в статус каталитического отхода, имеют достаточно высокое содержание активного металла и, соответственно, существует экономически обоснованная потребность в их

утилизации с целью выделения этого, как правило, дорогостоящего химического элемента. Традиционные методы утилизации и, прежде всего, жидкостная экстракция отличаются высокой энергозатратностью и необходимостью решать проблемы, связанные с использованием токсичных растворителей. Мало- или вовсе нетоксичные СБКФ и СКФ среды в том или ином качестве (реагент, реакционная среда, экстрагент, антирастворитель) в процессах с предпосылками к энергосбережению и в этом случае рассматриваются как перспективная альтернатива.

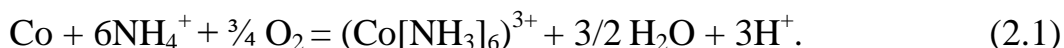
В частности, в монографии [35] в результате сопоставительного анализа эффективностей процессов выщелачивания кобальта из отработанного кобальтмолибденового (4 % - Со; 17 % - Мо) катализатора гидроочистки (с по-верхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$) было установлено, что использование в качестве «растворителя» водно-аммиачного раствора, находящегося именно в сверхкритическом флюидном состоянии, является наиболее результативным и экономически выгодным. Некоторая условность понятия «растворитель» в этом случае заключается в том, что в процессе выщелачивания эта среда одновременно выполняет функции и реакционной среды, реагента и экстрагента.

Выщелачивание представляет собой процесс извлечения одного или нескольких компонентов из твердофазного сырья (руда, концентрат, отход производства) с использованием водного раствора щелочи, кислоты или иного реагента. При этом, выщелачивание сопровождается химической реакцией, в результате которой извлекаемый компонент переходит из формы, нерастворимой в воде в растворимую. По завершении процесса выщелачивания фаза растворителя (жидкая в традиционном исполнении) тем или иным способом отделяется от твердой фазы.

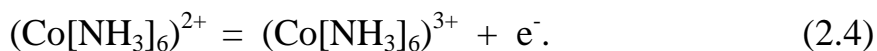
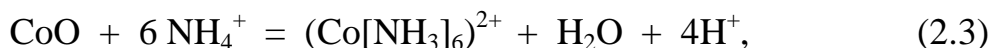
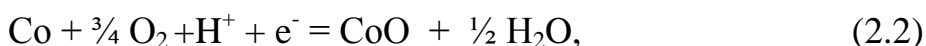
Процесс выщелачивания относится к сравнительно медленным процессам. Поэтому, предпринимаются многочисленные попытки к его интенсификации посредством: измельчения твердой фазы, осуществления процесса при

повышенных давлениях, наложения электрических полей, термического и ультразвукового воздействия, а также с помощью вибраций, пульсаций и др.

В водно-аммиачном растворе на основе иона кобальта легко формируется октаэдрический гексаминкобальтовый ион - $(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+}$, реализуя тем самым вышеотмеченную траекторию перевода целевой компоненты из нерастворимого в воде состояния в растворимое:



Механизм этой реакции при условиях, близких к атмосферным, таков: в начальный момент в результате адсорбции кислорода каталитической поверхностью в месте нахождения кобальта формируется промежуточное соединение CoO (2.2), которое в дальнейшем реагирует с ионами аммиака (2.3). И, наконец, аминкобальтовый ион $(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{2+}$ окисляется до гексаминкобальтового иона - $(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+}$ (2.4) :



Отмечается, что имеет место сочетание с одной стороны быстроты и необратимости обсуждаемой поверхностной реакции (энергия активации равна 12,54 ккал/моль), а с другой существования такого лимитирующего фактора, как уровень массопереноса кислорода к границе раздела фаз «жидкость-твердое». Как следствие, делается вывод о том, что реакция является диффузионно-управляемой.

Учитывая, что реакционной среде, находящейся в сверхкритическом флюидном состоянии, свойственна значительно более высокая диффузионность, нежели та, что имеет место в случае жидкофазных сред, в диссертации [30] автором сделано логичное предположение о предпочтительности осуществления процесса выщелачивания кобальта в водно-аммиачном растворе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии.

В этом случае предпосылки к тому, что кинетика процесса в значительной степени станет определяться скоростью химической реакции, допол-

няются и таким сопутствующим фактором, как возможное увеличение растворимости кислорода в реакционной среде. Как следствие этих двух основных причин, переход кобальта из нерастворимого в воде состояния в растворимое и его непосредственное растворение в водно-аммиачном растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии, должны быть более быстрыми, нежели это имеет место в жидкофазной среде. В итоге, можно утверждать и о том, что существуют предпосылки к сокращению длительности процесса, увеличению степени извлечения и снижению расхода растворителя.

На рисунке 2.3 приведена диаграмма фазового равновесия для водно-аммиачного раствора, включающая области суб- и сверхкритического флюидного состояний.

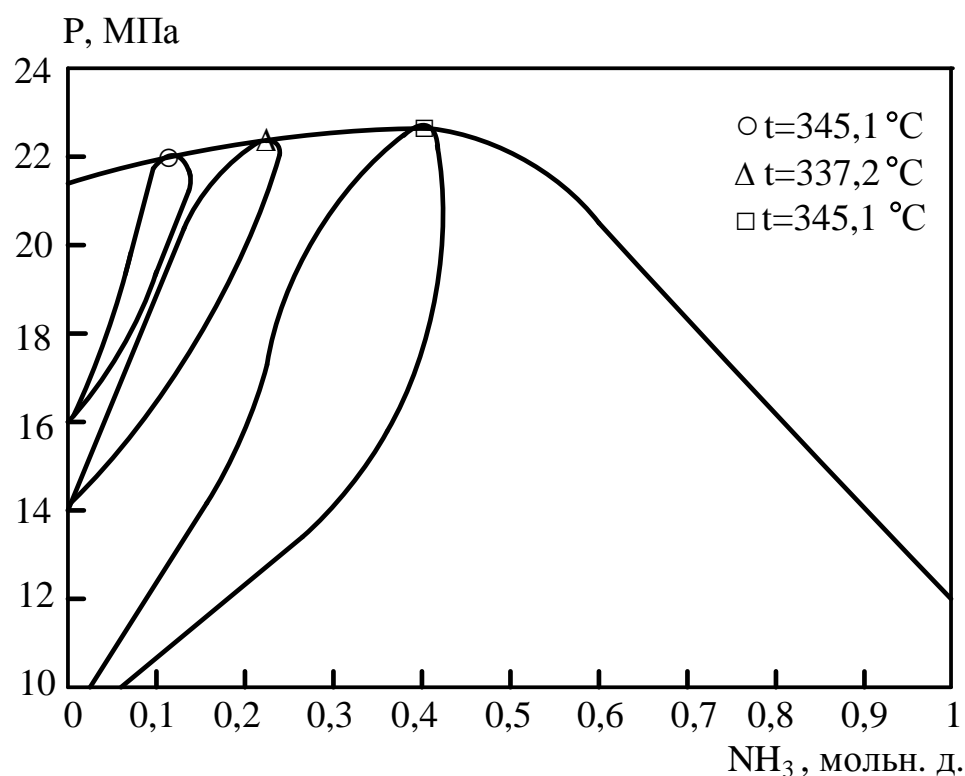


Рисунок 2.3 - Диаграмма фазового равновесия водно-аммиачного раствора

Эффективность процесса выщелачивания кобальта из отработанного катализатора гидроочистки [151] оценена с использованием показателя:

$$e = 1 - (\Delta C_o / C_o), \quad (2.5)$$

где, C_o – содержание кобальта в невыщелаченном катализаторе, % масс.; ΔC_o – содержание кобальта в выщелаченном катализаторе, % масс.

Условия реализации процесса выщелачивания и результаты оценки его эффективности приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Условия реализации процесса выщелачивания кобальта из отработанного катализатора гидроочистки [35]

Условия*	Состав растворителя, % NH_3 , мол.	t, °C	P, МПа	τ , мин.
1	5	21	1,38	19
2	5	21	22,41	20
3	5	210	24,13	17
4	5	273	22,75	20
1	10	21	1,24	15
2	10	22	22,41	15
3	10	200	24,13	20
4	10	361	34,10	17
1	15	23	1,03	17
2	15	20	22,41	18
3	15	192	25,86	23
4	15	364	24,59	20
1	20	21	1,38	12
2	20	21	23,44	13
3	20	195	24,82	14
4	20	370	22,93	14
1	25	23	1,03	11
2	25	26	24,13	11
3	25	192	24,82	9
4	25	360	24,24	9
1	30	24	0,69	10
2	30	23	25,51	12
3	30	188	24,13	10
4	30	344	24,18	10

*где, условиям отвечают: (1) – $P \ll P_{кр}$, $T \ll T_{кр}$; (2) – $P > P_{кр}$, $T \ll T_{кр}$; (3) – $P > P_{кр}$, $T < T_{кр}$; (4) – $P > P_{кр}$, $T > T_{кр}$

Эффективность процесса выщелачивания кобальта
из отработанного катализатора гидроочистки (е, %) [35]

Состав растворителя, % NH_3 , мольн.	$P \ll P_{\text{кр}},$ $T \ll T_{\text{кр}}$	$P > P_{\text{кр}},$ $T \ll T_{\text{кр}}$	$P > P_{\text{кр}},$ $T < T_{\text{кр}}$	$P > P_{\text{кр}},$ $T > T_{\text{кр}}$
5	0	0	0	0
10	26,7	25,6	5,6	29,3
15	31,6	39,1	24,1	35,0
20	36,1	39,5	35,0	44,3
25	32,3	40,2	35,0	50,0
30	48,9	45,3	39,1	51,1

Процесс выщелачивания, реализованный в СКФ условиях, превосходит по эффективности процессы, осуществленные в условиях (3), (1) и (2) в среднем на 14,2 %, 6,8 % и 4 %, соответственно. Автор исследования [35] констатируют факт снижения необходимого количества растворителя при осуществлении процесса выщелачивания в СКФ-условиях. Принципы, основанные на формировании металлоорганических комплексов, растворимых в сверхкритических флюидных средах, использованы в работах [104, 142, 163, 164] для решения проблемы утилизации родийплатинового и палладиевого катализаторов. В первом случае [104] механизм утилизации, так называемого «автомобильного» катализатора (Toyota Central R&D Labs., Inc., Japan), содержащего родий и платину, включает формирование металлоорганических комплексов на основе комплексообразующего хелатирующего лиганда марки «Cyapex 302» [бис(2,2,4-триметилпентил) монотиофосфиновая кислота] и реализацию СК- CO_2 -экстракционного процесса. На рисунках 2.4 - 2.6 представлены результаты исследования влияния режимных параметров осуществления экстракционного процесса на его эффективность. Оценка последней проведена таким же образом, как это было сделано в работе [142], а именно, с использованием соотношения (2.5), и восприятием «Со» как концентрации соответствующего металла в необработанном катализаторе, а « $\Delta\text{Со}$ » как концентрации того же металла, но после осуществления экстракционного процесса. Исследования проведены для образцов катализатора мас-

сой 0,5 грамма и с использованием двух значений расхода диоксида углерода: 2 мл/мин и 4 мл/мин соответственно.

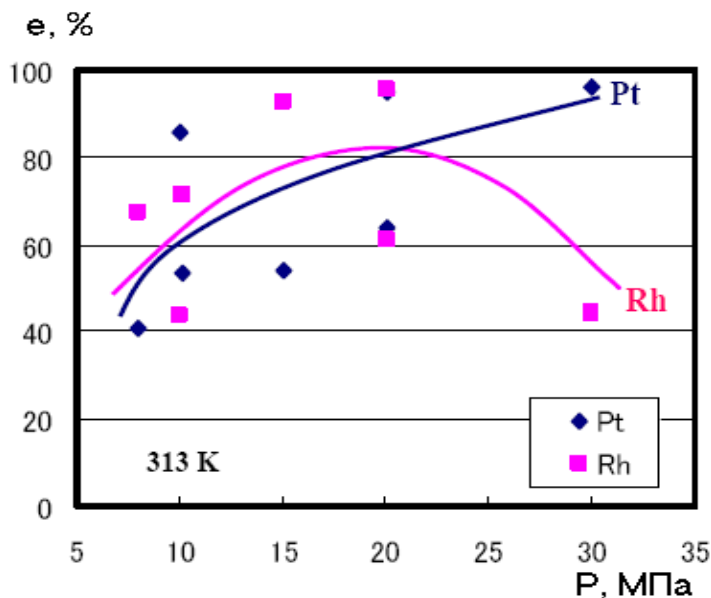


Рисунок 2.4 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения родия и платины из «автомобильного» катализатора от давления при T = 313,15 K и длительности экстракционного процесса $\tau = 10$ мин [35]

По результатам проведенного исследования можно сделать однозначный вывод: родий и платина могут быть успешно выделены и, в частности, результат близкий к 100 % может быть достигнут в течение 10 минут в рамках СК-СО₂-экстракционного процесса, реализованного при T = 333,15 K и P=20 МПа (см. рис. 2.5).

Тот же подход использован и в других методах для решения задачи утилизации отработанного палладиевого катализатора. В этом случае в отличие от предыдущего [35] проведен сопоставительный анализ эффективности процесса выделения для трех различных комплексообразующих лигандов и, в частности, ацетилаcetона (АА), три-н-бутилфосфат/азотнокислотного комплекса (ТБФ/ННО₃/Н₂О) и [бис(2,2,4-триметилпентил) монотиофосфиновой кислоты] («Суанех 302»). Результаты исследования приведены на рисунках 2.6-2.8. Оценка «e» (%) проведена по соотношению (2.5).

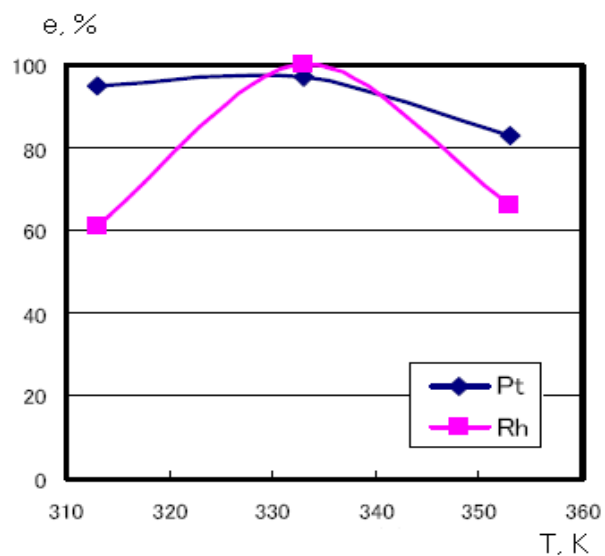


Рисунок 2.5 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения родия и платины из «автомобильного» катализатора от температуры при $P = 20$ МПа и $\tau = 10$ мин [35]

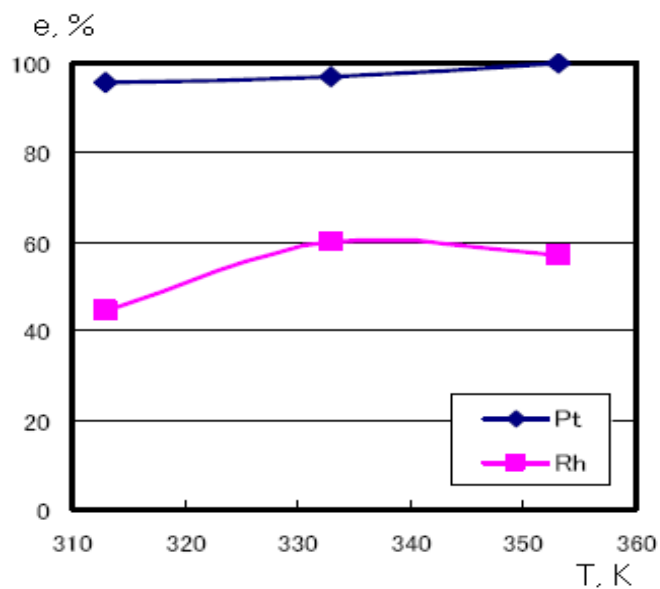


Рисунок 2.6 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения родия и платины из «автомобильного» катализатора от температуры при $P = 30$ МПа и $\tau = 10$ мин [35]

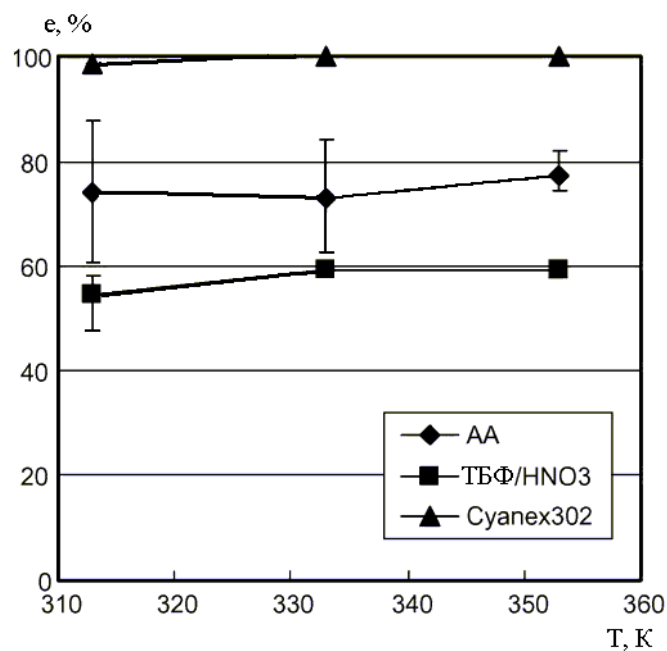


Рисунок 2.7 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения палладия из отработанного катализатора от температуры при $P = 15$ МПа, $\tau = 90$ мин. для трех различных хелатирующих лигандов

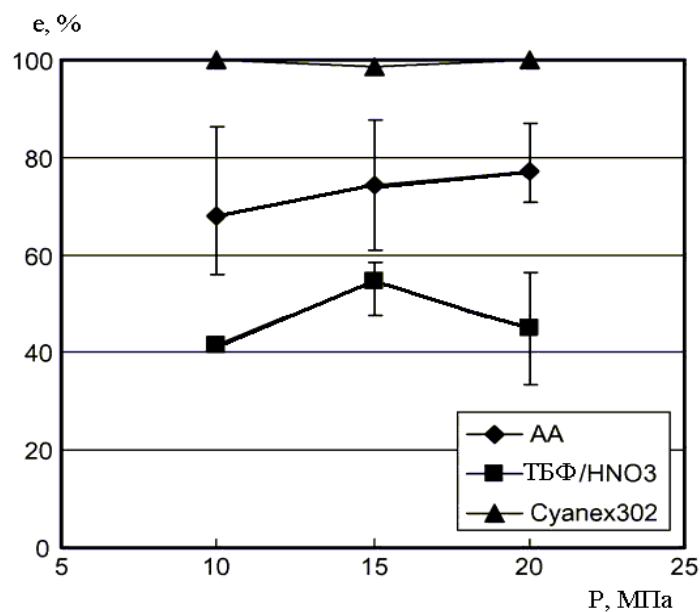


Рисунок 2.8 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения палладия из отработанного катализатора от давления при $T = 313,15$ К, $\tau = 90$ мин. для трех различных хелатирующих лигандов

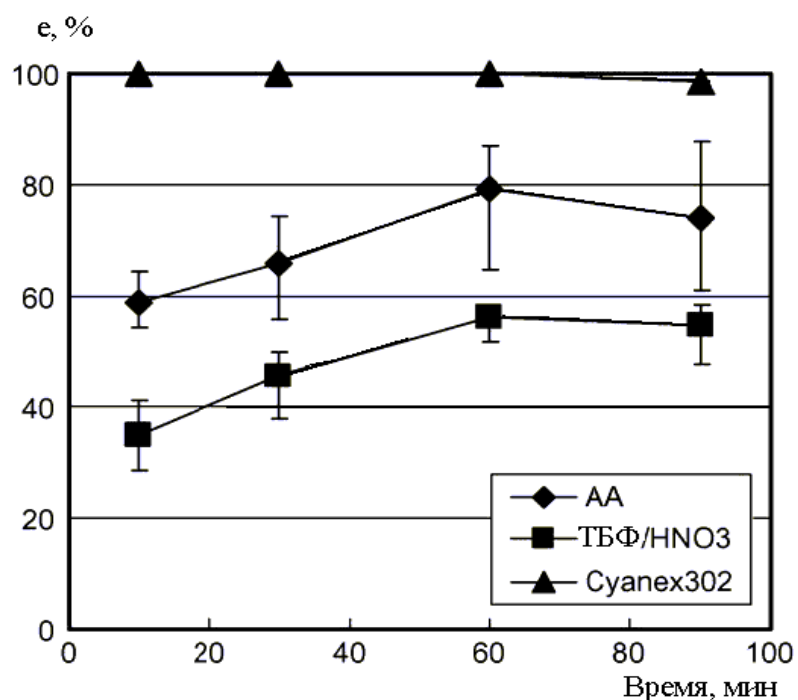


Рисунок 2.9 - Зависимость эффективности СК-СО₂-экстракционного процесса извлечения палладия из отработанного катализатора от длительности процесса при $T = 313,15 \text{ K}$, $P = 15 \text{ МПа}$. для трех различных хелатирующих лигандов

По результатам этих исследований можно сделать аналогичный вывод о возможности успешного выделения палладия из утилизируемого катализатора. Результат близкий к 100 % достигается в течение 10 минут в рамках СК-СО₂-экстракционного процесса, реализованного в диапазоне температур $T = (313,15 - 353,15) \text{ K}$ и интервале давлений $P = (8 - 20) \text{ МПа}$ с использованием комплексообразующего лиганда «Cyanex 302».

Таким образом, в рамках решения проблемы утилизации промышленных водных отходов, в пункте моделирования предлагаемого метода, заданного в диссертационной работе, следует также рассмотреть и возможность реализации комплексной технологии переработки молибденсодержащего промышленного стока для извлечения не только молибдена, но и ценных органических соединений, содержащихся в обсуждаемом отходе.

2.3. Процесс образования молибденсодержащего стока: эпексидирование олефинов гидропероксидами

Металлургическая и иная связанная с металлом промышленность производят большое количество маслосодержащих металлических (стружка, пудра и т.д.) отходов. В качестве основных компонентов в составе этих отходов присутствуют металлические частицы, абразивы, масло и вода. Консистенция и состав отходов значительно варьируется в зависимости от характера процесса, в котором эти отходы формируются. К примеру, в Германии по оценкам 2022 года, ежегодно производится более 150 тыс. тонн маслосодержащего металлического шлама [136]. В конце 90-х годов прошлого столетия Фирма «Мессер» с использованием, в том числе, оборудования фирмы «Уде» (UHDE) разработала и внедрила экономически эффективный проект восстановления масла и металла в коммерческих масштабах. Этот процесс позволяет не только исключить существовавшие ранее проблемы и затраты, связанные с размещением этих отходов, но даже гарантирует возможность повторного использования компонентов шлама и, в том числе в виде высококачественного масла для широкого применения промышленными компаниями. До вышеотмеченного инновационного решения основными путями утилизации маслосодержащих металлических отходов являлись: размещение на отдельных территориях для специальных отходов, сжигание и, наконец, использование в качестве добавок к цементу или же в металлургии. Однако, в середине девяностых годов прошлого века рост стоимости вышеотмеченных процедур и неуверенность в их долгосрочной перспективе побудили специалистов к поиску экономически выгодных подходов к утилизации/регенерации этих отходов [1].

Исследуемой в настоящей диссертационной работе молибденсодержащий промышленный водный сток является отходом, получаем на производстве ПАО «Нишкемскнефтихим» процесса эпексидирования олефинов гидропероксидами. Данный процес является реакций совместного получения

окси пропилена и стирола. Пропиленоксид - это сырье, которое часто применяется при производстве гидравлических жидкостей, растворителей, теплоносителей, смазочных материалов. Стирол же является основным сырьем при производстве полистиролов и стирольных каучуков [38, 45]. До 70-х годов двадцатого столетия единственным индустриальным способом получения окиси пропилена представлялось омыление известью пропиленхлоргидрина. Несовершенства свойственные процессу, порекомендованного компании «УСУ», применяется способ эпексидирования пропилена (и прочих олефинов) гидроперекисями углеводородов [44].

В основе данного процесса лежат последующие химические реакции:

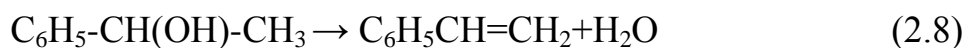
1. Реакция окисления этилбензола кислородом (содержащемся в воздухе) до гидроперекиси:



2. Далее реакция гидроперекиси с пропиленом:



3. Реакция дегидратации МФК:



На 1-м и 2-м периодах процесса образуется определенное число второстепенного продукта – АЦФ, следовательно, в совместной схеме реализации процесса на производстве необходим источник гидрирования, который способствует реализации получения качественного стирола. Данный метод применяется на производстве ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»).

Каталитическое эпексидирование осуществляется с использованием гомогенных молибденсодержащих катализаторов, растворимых в реакционной среде, при этом синтез каталитической системы происходит в результате взаимодействия молибдена с гидропероксидом этилбензола в этанольной среде [32]. В ходе эпексидирования происходит деструкция каталитического комплекса, и соединения молибдена удаляются вместе с реакционной массой, далее, после завершения процесса, реакционную смесь разделяют на легколе-

тучую и высококипящую фракции, причем основная часть молибдена концентрируется в тяжелой фракции. Для очистки высококипящей фракции применяют щелочную промывку циркулирующим раствором NaOH, что позволяет нейтрализовать кислотные компоненты, но при этом теряются продукты окисления и отработанные молибденсодержащие соединения.

Полученный отход, тот самый молибденсодержащий промышленный водный сток, исследуемый в данной диссертационной работе, подвергается сжиганию - термическому обезвреживанию. Вследствие сжигания водного стока бесповоротно утилизируются еще и, дорогие и ценные продукты, поиск и исследование свежих путей утилизации молибденсодержащего промышленного водного стока представляется необходимой научно-технической задачей.

2.4. Выводы по Главе 2

Преимуществом применения в качестве одного из перспективных способов решения вышеуказанных проблем является использование процесса окисления загрязняющих водный сток компонентов, осуществляемого с использованием СКВ. Это обуславливается тем, что СКВ практически не обладает растворяющей способностью для неорганических солей. Одновременно вода также теряет способность диссоциировать соли, что позволяет извлекать, непрореагировавший неорганический осадок. При этом, исходя из литературы, отработанные катализаторы с крайне низким содержанием активного металла часто не утилизируются, в отличие от рассмотренного в настоящей диссертационной работе молибдена, содержащегося в исследуемом промышленном молибденсодержащем водном стоке. Проведенный анализ показал, что в пункте моделирования предлагаемого метода, заданного в диссертационной работе, следует также рассмотреть возможность реализации комплексной технологии переработки молибденсодержащего промышленного стока для извлечения не только молибдена, но и ценных органических со-

единений, содержащихся в обсуждаемом отходе, с применением сверхкритического диоксида углерода для повышения экономической эффективности при внедрении на промышленные объемы. Дополнительно был исследован процесс эпексидирования олефинов с использованием молибденового катализатора, реализованный на производстве ПАО «Нижекамскнефтехим», отходом которого и являются исследуемые образцы стока.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе настоящей диссертационной работе приведено методологическая основа экспериментов с обоснованием выбранных подходов, детальное описание экспериментальных установок с указанием контрольных параметров, методов анализа полученных данных (инструментальные и расчетные способы) и их апробация.

3.1. Метод и установка для исследования изобарной теплоемкости

3.1.1. Используемый метод измерений

Усовершенствованная экспериментальная установка, разработанная для диссертационного исследования, реализует методику относительных измерений изобарной теплоемкости на основе метода адиабатического динамического сканирующего калориметра в монотонном режиме. На рисунке 3.1 представлена тепловая схема, используемого метода динамического сканирующего калориметра в настоящей диссертационной работе.

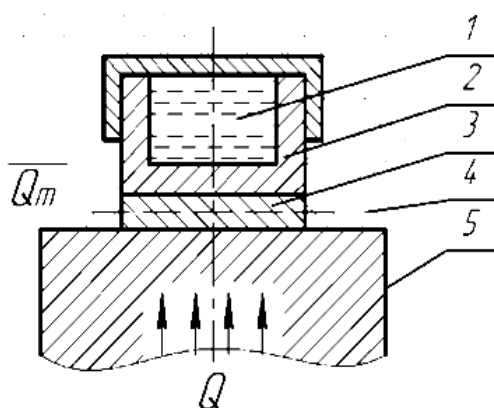


Рисунок 3.1 – Схема тепловых потоков, используемого метода: 1 – образец; 2 – ячейка; 3 – тепломер; 4 – теплоизолированная оболочка; 5 – основание

Приведенный на рисунке 3.1 тепловой поток Q_m , проходящий по центру сечения тепломера (3), расходуется на нагрев исследуемого образца (1), включая и измерительную ячейку (2), при этом Q_m складывается из суммы тепловых потоков $Q_{об}$ и $Q_{яч}$, равных тепловым потокам, которые далее затрачиваются на обогрев образца и измерительной ячейки [2, 22-24], который выражается по формуле:

$$\overline{Q_{об}} = C \times m_{об} \times b, \quad (3.1)$$

где C – удельная теплоёмкость образца, Дж/(кг·К); $m_{об}$ – масса образца в измерительной ячейке, кг; b – скорость нагрева ячейки, К/с.

Тепловой поток, идущий на нагрев измерительной ячейки, выражается следующим образом:

$$\overline{Q_{яч}} = C_{яч} \times b, \quad (3.2)$$

где $C_{яч}$ – полная теплоёмкость ячейки, Дж/(кг·К).

Тепловой поток Q_m рассчитывается как произведение температурного градиента на тепломере на его теплопроводность. При этом теплопроводность тепломера, определяемая в ходе калибровочных экспериментов, является функцией исключительно от температуры:

$$\overline{Q_m} = k_T \times \Delta_T. \quad (3.3)$$

Преобразовав выражение (3.3), подставив в него сумму $Q_{об}$ и $Q_{яч}$, и заменив их на выражения (3.1) и (3.2), получаем значение относительно нахождения теплоемкости исследуемого образца:

$$C = \frac{1}{m_{об}} \times \left(\frac{k_T \times \Delta_T}{b} - C_{яч} \right), \quad (3.4)$$

Ввиду того, что в месте установления измерительной ячейки, а именно в верхней части тепломера, нагрев осуществляется медленнее чем в нижней части, которая граничит с основанием, то отношение Δ_T/b , представленное в выражении (3.4) можно заменить, используя время «запаздывание» - τ ,

другими словами – разницей времени достижения одинаковой температуры в верхней и нижней частях поверхности тепломера:

$$\tau = \frac{\Delta_T}{b}. \quad (3.5)$$

Таким образом, комбинируя уравнения (3.4) и (3.5), выводится конечная формула для определения удельной теплоёмкости в рамках абсолютного метода динамического сканирующего калориметрирования:

$$C = \frac{k_T}{m_{об}} \cdot (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3.6)$$

где τ_T – временная задержка, регистрируемая при исследованиях с анализируемым образцом (с); τ_T^0 – временная задержка, фиксируемая при контрольных измерениях с пустой ячейкой (с).

Учитывая, что применяемый относительный метод всегда предполагает предварительную калибровку на эталонных образцах с известными значениями удельной теплоемкости (что исключает необходимость прямого измерения теплопроводности измерительного элемента), то выразив уравнение (3.6) относительно тепловой проводимости, и ранее определив в проведения экспериментальных калибровочных исследований с эталонным образцом его временную задержку, получим:

$$C = C_{эт} \cdot \frac{m_{эт}}{m_{об}} \cdot \frac{(\tau_T - \tau_T^0)}{(\tau_T^{эт} - \tau_T^0)}. \quad (3.7)$$

В настоящей диссертационной работе было использовано уравнение (3.7), исходя из того, что был использован экспериментальный стенд, реализующей относительный вариант метода.

3.1.2. Экспериментальная установка по измерению изобарной теплоемкости

Экспериментальные исследования изобарной теплоёмкости ключевых компонентов и молибденсодержащего водного стока выполнены на усовершенствованном экспериментальном комплексе. Установка обеспечивает определение удельной теплоёмкости гетерогенных систем (включая жидкие, газообразные и твёрдые фазы) в температурном диапазоне (173,15 - 673,15) К при давлениях до 60 МПа.

Схема усовершенствованной экспериментальной установки представлена на рисунке 3.2., которая включает в себя: 1 - Измерительная камера; Измерительная система ИТ-с-400; 3 - грузопоршневой манометр; 4 - сильфонный разделительный модуль; 5 - вакуумная насосная установка; 6 - жидкостный циркуляционный насос; 7 - тензорезистивный преобразователь давления; 8 - блок аналого-цифрового преобразования сигналов; 9 – персональный компьютер.

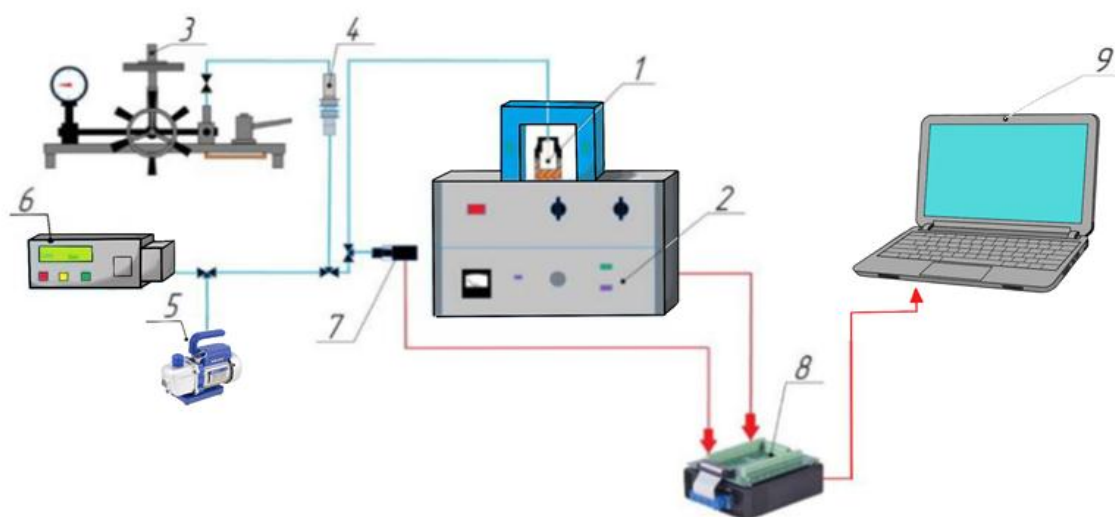


Рисунок 3.2 – Усовершенствованный экспериментальный комплекс для определения изобарной теплоемкости

На рисунке 3.3 представлена структурная схема усовершенствованного экспериментального комплекса для определения изобарной теплоемкости.

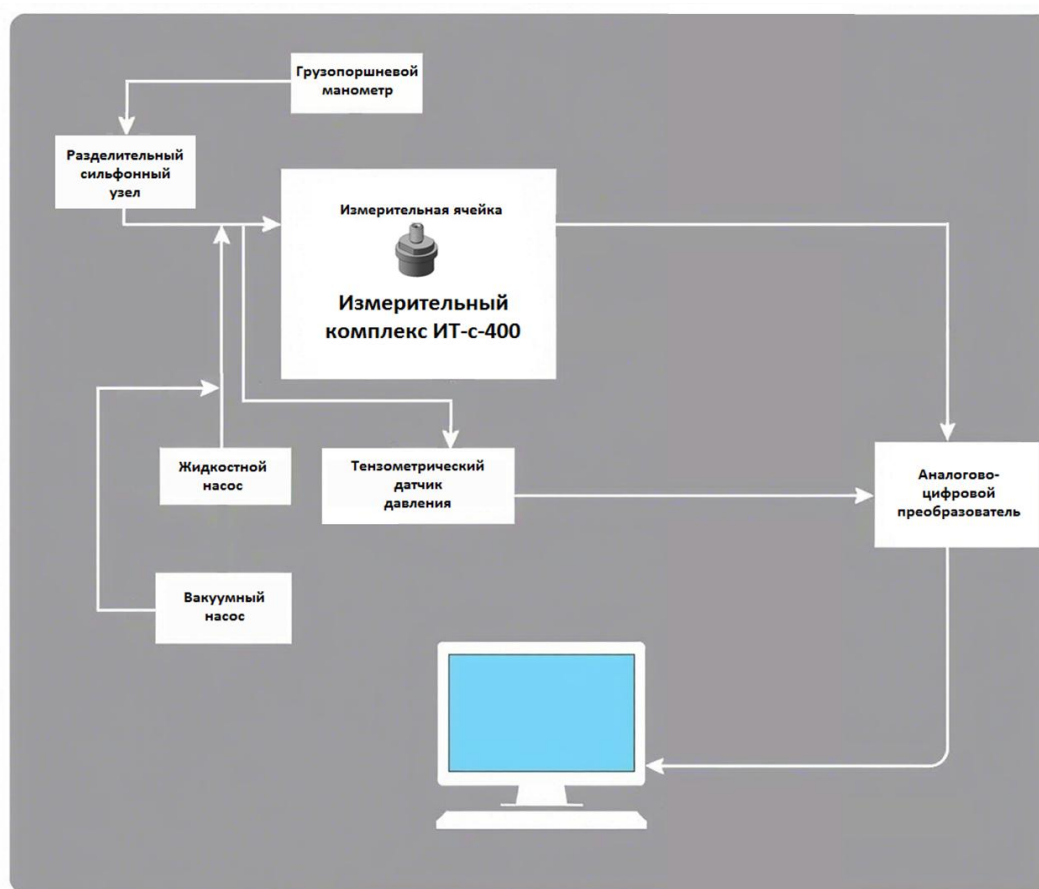


Рисунок 3.3 – Структурная схема усовершенствованного экспериментального комплекса для определения изобарной теплоемкости

В данной установке используется заводское оборудование – измеритель теплоёмкости ИТ-с-400 (см. рис. 3.4). В соответствии с методологией, изобарная теплоемкость может быть определена из следующего базового уравнения [184, 185]:

$$C_p(P, T) = C_p''(P_0, T) \times \frac{m''}{m} \times \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0}, \quad (3.8)$$

Как следует из представленного уравнения (3.8), определение изобарной теплоёмкости исследуемого образца требует наличия достоверных температурных зависимостей теплоёмкости эталонного образца при постоянном давлении P_0 (как правило, атмосферном), при этом область применения уравнения охватывает диапазон давлений до 30 МПа и температур (298,15 –

473,15) К. В настоящем исследовании был реализован относительный метод калориметрии с использованием изохорной ячейки [119, 120] при скорости нагрева 10 К/мин, где расширенная неопределённость измерений ($P = 95\%$, $k = 2$) составила: $\pm 2,4\%$ для теплоёмкости (с учётом погрешности калибровки), $\pm 0,05\%$ для давления и ± 15 мК для температуры.

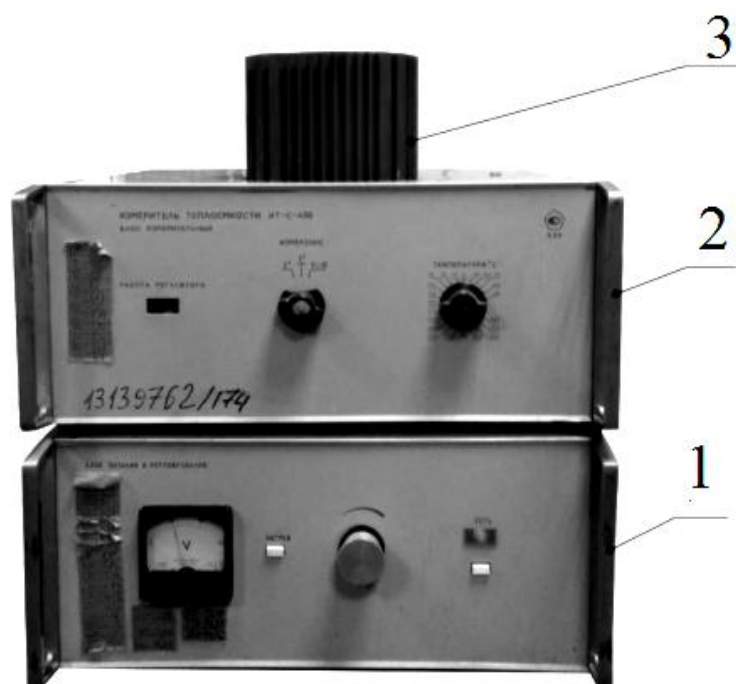


Рисунок 3.4 – Внешний ИТ-с-400, основные компоненты которого включают:

1 – модуль электропитания и регулировки; 2 – измерительно-регистрирующий сбор данных; 3 – калориметрическая ячейка с рабочей полостью

Калориметр является источником первичной информации (см. рис. 3.5). Использованный в ИТ-с-400 калориметр состоит из двух частей – адиабатической оболочки (2) и части калориметрической системы (1). Верхняя часть адиабатической оболочки спроектирована подъёмной. Это реализовано для возможности доступа к ячейке (3). Тепловой поток, который создается в процессе исследований по измерению, генерируется нихромовыми нагревателями, в свою очередь которые, намотаны на нагревательный блок (4), а уже через основание ячейки (5) он подводится и к тепломеру (6). В модернизированной установке, использованной в настоящее время диссертационной работе,

стандартная измерительная ячейка была заменена на измерительную ячейку герметичной крышкой (см. рис. 3.6). Материал изготовления данной измерительной ячейки: сплав титана ВТ-6. Внутренний объём измерительной ячейки: $1,452 \text{ см}^3$. Конструкция измерительной ячейки предусматривает возможность интеграции в систему генерации и стабилизации давления.

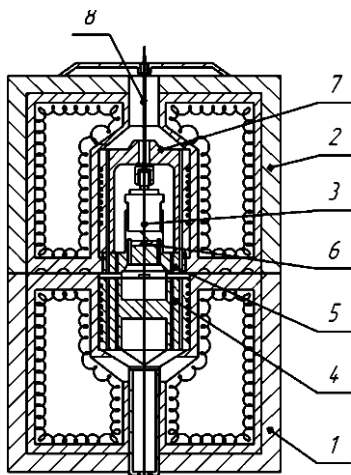


Рисунок 3.5 Структурная схема калориметра ИТ-с-400: 1 – нижний корпусной модуль; 2 – верхний корпусной элемент; 3 – измерительная камера; 4 – термический блок нагрева; 5 – базовое основание; 6 – тепловой измерительный преобразователь; 7 – периферийный нагревательный модуль; 8 – соединительный канал

Процесс генерации и контроля давления в калориметрической установке для определения изобарной теплоемкости реализован по следующей схеме: после загрузки исследуемого образца в измерительную камеру посредством жидкостного насоса, создание и поддержание заданного давления осуществляется с использованием грузопоршневого манометрического устройства через сильфонный разделительный модуль, обеспечивающий изоляцию рабочего образца от гидравлической жидкости прецизионного манометра.

При этом самое большое отклонение выставления необходимого давления составляет порядка $0,03 \text{ МПа}$.

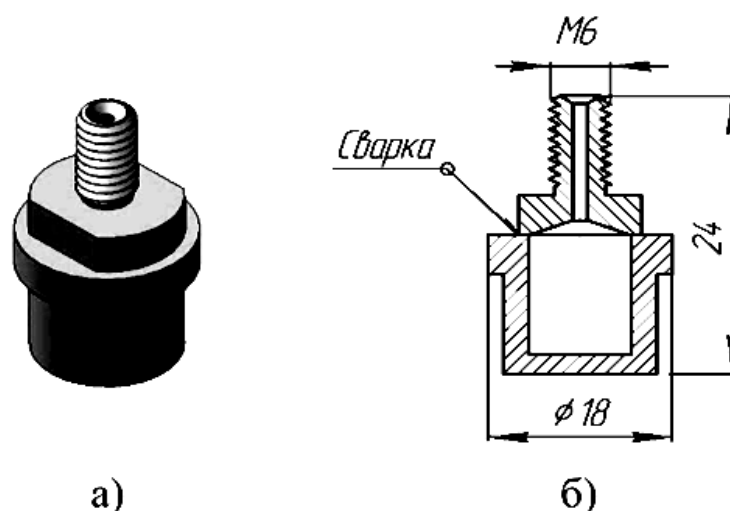


Рисунок 3.6 - Ячейка для проведения исследований по измерению изобарной теплоёмкости: а) – 3-D модель ячейки; б) - вид спереди ячейки (в разрезе)

Температурные измерения на верхней и нижней поверхностях теплового датчика калориметра осуществляются с использованием термопар типа хромель-алюмель, холодные спаи которых стабилизируются в термостатированной смеси воды и льда, при этом получаемый термоэлектрический сигнал оцифровывается аналогово-цифровым преобразователем с частотой дискретизации 4,9 Гц и передается в систему сбора данных на базе ноутбука. В ходе модернизации калориметрической установки для определения изобарной теплоемкости была реализована система повышенной дискретности измерений, что позволило регистрировать слабовыраженные тепловые эффекты, ранее недоступные для фиксации при использовании аналогового компаратора напряжений в качестве измерительного устройства. Исходная методика обеспечивала температурное разрешение лишь 283,15 К, тогда как внедрение АЦП-системы с компьютерным интерфейсом позволило достичь предельной чувствительности, определяемой только метрологическими характеристиками термопар.

3.1.3. Результаты апробации модернизированной установки

Экспериментальная достоверность определения теплоемкости исследуемых образцов и корректность функционирования измерительного комплекса были верифицированы посредством калориметрических исследований эталонных жидкостей с хорошо установленными термодинамическими свойствами. Более подробно методика определения описана в публикациях автора данной диссертационной работы [2, 39, 53, 54, 182, 184, 185], при этом сравнительный анализ продемонстрировал превосходное соответствие полученных данных с литературными источниками:

- Для воды [119] зафиксировано среднее абсолютное отклонение (AAD) 0,25% в интервале (333,15–453,15) К при давлении 24,5 МПа;
- Для н-гептана [179, 181] и 1-бутанола [24] получены значения AAD 0,43% и 0,88% соответственно в диапазоне давлений (9,8–18,38) МПа.

Наблюдаемые расхождения не превышают границ методической погрешности, что подтверждает высокую надежность экспериментальных данных, при этом показательным является совпадение результатов измерений теплоемкости фенола [183], являющимся одним из основных компонентов исследуемого молибденсодержащего стока, полученных также на модернизированной установке (см. рис. 3.2), с референсными значениями, что служит дополнительным доказательством точности и воспроизводимости применяемой методики.

3.2. Метод и установка для исследования коэффициентов теплопроводности

3.2.1. Используемый метод измерений

В рамках настоящего диссертационного исследования для определения коэффициентов теплопроводности был применен усовершенствованный вариант метода нагретой нити, признанного в научном сообществе как наиболее

лее одним из надежных и методически обоснованных подходов. Физическая основа метода базируется [4, 18, 93, 110, 161] на точной регистрации температурного градиента, возникающего в исследуемом жидком образце, находящемся в кольцевом зазоре между коаксиально расположенными цилиндрами, при воздействии строго дозированного теплового потока радиального направления, генерируемого внутренним цилиндрическим нагревательным элементом. Следует отметить, что данный принцип измерения полностью соответствует классической методике коаксиальных цилиндров [24] (см. рис. 3.7), что подтверждает его теоретическую обоснованность и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов, при этом методологическая строгость подхода гарантируется:

- возможностью точного контроля теплового потока;
- минимальным влиянием конвективных процессов благодаря геометрии измерительной ячейки;
- высокой чувствительностью к изменениям термофизических свойств исследуемых сред.

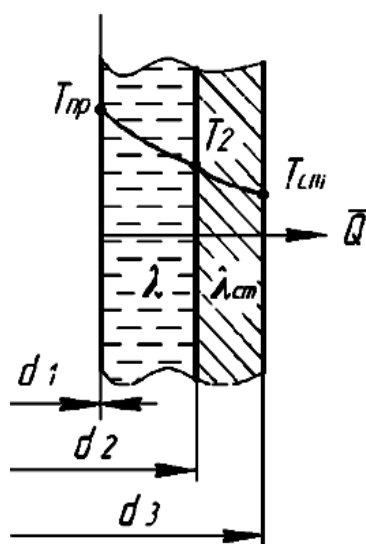


Рисунок 3.7 – Схема тепловых потоков

Тепловой поток, генерируемый платиновой нитью диаметром d_1 , распространяется в радиальном направлении через кольцевой жидкий слой с ко-

эффицентом теплопроводности λ . В соответствии с фундаментальным законом Фурье для стационарного режима теплопередачи, плотность теплового потока описывается следующим соотношением:

$$\bar{q}_l = \lambda \cdot \frac{2\pi}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot (T_{\text{пр}} - T_2) = \lambda_{\text{ст}} \cdot \frac{2\pi}{\ln \frac{d_3}{d_2}} \cdot (T_2 - T_{\text{ст}}), \quad (3.9)$$

где учтены температуры поверхности платиновой нити (внутренний цилиндр) и внешней поверхности стенки цилиндра, а также температурный показатель на границе раздела слоев. Путем алгебраического преобразования уравнения (3.9) выводится рабочая формула для экспериментального определения коэффициента теплопроводности λ исследуемой жидкости:

$$\lambda = \frac{1}{2\pi} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{\bar{q}_l}{(T_{\text{пр}} - T_2)}. \quad (3.10)$$

Особенностью методики является расчетное определение температуры на границе раздела T_2 , которое выполняется на основании экспериментально измеренных значений температуры внешней поверхности $T_{\text{ст}}$ с использованием правой части уравнения (3.10). Остальные величины, которые входят в уравнение (3.15), определяют их измерением.

3.2.2. Экспериментальная установка по измерению коэффициентов теплопроводности

Разработанный в рамках настоящего диссертационного исследования модернизированный измерительный комплекс обеспечивает определение коэффициентов теплопроводности в условиях, охватывающих температурный диапазон (293,15 - 473,15) К при давлениях до 60 МПа. Установка (см. рис. 3.8) реализует прецизионную модификацию метода нагретой нити, включающую четыре ключевых технологических модуля: прецизионный измерительный блок: систему генерации и стабилизации давления: терморегулирующий комплекс: автоматизированную систему сбора и обработки экспери-

ментальных данных. Конструктивные элементы установки (см. рис. 3.8) включают в себя: 1-измерительный узел коаксиальной геометрии; 2-термостатированный корпус с точностью поддержания температуры $\pm 0,01$ К; 4-эталонный грузопоршневой манометр класса 0,01; 5-герметичный сильфонный разделитель; 6-вакуумная насосная станция с остаточным давлением 10^{-3} Па; 7-высокотемпературный жидкостной насос с плавной регулировкой; 8-камера для размещения исследуемых образцов; 9-термостатирующий контур с ПИД-регулированием; 10-стабилизированный источник питания (0 – 50) В; 11-прецизионный потенциометр с разрешением 1 мкВ; 12-реверсивный коммутатор тока; 13-цифровой милливольтметр с 24-битным АЦП; 14-автоматизированная рабочая станция для обработки данных. При этом данная установка, модернизированная автором настоящей диссертационной работы имеет ряд преимуществ, из которых можно выделить следующие: расширенный диапазон рабочих параметров; повышенная точность температурного контроля; минимизация градиентов температуры; автоматизация процесса измерений; улучшенная воспроизводимость результатов. Проведенные работы по усовершенствованию позволили проводить исследования термодинамических свойств материалов с повышенной точностью в обсуждаемых условиях.

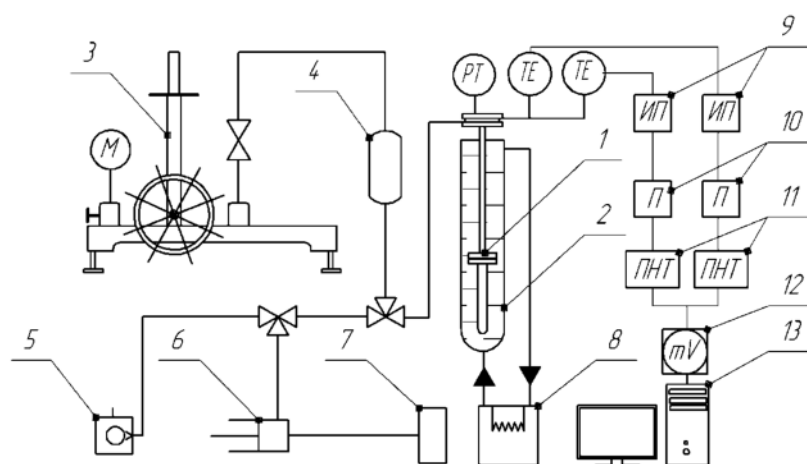


Рисунок 3.8 - Установка по исследованию коэффициентов теплопроводности.

На рисунке 3.9 представлена структурная схема экспериментальной установки по исследованию теплопроводности.

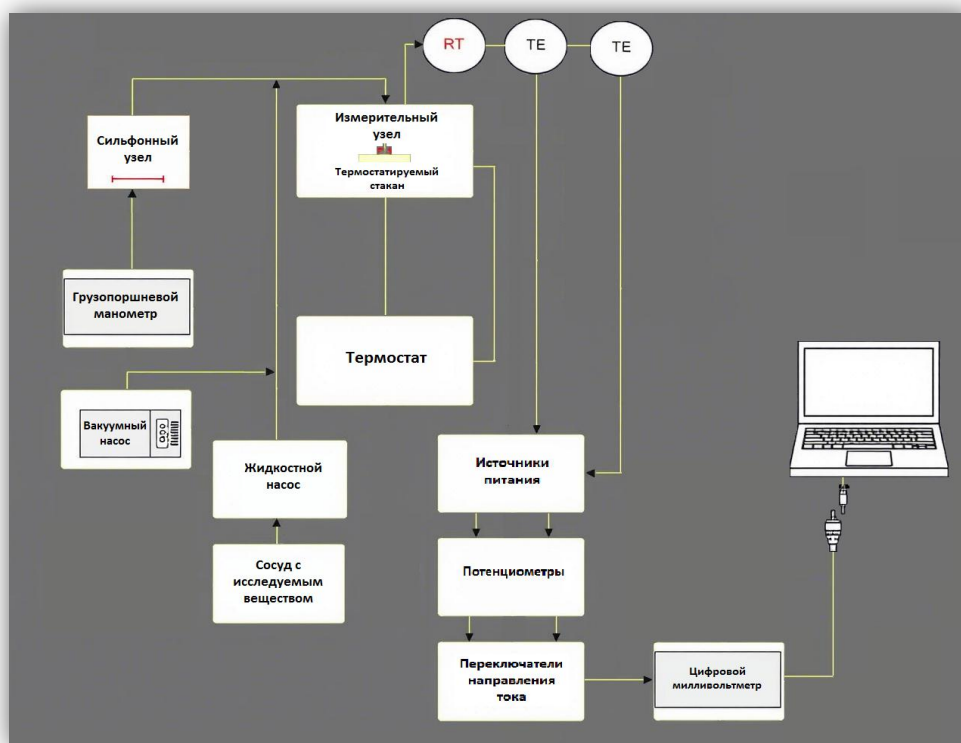


Рисунок 3.9 - Структурная схема экспериментальной установки по исследованию теплопроводности

Измерительный узел установки по исследованию коэффициентов теплопроводности, который состоит из ячейки, работающей под высоким давлением ячейки [24] продемонстрирован ниже (см. рис.3.10).

Налив пробы поступает при маленьком постоянном расходе $(0,1) \text{ см}^3/\text{мин}$ и открытом разъёме 1 до визуального отслеживания образца чтобы избежать появления пузырьков.

Платиновые нити спаяны золотом с потенциометрическими проводами и закреплены фиксирующими выступами (5), изоляция выполнена трубками из кварцевого стекла

На рисунке 3.11 продемонстрированы размеры внутренней нити, которая включает в себя: 1-капиллярный элемент из кварцевого стекла; 2-встроенный термометр сопротивления (платиновый чувствительный элемент); 3-внешний терморезистивный датчик контроля периферийной температуры; 4-упругая компенсационная пружина механических напряжений; 5-фиксаторные элементы позиционирования; 6-центровочные направляющие втулки.

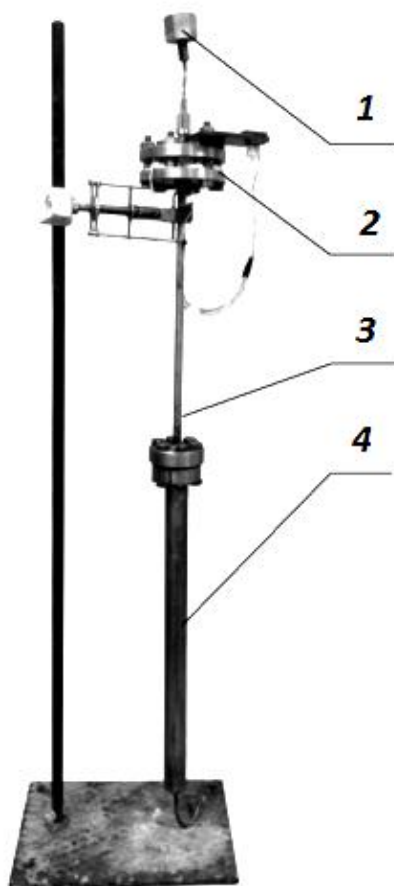


Рисунок 3.10 – Измерительная часть экспериментальной установки для измерения коэффициентов теплопроводности: 1 – штуцер, через который подключается датчик давления; 2 – фланец для электровывода; 3, 4 – верхняя и нижняя части автоклава

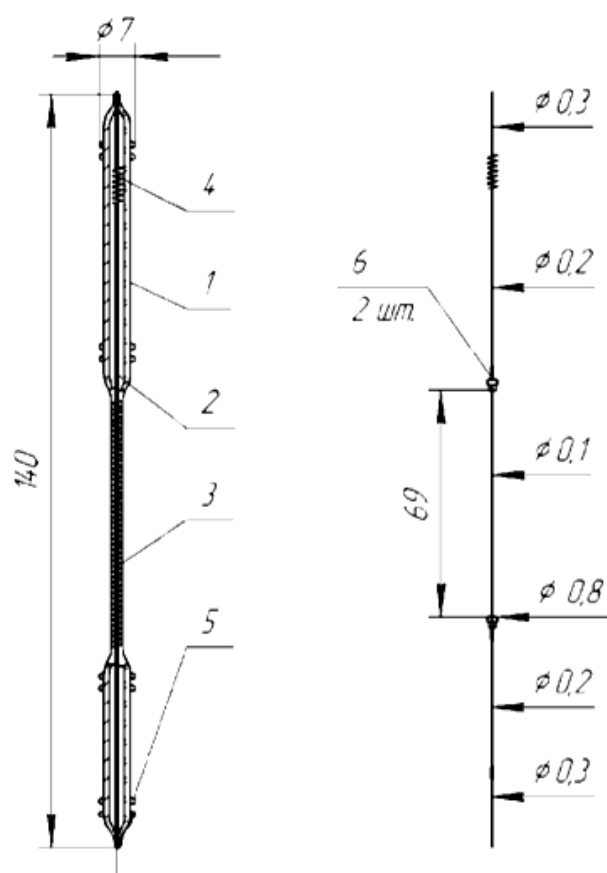


Рисунок 3.11 – Основные размеры внутренней нити

Метрологические параметры измерительной ячейки определены с высокой точностью с использованием прецизионного микроскопа (разрешение 1 мкм). Конструкция ячейки включала термометры сопротивления из химически чистой платины марки ПЛ-1 (чистота 99.99%). Основные характеристики при температуре 298,15 К представлены следующими значениями: диаметр платиновой нити (d_1) составлял 0.100 мм, внутренний диаметр капилляра (d_2) - 0.920 мм, наружный диаметр капилляра (d_3) - 2.120 мм, толщина жидкостного слоя (δ) - 0.410 мм. Длина измерительного участка (l) равнялась 69.000 мм, среднее экспериментальное значение (a) - 0.022 мм, геометрическая постоянная (A) - 5.120 м^{-1} . Референсные сопротивления термо-

метров составили: для внутреннего датчика (R_0 вн) - 0.889 Ом, для наружного датчика (R_0 н) - 5.805 Ом.

Значения сопротивлений приведены при температуре 273,15 К. Система терморегулирования управляет созданием необходимого температурного поля вокруг измерительного блока, состоящего из терморегулируемого стакана, внутри которого размещен непосредственно измерительный блок, и ультратермостата. Теплоноситель полиметилсилоксан ПМС-200 откачивается через штуцер в верхней части, создавая при этом циркуляция между термостатом и измерительным узлом. В рамках уменьшения тепловых потерь при передвижении теплоносителя, термостатируемый стакан, который оформлен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, покрывается снаружи слоем асбеста (асбестовые листы и нитки), включая слой изоляционного материала с помощью базальтового волокна, сделанного на металлизированной основе. Достижение стационарного теплового режима, контролируемое прецизионными термометрами сопротивления, характеризовалось минимальными температурными флуктуациями ($\Delta T \leq 0,01$ К), что обеспечивалось оптимизированной конструкцией автоклава с высокой тепловой инерцией и сниженными тепловыми потерями. Процедура создания и регулирования давления включала последовательное заполнение измерительной камеры исследуемым образцом посредством жидкостного насоса с последующей генерацией рабочего давления через грузопоршневой манометрический комплекс, при этом разделительный сильфонный узел исключал контаминацию образца гидравлической жидкостью измерительной системы, гарантируя чистоту экспериментальных данных и высокую воспроизводимость результатов. При этом самое большое отклонение выставления необходимого давления составляет порядка 0,03 МПа.

3.2.3. Определение значений коэффициентов теплопроводности

Выбранным уравнением для расчета коэффициентов теплопроводности, использована упрощённая формула выражения (3.11):

$$\lambda = A_1 \frac{Q}{\Delta T}, \quad (3.11)$$

Применяемая методика измерения может реализовываться в двух принципиально различных вариантах: как абсолютный метод нагретой нити, не требующий калибровочных процедур, либо как относительный метод, предполагающий предварительную эталонировку. В рамках настоящего диссертационного исследования были аналитически выведены и экспериментально определены все параметрические составляющие, входящие в уравнение (3.12):

$$A_1 = \frac{1}{2\pi l} \ln \frac{d_2}{d_1}, \quad (3.12)$$

Корректное применение уравнения (3.12) для определения коэффициентов теплопроводности требует выполнения четырех фундаментальных допущений: строго радиального распространения теплового потока от нагревательного элемента без аксиальных составляющих; пренебрежимо малого вклада конвективных и радиационных механизмов теплопередачи; линейной зависимости температурного градиента в межцилиндровом зазоре от разности показаний термометров сопротивления; идеальной соосности платинового нитевидного нагревателя относительно капиллярной оболочки. Эти допущения обладают существенной теоретической значимостью: они обеспечивают однозначность решения уравнения теплопроводности, минимизируют систематические погрешности, позволяют упростить математическую модель без потери физической достоверности и полностью соответствуют критериям применимости метода нагретой нити. Результаты проведенных экспериментальных исследований подтвердили обоснованность и выполнимость указан-

ных условий при обработке измерительных данных, что гарантирует высокую достоверность получаемых значений коэффициентов теплопроводности.

Согласно результатам, представленным в исследовании [52], было установлено наличие существенных систематических эффектов, оказывающих значимое влияние на измеряемые параметры. Эти эффекты демонстрируют статистически значимую величину, что исключает возможность их пренебрежения в рамках прецизионных измерений. Учет указанных факторов требует модификации базового уравнения (3.11), которое в скорректированном виде принимает следующую форму:

$$\lambda = A \frac{Q - Q_{\kappa} - Q_{\text{из}}}{\Delta T_{\text{ж}}}, \quad (3.13)$$

Относительно используемой ячейки в работах [4, 24] показано описание расчета поправок. Работы по проведению модернизации, используемой экспериментальной установки по измерению коэффициентов теплопроводности состоят в следующем: изменение порядка сбора и обработки основных показаний. В исходной конфигурации экспериментальной установки регистрация показаний термометров сопротивления осуществлялась посредством двухканальной аналоговой системы сравнения, включающей прецизионный компаратор напряжений P3003, функционирующий в ручном режиме управления. Технология измерений предполагала последовательную фиксацию четырех независимых параметров: значений силы тока и падения напряжения для каждого из термометрических датчиков (внутреннего и наружного). Процедурные особенности методики приводили к существенным временным затратам (2-3 минуты на полный цикл измерений), что индуцировало дополнительную временную неопределенность, проявляющуюся в виде статистического разброса получаемых данных. Смена 2-х сравниваемых устройств аналоговых систем - компаратора напряжений, в качестве регистрирующего прибора напряжения одним универсальным мультиметром марки В7-78/1 с платой расширения на десять каналов, решает предоставленную про-

блему из-за практически синхронному, с заминкой в доли секунды, нахождению всех измеряемых значений. Введение новоиспеченного прибора разрешило вдобавок фиксировать безграничное число значений измеряемых величин, что прежде было нельзя вследствие ограниченности временных ресурсов, включая превосходство модернизированного узла установки, представляющего возможность вывода итогов измерения конкретно на ноутбук, что также прежде было невозможно.

3.2.4. Результаты апробации модернизированной установки

В рамках проведения апробации модернизированной установки по измерению значений коэффициентов теплопроводности, для подтверждения полученной достоверности, измеряемых данных, были проведены опыты по измерению коэффициентов теплопроводности н-октана. Были измерены значения по теплопроводности н-октана в диапазоне температур (273,15 – 363,15) К и при атмосферном давлении. Максимальное отклонение от результатов контрольных измерений составило 1,6 % в сравнении с имеющимися данными в литературных источниках [107].

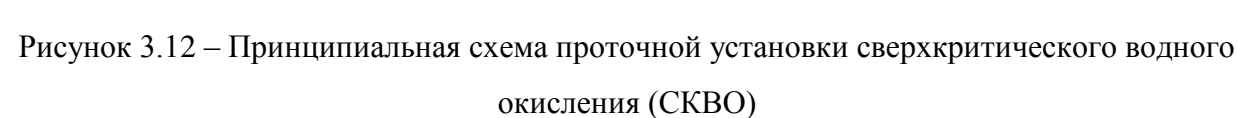
3.3. Экспериментальная установка сверхкритического водного окисления в проточном режиме

В ходе выполнения настоящего диссертационного исследования на базе кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» автором лично была разработана и введена в эксплуатацию уникальная проточная экспериментальная установка (см. рис. 3.1) [3, 7-9, 48, 61, 62], предназначенная для изучения процессов утилизации отходов в сверхкритических флюидных условиях реакционной среды.

Автором собственноручно были спроектированы и сконструированы реактор с индукционным нагревом для проведения реакций при сверхкритических условиях. Рассчитаны необходимые толщины стенок и длины трубопроводов, исходя из прочностных условий осуществления процесса.

Процесс СКВО реализуется по следующей технологической схеме: предварительно гомогенизированный дистиллированной водой промышленный сток подается из резервуара (15) в плунжерный насос высокого давления (6), где происходит его компрессия до рабочих параметров 25 МПа. Далее поток направляется в теплообменный модуль (1) с резистивным нагревом, реализованным посредством змеевикового элемента, подключенного к вторичной обмотке силового трансформатора (8). Параллельно осуществляется подготовка окислительной среды: атмосферный воздух компримируется в компрессорном блоке (3) до 25 МПа, аккумулируется в ресивере (14) и дозированно подается в смесительный теплообменник (9). Предварительно термоактивированная до сверхкритических параметров гетерогенная смесь направляется в реакторную камеру (11) с индукционным нагревом, где происходит процесс глубокого окисления органических компонентов в сверхкритической водной среде. Индукционный нагрев реакционной зоны осуществляется высокочастотным генератором (19) через тороидальный змеевик-индуктор, обеспечивая высокую скорость нагрева и равномерность температурного поля. Сепарация неорганических компонентов происходит в осадительной камере (17), а автотермический характер процесса после достижения рабочих параметров минимизирует энергозатраты. Очищенный сток последовательно проходит через холодильник (12), регулятор давления и поступает в сборник жидкости с воздухоотделителем (16). Контроль технологических параметров обеспечивается прецизионными терморегуляторами ТРМ-1 «Овен» (10), газовым расходомером VA-420 (18) для измерения расхода окислителя и манометрическими датчиками ОВЕН (7) с классом точности 0,6, а управление потоками осуществляется шаровыми клапанами высокого давления (4). Реализованная установка демонстрирует высокую эффек-

$\frac{10}{\sqrt{\quad}} \cdot \frac{8}{\sqrt{\quad}} = \frac{15}{\sqrt{\quad}}$



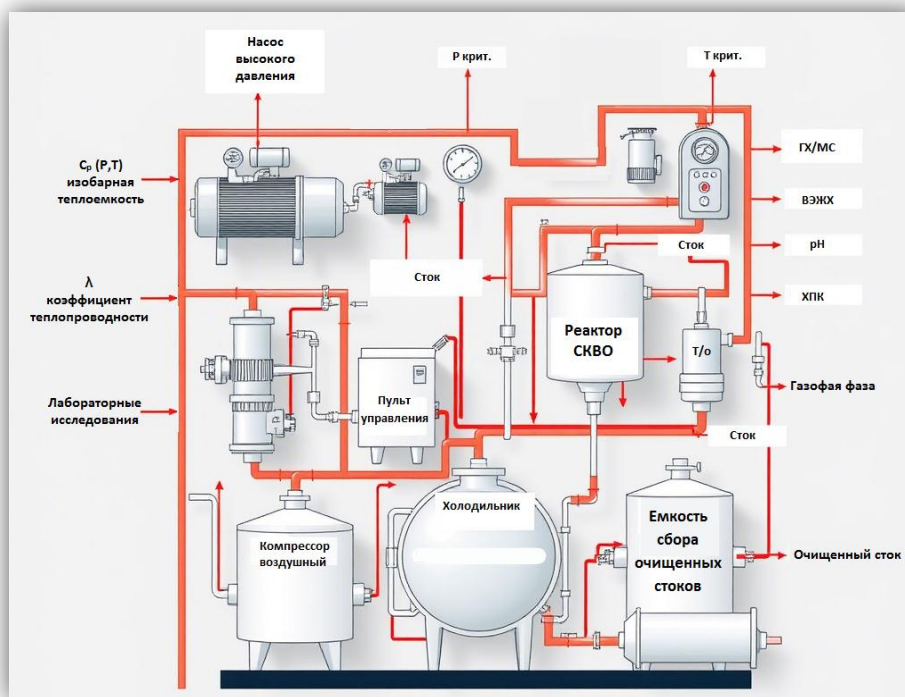


Рисунок 3.13 – Структурная схема МЖП-установки готовности УГТ-5

Реакция окисления происходит в реакторе в непрерывном режиме, запатентованном автором настоящей диссертационной работы [11, 14, 26, 37], который представляет из себя трубу, выполненную из коррозионностойкого материала, а именно из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Схема реактора сверхкритического водного окисления представлена на рисунке 3.14.

Реакция в реакторе (см. рис. 3.14) сверхкритического водного окисления протекает следующим образом [11, 14]: реактор СВКО предварительно нагревается водой с помощью нагревательного элемента (3) до заданной в процессе температуры, превышающей критическое значение для воды ($T > T_{кр}$). За тем под давлением, превышающим критическое значение для воды ($P > P_{кр}$), подается водный раствор стоков с окислителем через штуцер (7) во внутреннюю трубу (9). В этих условиях, происходит реакция сверхкритического водного окисления (параметры выше критических параметров для чистой воды), при которой неорганические соединения, которые не растворяются в сверхкритической воде, выпадают в осадок, а органические соединения, вступая в реакцию окисления, направляются в межтрубное простран-

ство, между внутренней трубой (9) и трубой (4), где полностью окисляются и превращаются в безопасные продукты и вместе с очищенной водой выводится из реактора через штуцер (8). Температура в реакторе измеряется и регулируется с помощью термопары, вводимой через штуцер (6), а для исключения потерь тепла в окружающую среду реактор снабжен кожухом (1) с теплоизоляцией (2). Осадок, образующийся в процессе сверхкритического водного окисления (параметры выше критических параметров для чистой воды), собирается в стакан (10). При заполнении стакана осадком реактор останавливают, снимают крышку (5) вместе со стаканом, заменяют стакан, устанавливают крышку и возобновляют работу реактора. Полученный осадок направляется на дальнейшую переработку с целью извлечения из него ценных и дорогостоящих металлов [11, 26].

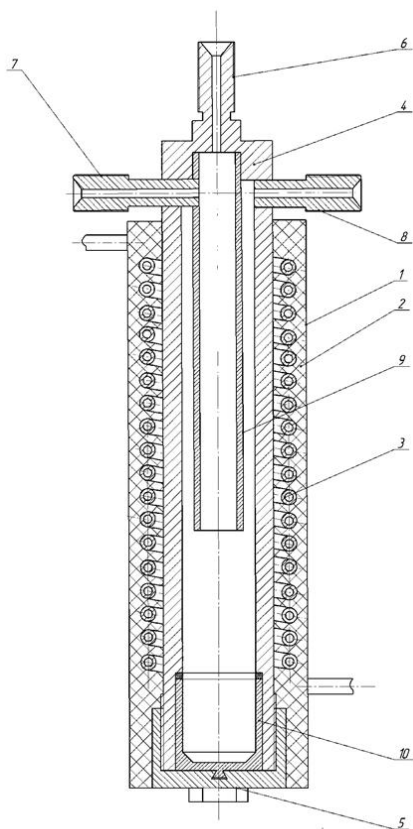


Рисунок 3.14 - Реактор с индукционным нагревом [11]: 1 – кожух; 2 – теплоизоляция; 3 – нагревательный элемент; 4 – внешняя труба реактора; 5 – крышка стакана для сбора неорганического осадка; 6 - штуцер ввода термопары; 7 - штуцер ввода продуктов реакции; 8 - штуцер вывода реакционной смеси; 9 - внутренняя труба реактора; 10 – стакан сбора неорганического осадка

3.3.1. Компрессор

В качестве устройства для подачи окислителя (воздуха) был выбран компрессор фирмы NardiCompressorPacific 3S (см. рис. 3.15). Компрессор высокого давления Pacific M Nardi (Италия). Это четырех ступенчатый компрессор высокого давления, предназначенный для заправки баллонов сжатым воздухом до максимального давления в 33 МПа. Производительность данного компрессора составляет 210 л/мин, агрегатируется с электрическим двигателем. Рама изготовлена из алюминиевого уголка, покрашенного несколькими слоями антикоррозионной краской. Основной цвет черный. Блок компрессора, двигатель, расположены на стальных пластинах толщиной 4 мм, прикрепленных через специальные демпферы к основанию рамы компрессора. Рама опирается на четыре резинометаллических ноги, для снижения вибраций и колебаний.



Рисунок 3.15 - Внешний вид компрессора Pacific 3S

В табл. 3.1 приведены основные характеристики данного компрессора.

Таблица 3.1

Характеристики компрессора Pacific3S

Рабочее давление	МПа	30
Расход	л/мин	320
Безопасное давление в сосуде	МПа	22,5
Число ступеней	шт	4
Количество подключаемых стержней	шт	3
Давление 1й ступени	МПа	0,3 – 4,3
Давление 2й ступени	МПа	1,6 – 2,3
Давление 3й ступени	МПа	8 – 11,6
Давление 4й ступени	МПа	22,5-32

3.3.2. Калорифер для предварительного нагрева

Нагреватель выполнен в виде змеевика определенной длины, подключенный к вторичной обмотке трансформатора. Таким образом, нагрев воздуха осуществляется за счет тепла, выделяемого в змеевике при прохождении через него электрического тока. Змеевик имеет теплоизоляционный слой, выполненный из асбеста, а также установленный экран для уменьшения лучистых потерь. Задача состоит в том, чтобы определить необходимую длину змеевика для нагрева воздуха до заданной температуры при заданных условиях (давление и расход). Одним из вариантов нагревателя для подогрева сточных вод является также конструкция змеевика. Однако использование такой конструкции может быть не выгодным из-за более высоких гидравлических сопротивлений, испытываемых раствором сточных вод при прохождении по змеевику.

Еще одним вариантом нагревателя был рассмотрен промышленный проточный нагреватель, который представляет из себя трубу с расположенным внутри нагревательным элементом. Минусами такой конструкции является дороговизна, поскольку материал нагревателя должен быть выполнен из коррозионностойкого материала, так как он располагается в непосредственном контакте с химически активной средой. Другой проблемой реализации установки с таким типом нагревателя является уплотнение электрических вводов, поскольку система находится при высоком давлении.

3.3.3. Насос для подачи водного раствора стока

В качестве устройства для подачи водного стока выбран плунжерный насос марки НД20/800, который служит для объемного напорного дозирования и перекачивания стоков. Данное оборудование предназначено для объемного напорного дозирования нейтральных и агрессивных сред, эмульсий и суспензий, с максимальной ρ до 2000 кг/м^3 , с водородным показателем $\text{pH} = (0 - 14)$, с температурой $(258,15 - 473,15) \text{ K}$, с концентрацией твердой фазы до 10 % по массе, с максимальной ρ твердых частиц до 2300 кг/м^3 . Предельное давление для данного насоса составляет 78,45 МПа, а номинальная подача стока составляет 20 л/ч. Регулирование подачи стока осуществляется вручную изменением хода плунжера при выключенном насосе.

3.3.4. Высокочастотный индукционный нагреватель марки ВЧ-30

Индукционный нагрев реактора СКВО (см. рис. 3.16) осуществляется следующим методом: реактор СКВО из нержавеющей стали помещается в медный змеевик-индуктор, представляющий из себя несколько витков. В медном змеевике-индукторе с помощью генератора начинают наводиться мощные токи различной частоты (от десятка Гц до нескольких МГц), вслед-

ствие чего вокруг медного змеевика-индуктора возникает электромагнитное поле [48, 100].



Рисунок 3.16 - Внешний вид:

а - высокочастотный индукционный нагреватель; б - змеевик-индуктор

В таблице 3. представлены технические характеристики ВЧ-30.

Таблица 3.2

Технические характеристики ВЧ-30 [48]

Модель	Рабочая частота	Мощность	Рабочее напряжение
ВЧ-30	50-100 кГц	15 кВт	380 / 50 В / Гц
Максимальный потребляемый ток	Расход воды на охлаждение (Генератор)	Вес (Генератор)	Габаритные размеры (Генератор)
23 А	25 л/мин	38 кг	620 X 260 X 530 мм

3.3.5. Аналитическое оборудование для исследования результатов процесса сверхкритического водного окисления

Химическое потребление кислорода (ХПК) служит важнейшим показателем степени загрязнения водных объектов, включая питьевые, природные и сточные воды. В исследовании применялся современный фотометрический метод анализа с использованием автоматизированного анализатора "Эксперт-003-ХПК", оснащенного программируемым термореактором (см. рис. 3.17), в строгом соответствии с требованиями ГОСТ Р 52708-2007 [55, 64]. Методика основана на окислительной деструкции органических соединений в кислой среде (H_2SO_4) с использованием бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в качестве основного окислителя, сульфата серебра (Ag_2SO_4) как катализатора процесса и сульфата ртути (HgSO_4) для устранения влияния хлорид-ионов.

После термостатирования реакционной смеси при стандартной температуре проводилось фотометрическое измерение оптической плотности раствора в спектральном диапазоне 430-605 нм (с выбором оптимальной длины волны в зависимости от ожидаемой концентрации загрязнений) с последующим расчетом значений ХПК по предварительно построенной градуировочной зависимости. Анализ выполнялся в 26-кратной повторности, что обеспечило высокую воспроизводимость результатов (относительная погрешность $\leq 5\%$) и достоверность полученных данных. Применение автоматизированной системы измерения позволило минимизировать влияние человеческого фактора и получить точные количественные характеристики степени загрязнения вод различными органическими соединениями в широком диапазоне концентраций.



Рисунок 3.17 - Анализатор для определения химического потребления кислорода

Количественный и качественный анализ выполнялся на жидкостном хроматографе серии Flexar (PerkinElmer) (см. рис. 3.18).

Методика анализа высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) ввиду сложности исследуемых объектов, включает предварительное разделение исходной сложной смеси на простые и анализируемые стандартными физико-химическими или специальными хроматографическими методами [9, 16, 33, 103, 113].

В настоящей диссертационной работе использован следующий режим съёмки:

- колонка C18 Вio размером 150 мм X 4,6 мм X 5 мкм. Вкол 5 мкл;
- раствор А: 74 % вода, 25 % ацетонитрил, 1 % уксусная кислота;
- раствор В: 25 % вода, 75 % ацетонитрил;
- детектор: диодно-матричный, длина волны 254 нм;
- режим насоса: градиентный.



Рисунок 3.18 - Жидкостной хроматограф PerkinElmer

Также были проведен анализ на Фурье ИК-спектрометре (см. рис. 3.19). Фурье-спектрометрия реализует процесс регистрации спектров в два последовательных этапа, демонстрируя существенные преимущества перед традиционными дифракционными методами, прежде всего в аспекте прецизионного определения длины волны. В отличие от дифракционных приборов, где волновые характеристики определяются косвенными расчетными методами, Фурье-анализаторы обеспечивают непосредственное измерение данного параметра с высокой метрологической точностью. Наибольшую эффективность данный класс спектрометров проявляет при исследованиях в спектральных диапазонах, недоступных для других аналитических методов, в частности в инфракрасной области (ИК-спектроскопия), где они становятся практически безальтернативным инструментом [33, 103, 113]. Ключевое технологическое преимущество Фурье-спектрометров заключается в уникальном сочетании

высокой разрешающей способности и чувствительности, что позволяет получать достоверные спектральные данные даже для слабопоглощающих образцов или при работе с малыми концентрациями аналитов. Особенности оптической схемы приборов данного типа обеспечивают одновременную регистрацию всего спектрального диапазона, что значительно сокращает время измерений по сравнению с последовательными сканирующими методиками, одновременно повышая отношение сигнал/шум за счет многократного накопления интерферограмм. Эти характеристики делают Фурье-спектрометрию незаменимой при изучении быстропротекающих процессов, анализе сложных многокомпонентных смесей и проведении прецизионных исследований молекулярной структуры веществ в различных агрегатных состояниях.

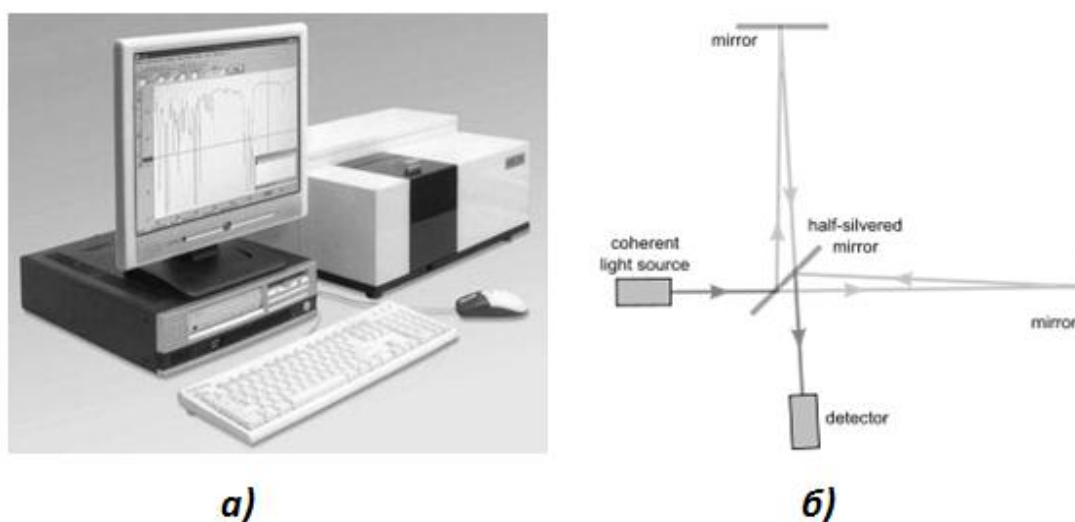


Рисунок 3.19 - ИК Фурье-спектрометр:
а – внешний вид; б – схема измерения

3.3.6. Конструкционный расчет материала реактора

Определение минимально допустимой толщины стенок стальных трубных элементов, работающих под воздействием избыточного внутреннего

давления, осуществляется на основе комплексного инженерного расчета, учитывающего как требования к прочностным характеристикам, так и необходимость компенсации коррозионного износа в течение проектного срока службы. Данная методика реализуется через применение фундаментального уравнения (3.14), где S_p представляет собой расчетную толщину стенки (в мм), определяемую исходя из критериев статической прочности и устойчивости к циклическим нагрузкам, а параметр C (в мм) является технологической прибавкой, учитывающей скорость коррозионного разрушения материала в конкретных рабочих условиях. Физический смысл уравнения заключается в обеспечении двойного запаса надежности: во-первых, гарантируется механическая целостность конструкции при максимальном рабочем давлении, во-вторых, сохраняется достаточный резерв материала для компенсации прогнозируемого коррозионного износа в течение всего периода эксплуатации. Особое значение при практическом применении формулы приобретает корректное определение величины коррозионной прибавки, которое должно учитывать как агрессивность транспортируемой среды, так и эффективность применяемых методов антикоррозионной защиты, включая возможность использования ингибиторов коррозии или защитных покрытий.

$$S = S_p + C . \quad (3.14)$$

Поскольку в настоящей диссертационной работе в качестве материала реактора использована сталь марки 12X18H10T является коррозионно стойкой, то $C = 0$ мм.

Расчетная толщина стенки S_p определяется по следующей формуле:

$$S_p = \frac{p \times D_H}{230 \sigma_{\text{доп}} \varphi + p}, \quad (3.15)$$

где p — внутреннее избыточное давление в трубопроводе, Па; D_H — наружный диаметр трубы, м; $\sigma_{\text{доп}}$ - допускаемое напряжение на разрыв при рабочей температуре $T = 673,15$ К (определяется по справочникам в зависимости от марки стали трубы и температуры транспортируемого продукта); φ — коэффициент прочности шва. Для бесшовных труб $\varphi = 1$.

Таким образом расчетная толщина стенки реактора равна:

$$S_p = \frac{30 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3}}{(230 \times 137 + 30) \times 10^6} = 3,9 \text{ мм} . \quad (3.16)$$

Предварительно подогретая смесь из водного стока и воздуха поступает в верхнюю часть реактора, где расположен смеситель. Туда же поступает предварительно подогретый водный раствор стока. Воздух и водный раствор стока смешиваются в смесителе, и их температура доводится до рабочей температуры процесса. Далее образовавшаяся смесь поступает в реактор, где происходит процесс окисления органической составляющей стока.

В результате соударения полученной парогазовой смеси о стенки и дно реактора неорганическая составляющая стока выпадает в осадок и оседает на дне реактора, где установлена специально уплотненная пробка на резьбовом соединении, выкручивая которую при необходимости извлекается образовавшийся осадок. Через выходной патрубок нагретая до высоких температур парогазовая смесь поступает экономайзер, где часть ее может использоваться для поддержания температуры калориферов в целях уменьшения энергозатрат. На предварительный нагрев воздуха и стока. Оставшаяся часть смеси через систему сброса давления поступает в сепаратор, где разделяется на жидкую и газовую фазу. Полученная вода по составу мало отличается от дистиллированной воды и может быть использована на промышленные и другие нужды.

3.3.7. Технологический расчет длины нагревателя

Изначальный расход стока задается 300 мл/мин. Исходя из химического потребления кислорода, необходимого для протекания реакции полного окисления стока стока можно определить необходимое количество подаваемого воздуха. Т.к. массовая доля кислорода в воздухе $\mu = 0,2$, то необходимое количество воздуха для 1 л стока равно $m = 0,2$ кг.

Для осуществления полного окисления органической составляющей стока воздуха необходимо взять в избытке, а именно, как минимум в 2 раза больше, т.е. $m = 0,4$ кг. Данная масса воздуха рассчитана для 1 л стока. При расходе стока $V_{ст} = 300$ л/мин расход воздуха составит $M = 0,12$ кг/мин. Поставлена задача нагреть воздух при давлении $P = 30$ МПа и массовым расходом $M = 0,12$ кг/мин до температуры $673,15$ К. Нагреватель выполнен в виде змеевика из трубки с внешним диаметром $d_{внешн} = 8$ мм и внутренним диаметром $d_{внутр} = 4$ мм из стали марки 12X18H10T. Нагрев воздуха осуществляется теплом, выделяемым материалом змеевика при прохождении по нему электрического тока. Змеевик подключен к вторичной обмотке сварочного трансформатора марки ТДМ252У2 и выполняет роль активного сопротивления. Удельное конвективное количество теплоты, необходимое для нагрева воздуха до $673,15$ К вычисляется по формуле:

$$Q = MC\Delta T, \quad (3.17)$$

где M – массовый расход воздуха; $C = 1108$ Дж/кг·К – удельная теплоемкость воздуха при рабочей температуре; ΔT – изменение температуры, К.

За рабочую температуру принимается средняя арифметическая температура $t_{ср}$ вдоль змеевика, равная

$$t_{ср} = \frac{t_{вх} + t_{вых}}{2} = 483,15 \text{ К}. \quad (3.18)$$

Таким образом удельный конвективный тепловой поток, необходимый для нагрева воздуха до заданной температуры, равно:

$$Q = \frac{0,12}{60} \times 1108 \times 380 = 0,842 \text{ кДж}. \quad (3.19)$$

Определяем режим течения воздуха. Для этого находим число Рейнольдса Re по формуле:

$$Re = \frac{w_B \times d_{вн}}{\nu_B}, \quad (3.20)$$

где w_B – средняя скорость течения воздуха; ν_B – коэффициент кинематической вязкости; $d_{вн}$ – внутренний диаметр трубы.

Значение w_B определяется из уравнения массового расхода:

$$m = w_B \times F \times \rho_B, \quad (3.21)$$

где $F = \pi \cdot d_{BH}^2 / 4$ – площадь поперечного сечения трубы; ρ_B – плотность воздуха.

Таким образом:

$$w_B = \frac{m}{F \times \rho_B} = \frac{0,12/60}{\pi \times \frac{(4 \times 0,001)^2}{4} \times 219} = 0,73 \text{ м/с} . \quad (3.22)$$

Таким образом:

$$Re = \frac{0,73 \times 4 \times 0,001}{1,4 \times 10^{-7}} = 20774 . \quad (3.23)$$

Следовательно, т.к. $Re > 10000$, то режим течения турбулентный, что немаловажно для дальнейшего моделирования в программном продукте Ansys Fluent. Далее число Nu определяется по формуле:

$$Nu_{B,d} = 0,021 \times Re_{B,d}^{0,8} \times Pr_B^{0,43} \times \left(\frac{Pr_B}{Pr_c} \right)^{0,25}, \quad (3.24)$$

где $Pr_B = 0,685$; $\Delta t_B = t_c - t_B$ – разность температур между средней температурой стенки со стороны воздуха и средней температуры воздуха; индекс «в» означает, что за определяющую температуру принимается средняя температура воздуха:

$$t_B = \frac{t_{ВЫХ} + t_{ВХ}}{2} = \frac{400 + 20}{2} = 210 \text{ С} . \quad (3.25)$$

Таким образом, число Nu равно:

$$Nu_{B,d} = 0,021 \times 20774^{0,8} \times 0,685^{0,43} = 50,78. \quad (3.26)$$

Число Нуссельта рассчитывается по формуле:

$$Nu_{B,d} = \frac{\alpha \times d_{BH}}{\lambda_B} . \quad (3.27)$$

Искомый средний по длине трубы коэффициент теплоотдачи стенки воздуху α определяется как:

$$\alpha = \frac{Nu_{B,d} \times \lambda_B}{d_{BH}} = \frac{50,78 \times 0,0501}{4 \times 0,001} = 636 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{ К}} . \quad (3.28)$$

Поверхность нагрева находится по уравнению:

$$F = \frac{Q}{\alpha \times \Delta t} = \frac{842}{636 \times 380} = 0,0035 \text{ м}^2 \quad (3.29)$$

Следовательно, длина поверхности теплообмена находится из формулы:

$$l = \frac{F}{\pi d_{\text{вн}}} = \frac{0,0035}{3,14 \times 4 \times 0,001} = 0,277 \text{ м} . \quad (3.30)$$

В качестве теплоизоляционного материала выбран асбест из условия:

$$\lambda_{\text{из}} < \frac{\alpha_2 \times d_2}{2} , \quad (3.31)$$

где α_2 – коэффициент теплоотдачи стенки; d_2 – наружный диаметр змеевика.

$$\lambda_{\text{из}} = 0,2 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}} < \frac{636 \times 8 \times 10^{-3}}{2} = 2,544 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}} . \quad (3.32)$$

Толщина теплоизолирующего материала определяется по формуле:

$$\delta = 2,75 \frac{d_2^{1,2} \times \lambda^{1,35} \times t_c^{1,73}}{q_i^{1,5}} , \quad (3.33)$$

где λ – коэффициент теплопроводности асбеста; q_i – удельный поток с поверхности змеевика.

Удельный поток с поверхности змеевика q_i вычисляется по формуле:

$$q_i = \frac{\lambda \times \pi \times d_m}{\delta \times \varphi} \times (t_c - t_v) , \quad (3.34)$$

где $d_m = (d_1 + d_2) / 2$ – средний диаметр; $\varphi = d_1 / d_2$.

$$q_i = \frac{0,2 \times \pi \times \left(\frac{8+4}{2}\right) \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3} \times \frac{4}{8}} \times (400 - 20) = 1431 \frac{\text{Дж}}{\text{м}} . \quad (3.35)$$

Тогда толщина изоляционного слоя равна:

$$\delta = 2,75 \frac{(8 \times 10^{-3})^{1,2} \times 0,2^{1,35} \times 400^{1,73}}{1431^{1,5}} = 0,021 \text{ м} . \quad (3.36)$$

Потери, связанные с отводом тепла излучением, определяются по формуле:

$$Q_{\text{л}} = 5,67 \times F \times \varepsilon \times \left[\left(\frac{T_{\text{с}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{в}}}{100} \right)^4 \right], \quad (3.37)$$

где $\varepsilon = 0,95$ степень черноты асбеста; $T_{\text{с}}$ – температура асбеста; $T_{\text{в}}$ – температура окружающего воздуха.

$$Q_{\text{л}} = 5,67 \times \pi \times (8 + 21) \times 10^{-3} \times 0,96 \times 0,277 \times \left[\left(\frac{90+273}{100} \right)^4 - \left(\frac{20+273}{100} \right)^4 \right] = 1,358 \text{ Дж} . \quad (3.38)$$

Наличие экрана вокруг змеевика с теплоизоляционным слоем уменьшает потери излучением в 2 раза. Таким образом $Q_{\text{л}} = 0,7 \text{ Дж}$.

Потери, связанные с теплопроводностью асбеста определяются по следующей формуле:

$$Q_{\lambda} = \lambda_{\text{а}} \times F \times \Delta T = 0,2 \times \pi \times 8 \times 10^{-3} \times 0,277 \times (400 - 90) = 0,431 \text{ Дж} . \quad (3.39)$$

Тепло, выделяемое во вторичной обмотке трансформатора, определяется по закону Джоуля-Ленца и определяется как:

$$Q = Q_{\text{л}} + Q_{\lambda} + Q = U \times I. \quad (3.40)$$

Пределы регулирования тока во вторичной обмотке составляют 50-250 А. Сопротивление змеевика рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{Q}{I^2}, \quad (3.41)$$

где I – ток во вторичной обмотке трансформатора, равный 250 А.

$$R = \frac{843,131}{50^2} = 0,338 \text{ Ом}$$

Электрическое сопротивление рассчитывается также по формуле:

$$R = \frac{\rho \times l}{S}, \quad (3.42)$$

где ρ – удельное электрического сопротивление материала змеевика; l – длина змеевика; S – площадь поперечного сечения змеевика.

Площадь поперечного сечения змеевика определяется по следующей формуле:

$$S = \frac{\pi}{4} (d_{\text{внешн}}^2 - d_{\text{внутр}}^2), \quad (3.43)$$

Таким образом длина змеевика находится по формуле:

$$l = \frac{R \times S}{\rho} = \frac{R \times \frac{\pi}{4} (d_{\text{внешн}}^2 - d_{\text{внутр}}^2)}{\rho} = \frac{0,338 \times \frac{\pi}{4} \times 10^{-6} (64 - 16)}{976 \times 10^{-9}} = 13 \text{ м.} \quad (3.44)$$

Для нагрева воздуха до заданных параметров процесса и исходя из ХПК стока с учетом тепловых потерь необходим змеевик длиной 13 м. В перспективе стоит вопрос использования в установке экономайзера, который представляет конструкцию в виде «труба в трубе». Однако при использовании в качестве нагревателя конструкции змеевика на практике осложняет применение экономайзера, поскольку получается система «змеевик в змеевике», которую осуществить очень сложно. Не должно быть никаких касаний наружной стенки одной трубки с внутренней стенкой другой, иначе будут иметь место локальные перегревы, что приведет к тепловым потерям и уменьшению срока службы столь сложной конструкции. В промышленных масштабах использование экономайзера представляет собой гораздо более простую задачу, поскольку размеры промышленных помещений позволяют использовать конструкцию нагревателя не в виде змеевика, а в виде прямой трубы.

3.4. Выводы по Главе 3

Согласно заявленным цели и задачам исследования настоящей диссертационной работы приведены три основные установки для проведения экспериментов. Выбраны методы исследований, проведены модернизации экспериментальных установок; предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред; сконструирована и описана экспериментальная установка для утилизации молибденсодержащего водного стока с использованием сверхкритических флюидных сред. Описаны теоретическое обоснование выбранных подходов с анализом их преимуществ и ограничений, а также детальное описание модернизированных экспериментальных установок с указанием их конструктивных особенностей, рабочих параметров и контрольных точек измерений. Полученные решения обладают значительной научной новизной и могут быть успешно применены в экспериментальной теплофизики, химической и нефтехимической промышленности и др.

Глава 4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ)

В данной главе приведены результаты исследований по определению теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) основных компонентов исследуемого молибденсодержащего водного стока и его самого, а также установлены закономерности изменения теплоемкости и теплопроводности от параметров состояния и концентрации.

4.1. Исследование изобарной теплоемкости образцов молибденсодержащего водного стока

4.1.1. Результаты исследования изобарной теплоемкости монопропиленгликоля

Обзор литературы показывает, что существуют очень ограниченные данные о теплоемкости монопропиленгликоля при высоких температурах и давлениях. Поиск литературы проводился на основе архива TRC / NIST. Теплоемкость чистого монопропиленгликоля измерена авторами [70, 101, 112, 143, 160, 176, 179] различными типами калориметров (см. табл. 4.1). Первые исследования теплоемкости монопропиленгликоля, выполненные в работе [143], в 1927 году, охватывают область кристаллического состояния и частично жидкого состояния при температурах (91,1 – 276,6) К. В работе [101] 1952 года температурный диапазон был расширен до 460 К. В 2002 году в работе [160] были измерены теплоемкости монопропиленгликоля на линии насыщения в интервале температур (300,15 – 600,15) К. По этим данным Миланом Забрански были предложены обобщенные уравнения для расчета теплоемкости в области жидкого состояния, вплоть до 600,15 К [176]. Все предыдущие известные измерения теплоемкости монопропиленгликоля были сделаны при атмосферном давлении (см. табл. 4.1). В литературе не было

найден данных о теплоемкости под давлением. Настоящая диссертационная работа является первым отчетом об измерениях теплоемкости монопропиленгликоля при высоких давлениях. В таблице 4.1 обобщены экспериментальные измерения теплоемкости [70, 112, 143, 160, 176, 181, 188, 191] жидкого монопропиленгликоля, о которых сообщалось в литературе. Эти данные имеют неопределенность в диапазоне (1 - 2) %. Большинство имеющихся сведений о теплоемкости монопропиленгликоля при атмосферном давлении были получены с применением периодических калориметров, обеспечивавших точность измерений с погрешностью до 1 % (см. табл. 4.1), однако объем таких данных ограничен.

В научной литературе насчитывается лишь небольшое число исследований, в которых представлены значения теплоемкости указанного вещества в жидкой фазе [158, 167, 171, 180]. При этом данные, относящиеся к условиям высокого давления и приведенные в работе [179], были получены не прямыми измерениями, а косвенным методом — через определение скорости звука. Рассчитанные значения теплоемкости при высоком давлении охватывают узкий температурный интервал (293,15 - 313,15) К, а их погрешность колеблется в пределах (0 - 3) %. Перечисленные источники использовались в настоящей работе для сопоставления с полученными результатами.

Сравнительный анализ, представленный в таблице 4.1, демонстрирует, что новые экспериментальные данные, полученные в рамках диссертационного исследования, значительно дополняют и расширяют существующую базу данных по теплоемкости монопропиленгликоля, особенно в области высоких температур, достигающих 463,15 К, и давлений до 147,1 МПа. При этом литературы показал, что хотя данные о теплоемкости при атмосферном давлении в литературе имеются в большом количестве, исследований в диапазонах высокого давления не существуют.

Исходя из основной цели настоящей диссертационной работы, было исследовано расширение существующей базы данных по термодинамическим свойствам для монопропиленгликоля за счет новых экспериментальных

данных по теплоемкости при (до 147,1 МПа) давлениях и высоких (298,15 - 463,15) К температурах.

Образец монопропиленгликоля был предоставлен компанией BASF (Германия) с чистотой 99,8 % мол. (ГЖХ / ГС) ($n_D^{20} = 1,4333$, $\rho^{25} = 1036$ кг/м³). Образцы были использованы без дальнейшей очистки. Описание образца приведено в таблице 4.2.

Таблица 4.1

Измерение теплоемкости монопропиленгликоля по данным литературных источников

№	Чистота	Температура, К	Диапазон давлений, МПа	Метод ^a	Неопределённость	Первый автор [источник]
1.	н/о	194,3 - 276,6	0,098	IBC	1,0	Паркс [143]
2.	н/о	303,1	0,098	IBC	n/a	Кавайзуми [112]
3.	99,87	298,15 - 363,15	0,098	DCC	0,6	Зарипов [181]
4.	99,95	300,15 – 600,15	Sat	DSC	1,0	Стил [160]
5.	н/о	288,75 – 388,65	0,098	n/a	n/a	[70]
6.	99,5	293,1 - 363,1	0,098	DSC	2,0	Янг [176]
7.	99,5	293,15 – 318,15	0,098 - 101 ^b	SS	0,3	Зоревски [191]
8.	99,5	283,15 - 313,15	0,098	DSC	0,5	Земанкова [188]
9.	99,8	333,15 - 473,15	0,098 - 29,4	SCITS-400	2,8	Эта работа
10.	99,8	298,15 - 363,15	0,098 - 147,1	DCC	2,8	Эта работа

*изопериболические калориметры периодического действия (^aIBC), дифференциальные калориметры теплопроводности (DCC), дифференциальные сканирующие калориметры (DSC), а также сканирующий калориметр ITS-400 (SCITS-400). Акустические исследования (SS) включают определение скорости звука. Расчетные данные (^b) получены на основе акустических измерений в условиях повышенных давлений, при этом Sat обозначает параметры на линии насыщения.

Теплоемкость монопропиленгликоля измерена на базе сканирующего (ИТС-400) (см. Глава 3, рис. 3.2) калориметра, с автоматизированной системой сбора данных.

Используемый образец монопропиленгликоля

ХН	Производство	Чистота образца до, %	Чистота образца после, %	Метод количественного анализа
Пропан-1,2-диол	BASF Societas Еуропаеа, «БАСФ» (Германия)	99,8	99,8	Газожидкостная хроматография

Расчетная формула метода измерения теплоемкости C_p в сканирующем калориметре имеет вид, приведенный в выражении (3.13).

Для вычисления теплоемкости в соответствии с уравнением (3.13) необходимо проведение сравнительных измерений с использованием эталонных жидкостей.

Данная формула позволяет определять теплоемкость жидких веществ в диапазоне давлений до 30 МПа и температур (298–473) К. В исследовании применялся относительный метод измерений с применением камеры постоянного объема [163], где в качестве референсных веществ выступали дистиллированная вода и бутанол, чьи теплоемкостные характеристики хорошо изучены и подтверждены литературными данными [21, 59].

Надежность полученных результатов, достигнутая благодаря использованию калориметрической установке, работающей по принципу дифференциального сканирования, была дополнительно верифицирована посредством контрольных замеров теплоемкости воды. ($n_D^{20} = 1,3329$, $\rho_4^{25} = 997,1 \text{ кг/м}^3$) [186] и н-бутилового спирта ($n_D^{20} = 1,3995$, $\rho_4^{25} = 809,5 \text{ кг/м}^3$) [110].

При этом необходимо отметить, что отклонения данных по изобарной теплоемкости чистой воды при $P < 147,1 \text{ МПа}$ и температурах (298–348) К от данных, приведенными в [59], не превышало 1 %. Результаты контрольных измерений изобарной теплоемкости н-бутилового спирта, выполненных на сканирующем калориметре, при давлениях до 50 МПа согласуются с литера-

турными данными [18-20] в пределах суммарных неопределенностей результатов измерений (2 – 3) %.

Измерения теплоемкости монопропиленгликоля в зависимости от температуры и давления проведены в диапазоне (298,15 – 473,15) К и давлений (0,098 – 147) МПа. Измеренные значения теплоемкости, полученные на теплопроводящем и сканирующим калориметрах приведены в таблице 4.3.

Некоторые выбранные экспериментальные результаты для теплоемкости для образца монопропиленгликоля показаны на рисунке 4.1, а на рисунке 4.2 и 4.3 в зависимости C_p от P и C_p от T . Как можно заметить из рисунка 4.1 при низких изобарах (до 30 МПа) температурное поведение C_p T -кривые имеют незначительную кривизну, а высокие изобары (30 - 147) МПа почти линейны. Кроме того, как можно видеть из рисунка 4.2, при низких и высоких изотермах зависимости теплоемкости от давления являются почти линейными ($(\partial C_p / \partial P)_T \approx const$), в то же время значение производной $(\partial C_p / \partial P)_T$ при высоких изотермах растет.

На рисунке 4.3 показана температурная зависимость теплоемкости монопропиленгликоля при атмосферном давлении вместе с представленными некоторыми данными из таблицы 4.3.

Полученный массив данных представлен в виде полиномиальной зависимости от P, T вида:

$$C_p(P, T) = a_0 + a_1 P + a_2 T + a_3 PT + a_4 P^2, \quad (4.1)$$

где $C_p(P, T)$ - изобарная теплоемкость при давлении P (МПа) и температуре T (К), Дж/(г·К); a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 – подгоночные параметры (см. табл.4.4). Для оценки соответствия уравнение (4.1), было рассчитано абсолютное среднее процентное отклонение (AAD) и стандартное отклонение (St. Dev):

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|C_{p_{iexp}} - C_{p_{ical}}|}{C_{p_{iexp}}}, \quad (4.2)$$

$$St. Dev = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Cp_{i exp} - Cp_{ical})^2}{N - m} \right)^{1/2}, \quad (4.3)$$

где N – количество точек данных; m - количество подгоночных коэффициентов.

Таблица 4.3

Теплоемкость монопропиленгликоля
в зависимости от температуры и давления

Р, МПа	С _р , Дж/(г·К)	Р, МПа	С _р , Дж/(г·К)	Р, МПа	С _р , Дж/(г·К)	Р, МПа	С _р , Дж/(г·К)
Т = 298,15 К							
0,098	2,499	9,8	2,448	19,6	2,383	29,4	2,356
0,098	2,483	9,8	2,440	19,6	2,380	29,4	2,347
0,098	2,503	9,8	2,468	19,6	2,384	29,4	2,336
-	—	9,8	2,449	19,6	2,384	29,4	2,385
-	—	—	—	19,6	2,371	29,4	2,358
Т = 323,45 К							
0,098	2,644	9,8	2,567	19,6	2,455	29,4	2,402
0,098	2,647	9,8	2,556	19,6	2,475	29,4	2,408
0,098	2,635	9,8	2,567	19,6	2,481	29,4	2,402
-	—	9,8	2,563	19,6	2,477	29,4	2,453
Т = 363,56 К							
0,098	2,872	9,8	2,736	19,6	2,582	29,4	2,557
0,098	2,871	9,8	2,765	19,6	2,605	29,4	2,544
0,098	2,871	9,8	2,722	19,6	2,580	29,4	2,578
0,098	—	9,8	2,725	—	—	—	—

Экспериментальные значения теплоемкости в зависимости от давления и температуры приведены в таблице 4.3, а подгоночные коэффициенты и AAD приведены в таблице 4.4.

Параметры корреляции теплоемкости C_p с давлением и температурой и значения AAD (уравнение (4.2)) для монопропиленгликоля действительны для диапазона температур (298,15 - 473,15) К и диапазона давлений (0,1 – 147) МПа.

Статистика отклонений между нынешними измерениями теплоемкости и расчетами по формуле (4.2), (4.3): AAD = 0,42 %; St. Dev = 1,67 %, St. Err. = 0,54 %, макс. отклонение (Max. Dev) = 2,07 %.

Таблица 4.4

Коэффициенты для расчета теплоемкости в диапазоне температур (298,15 - 473,15) К и давлений от (0,098 – 147) МПа

a_j	DCC ITS
a_0 , Дж/(г К)	0,874887092
a_1 , Дж/(г К МПа)	0,005334193
a_2 , Дж/(г К ²)	0,003101407
a_3 , Дж/(г К ² МПа)	$-1,41627 \cdot 10^{-05}$
a_4 , Дж/(г К ² МПа ²)	$1,24341 \cdot 10^{-06}$
St. Dev, %	1,67%
AAD	0,42%

Как можно заметить на рисунке 4.1 полученные изобары теплоемкости имеют незначительную кривизну, но при $P=29,4$ МПа изобара уже близка к линейности. Данные значения подтверждаются ранее озвученном полученным массивом данных. При высоких давлениях (кривая 4, см. рис. 4.1) сильное сжатие может приводить к структурным изменениям (например, переходу в более плотную фазу), если монопропиленгликоль приближается к сверхкритическому состоянию, C_p может резко возрасти вблизи критической точки. В общем случае для жидкостей C_p обычно уменьшается с ростом давления, так как молекулы теряют часть степеней свободы из-за ограниченного объема.

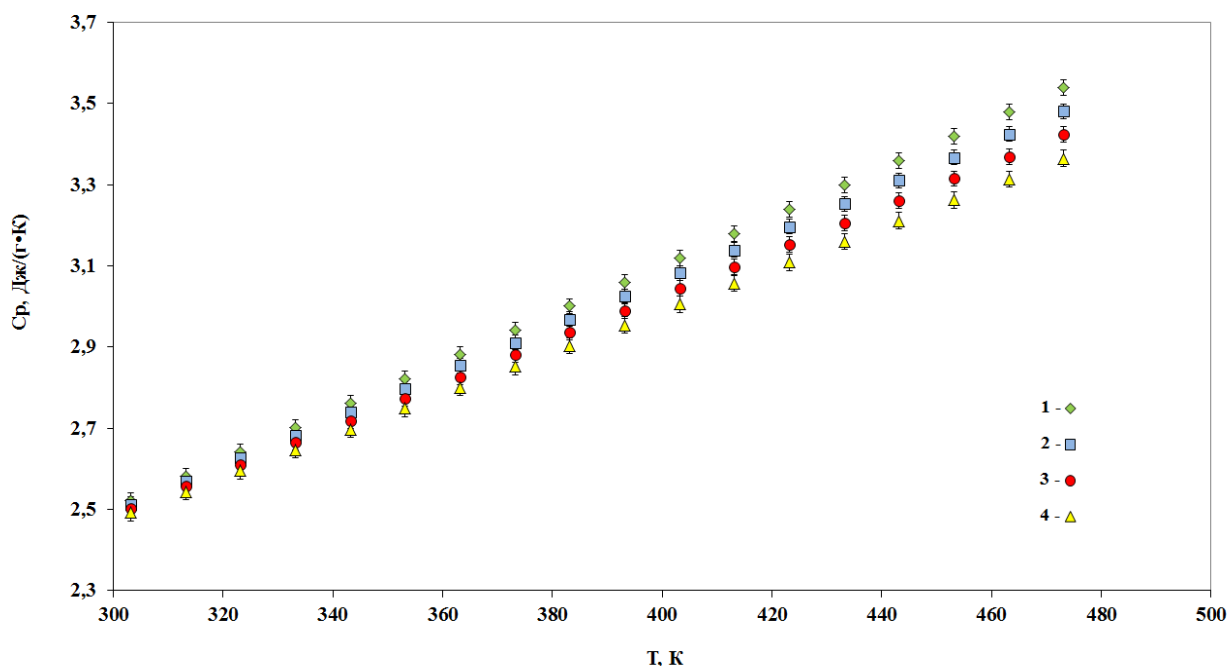


Рисунок 4.1 - Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция температуры при различных давлениях: 1 – 0,098 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

Из рисунка 4.2 видно, что изотермы изобарной теплоемкости почти линейны ($(\partial C_p / \partial P)_T \approx const$), но значение производной $(\partial C_p / \partial P)_T$ с ростом температуры растет. Наибольшие изменения теплоемкости происходят в области низких давлений (0–20 МПа) и низких температур (298–363 К). Давление снижает значения теплоемкости, так как сжимает жидкость и ограничивает подвижность молекул, а температура при этом увеличивает, так как усиливает тепловое движение и требует больше энергии для нагрева.

На рисунке 4.3 показано отклонение (%) экспериментальных значений теплоемкости настоящего исследования диссертационной работы от расчетных и литературных данных. Согласие с наиболее надежными литературными данными находится в пределах (0,94 - 2,98) %.

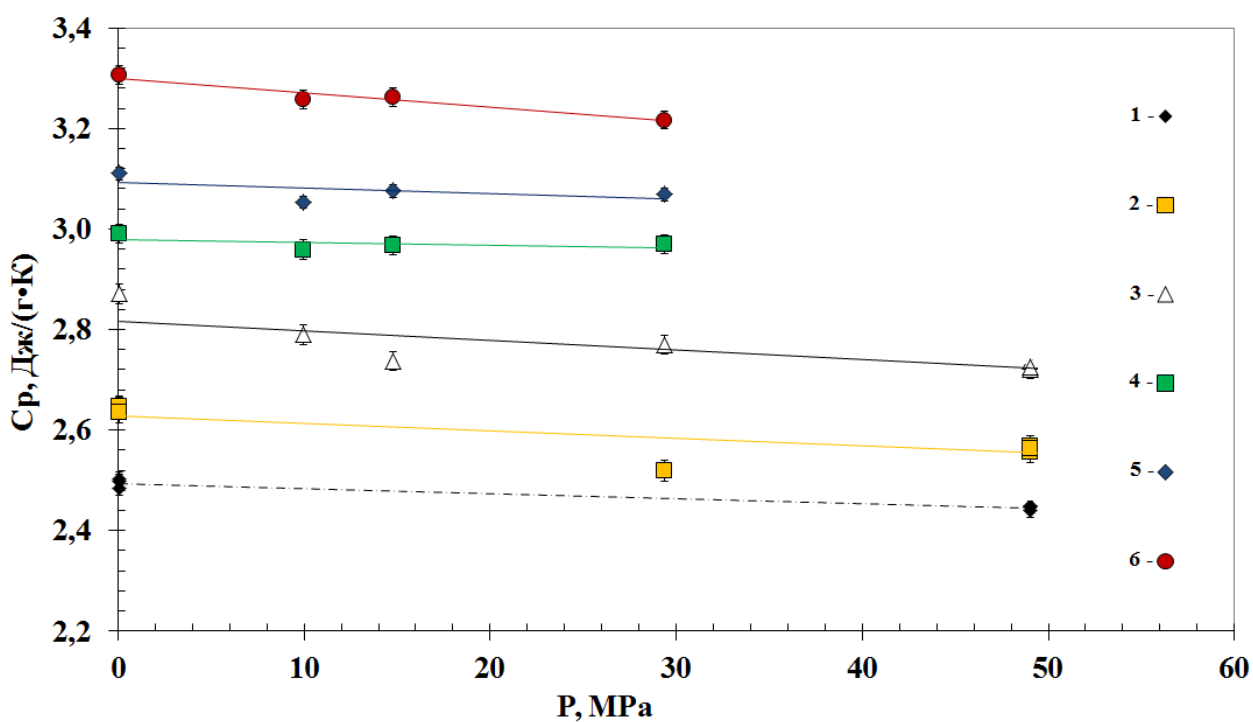


Рисунок 4.2 - Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция давления при различных температурах; 1 – 298,15 К; 2 – 323,15 К; 3 – 363,15 К; 4 – 403,15 К; 5 – 423,15 К; 6 – 453,15 К

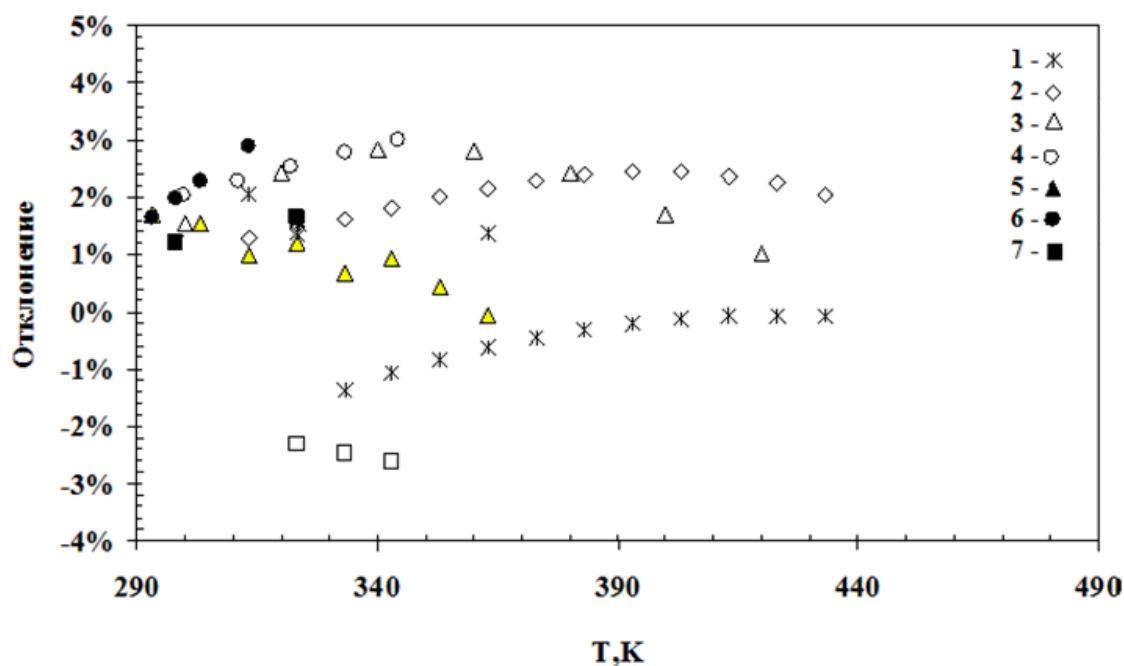


Рисунок 4.3 - Отклонение экспериментальных данных по теплоемкости при атмосферном давлении: 1 – автор Зарипов [181]; 2 – автор Забранский [179]; 3 – Справочник Варгафтика [19]; 4 – автор Стил [160]; 5 – база данных The Dow Chemical Company [70]; 6 – автор Янг [176]; 7 – автор Земанкова [188]

Расчетные данные (уравнение 4.1) завышены в исследованном диапазоне температур и давлений в среднем на 2,28 % (см. рис. 4.4). А если учесть, что при расчете были использованы опорные значения теплоемкости работ Забрански, то расхождения могут уменьшиться примерно на 1%.

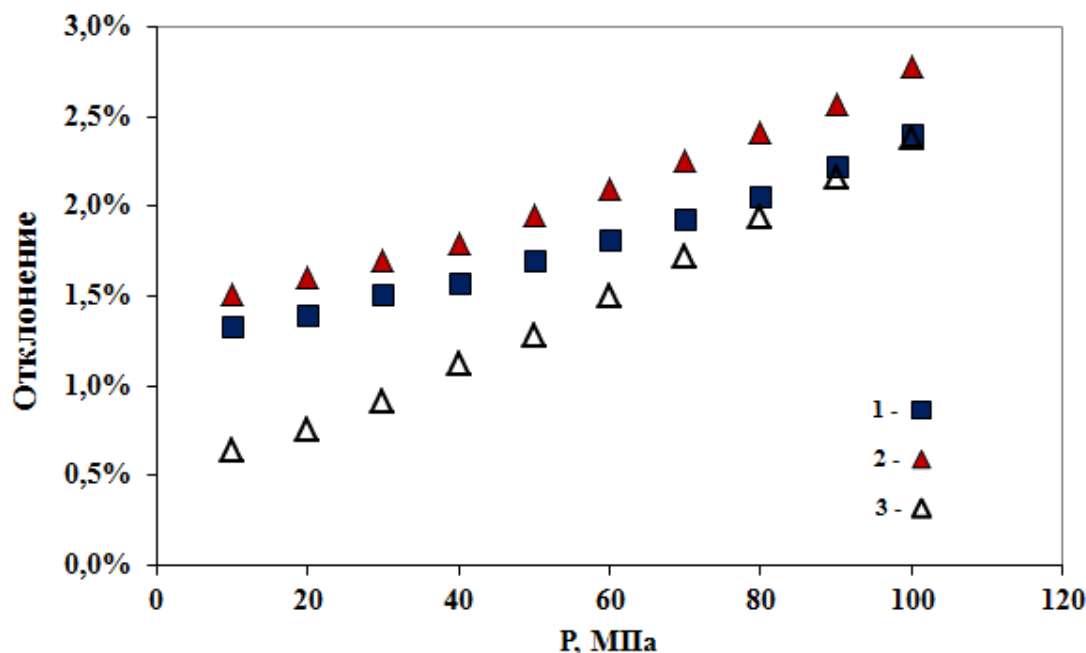


Рисунок 4.4 - Расхождение между вычисленными значениями теплоемкости монопропиленгликоля и данными, представленными в работе Забранского [179] в зависимости от давления при T: 1 – 298,15 К; 2 – 303,15 К; 3 – 313,15 К

Проведенные экспериментальные данные по монопропиленгликолю при атмосферном давлении демонстрируют удовлетворительное соответствие с наиболее достоверными литературными источниками (см. табл.4.5), причем наблюдаемые расхождения не выходят за пределы неопределенности измерений. Максимальные отклонения не превышают 1,0% во всем исследованном диапазоне давлений, при этом наименьшие расхождения (менее 0,5%) наблюдаются при давлениях ниже 60 МПа для всех температурных режимов. Особый интерес представляет область высоких давлений (80 – 120) МПа, где отмечается увеличение расхождений до (0,8-1,0) % для температур 303,15 К и 313,15 К, в то время как при 298,15 К отклонения остаются стабильно низкими (не более 0,5%).

Таблица 4.5

Статистика отклонений экспериментальных данных от уравнения
при атмосферном давлении (см. рис. 4.3)

Источник (см. рис. 4.3)	Отклонение полученных результатов, %
(2) автор Забрански [179]	1,9
(4) автор Стил [160]	1,99
(6) автор Янг [176]	1,07
(5) база данных The Dow Chemical Company [70]	3,03
(1) автор Зарипов [181]	1,07
(7) автор Земанкова [188]	2,25
автор [184, 185]	1,78
Настоящая работа	2,63

Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости (C_p) 25%-ного водного раствора монопропиленгликоля, полученные в широком диапазоне температур (до 473,15 К) и повышенных давлений (до 29,4 МПа), представлены графически на рисунке 4.5.

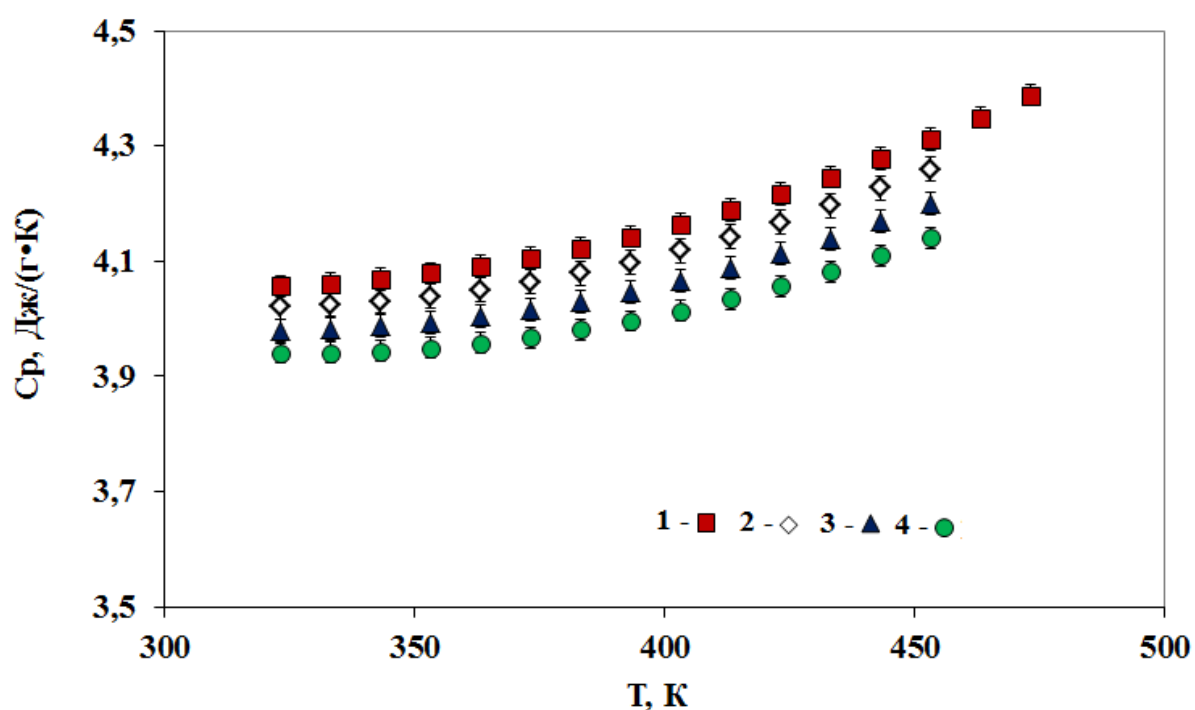


Рисунок 4.5 - Изобарная теплоемкость 25 % водного раствора монопропиленгликоля как функция температуры при различных давлениях: 1 – 1,176 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

Значения теплоемкости демонстрируют характерный рост с увеличением температуры для всех исследуемых давлений. Наибольшие значения C_p наблюдаются при минимальном давлении (1,176 МПа), тогда как с ростом давления до 29,4 МПа отмечается систематическое снижение теплоемкости на (0,2 - 0,3) кДж/(кг·К) во всем температурном диапазоне. Особенно выраженное влияние давления на теплоемкость прослеживается в области высоких температур (450 – 500) К, где разница между значениями при 1,176 МПа и 29,4 МПа достигает максимума. Полученные данные свидетельствуют об обратной зависимости между давлением и изобарной теплоемкостью исследуемого раствора в указанных условиях.

Теплоемкость водного раствора монопропиленгликоля при атмосферном давлении в пределах погрешности измерения ($\pm 4 \%$) согласуется с литературными данными (см. рис. 4.6). Отличия от данных, полученных, ранее исследователями Рузиска и Филлипова [101], связаны в основном с погрешностью их измерений, обусловленной процедурой двойного дифференцирования PVT данных.

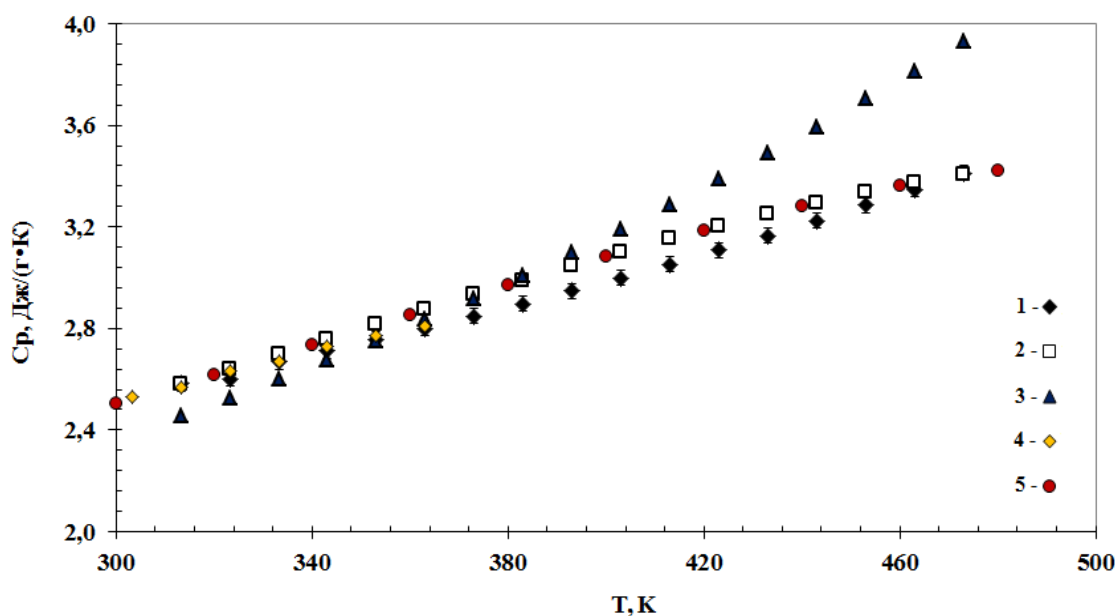


Рисунок 4.6 - Отклонения результатов измерения изобарной теплоёмкости водного раствора монопропиленгликоля как функция температуры при атмосферном давлении: 1 – автор Аетов (настоящая работа); 2 – автор Стилл [160]; 3 – автор Рузicka [101]; 4 – автор Янг [176]; 5 – автор Забрански [179]

Измерения теплоемкости монопропиленгликоля проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях высоких давлений (0,1 - 30) МПа и широкого температурного диапазона (313,15 – 473,15) К, при этом относительная стандартная неопределенность экспериментальных данных составила 2,8%. Результаты демонстрируют хорошую согласованность данных (отклонения в пределах $\pm 0,4$ кДж/(кг·К)) в области низких температур (300 - 380) К, где все кривые группируются в диапазоне (3,2 – 3,6) кДж/(кг·К). При температурах выше 420 К наблюдается увеличение расхождений между данными разных исследователей до 0,8 кДж/(кг·К), при этом результаты настоящей работы (кривая 1) занимают промежуточное положение между экстремальными значениями. Особый интерес представляет область (460 - 500) К, где проявляется систематическое занижение значений теплоемкости в работах Забранского (кривая 5) по сравнению с другими исследованиями. Полученные данные подтверждают воспроизводимость измерений теплоемкости в низкотемпературной области и выявляют существенный разброс результатов при высоких температурах, что связано с различиями в методиках измерений и чистотой используемых образцов.

4.1.2. Результаты исследования изобарной теплоемкости ацетофенона

В рамках реализации поставленных исследовательских задач проведены измерения изобарной теплоемкости ацетофенона в расширенных термодинамических условиях, охватывающих температурный интервал до 473,15 К и область давлений до 29,4 МПа. Характеристики исследуемого образца, включая чистоту, представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Используемый образец ацетофенона

ХН	Производство	Чистота образца до, %	Чистота образца после, %	Метод количественного анализа
1-фенилэтанон-1	«Across Organics» (США)	99,9	99,9	Газожидкостная хроматография

На рисунке 4.7 приведены результаты исследований изобарной теплоёмкости ацетофенона.

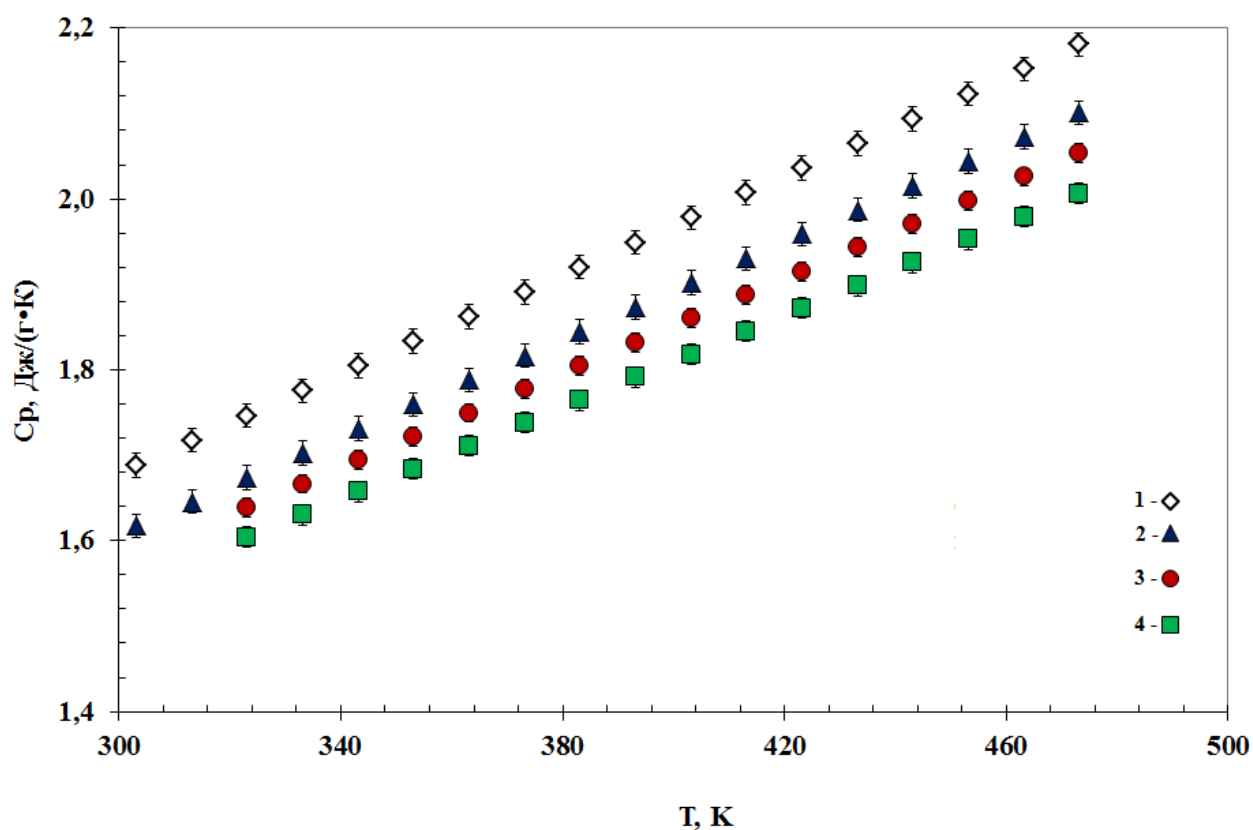


Рисунок 4.7 - Изобарная теплоемкость ацетофенона как функция температуры при различных давлениях: 1 – 0,098 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

Из приведенного рисунка видно, что температурное поведение C_p имеет практически линейную зависимость, в то же время значение производной теплоёмкости от давления с ростом температуры увеличивается. Во всех

случаях теплоемкость монотонно возрастает с увеличением температуры, что типично для органических жидкостей, так как при нагревании усиливаются колебательные и вращательные степени свободы молекул и ослабевают межмолекулярные взаимодействия (например, диполь-дипольные силы). Разница между кривыми наиболее заметна при низких температурах $\sim (300 - 350)$ К и сглаживается при приближении к 500 К.

4.1.3. Результаты исследования изобарной теплоемкости молибден-содержащего водного стока

Исследование теплоемкости образцов обсуждаемого водного стока различной концентрации и изучение влияния эмульгирования на их теплоемкость проведены в интервале температур (323 – 473) К при атмосферном давлении (см. рис. 4.8).

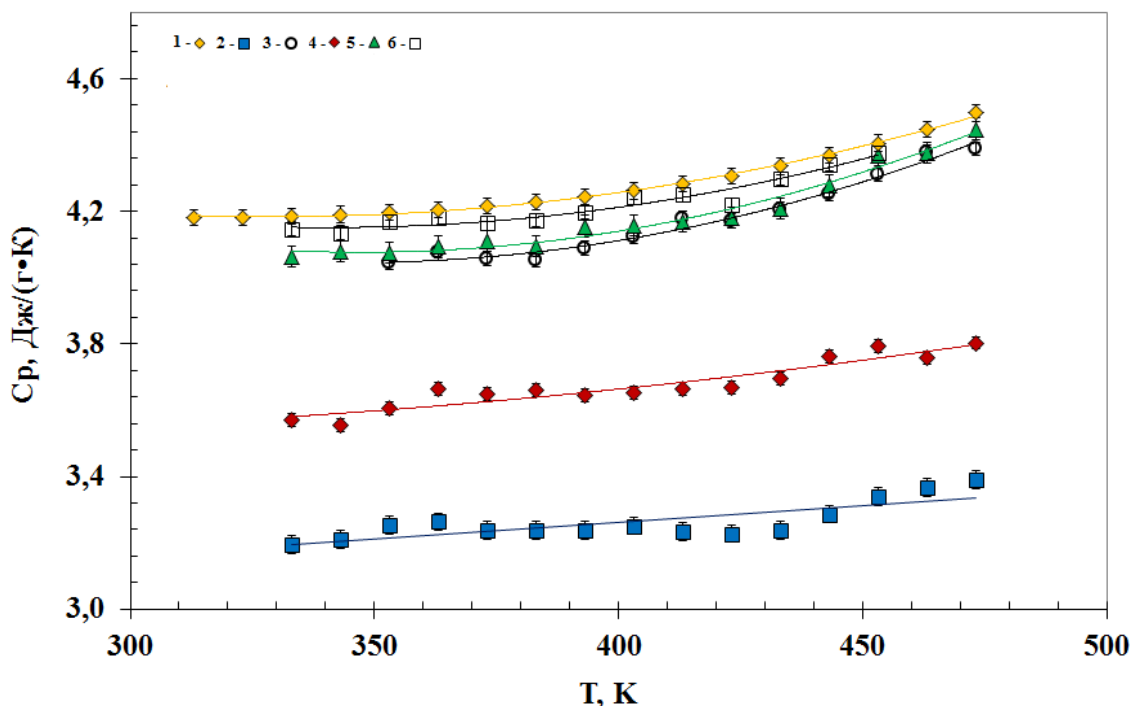


Рисунок 4.8 - Изобарная теплоемкость дистиллированной воды и промышленного водного стока ПАО «НКНХ» разной концентрации и влияния эмульгирования в зависимости от температуры: 1 – дистиллированная вода; 2 – исходный сток; 3 – 20% сток; 4 – 20 % сток с УЗ обработкой 60 с; 5 – 5 % сток; 6 – 5 % сток с УЗ обработкой, равной 60 секунд

Образцы 20 % и 5 % концентрации водного стока исследованы как без, так и с предварительным эмульгированием с использованием ультразвукового воздействия. Величина изобарной теплоемкости стока при атмосферном давлении в результате проведения его ультразвуковой обработки возрастает и стремится к значениям, характерным для дистиллированной воды. При этом влияние эмульгирования на теплоемкость исследуемой системы тем значимее, чем ниже концентрация исследуемого стока. Применение ультразвуковой активации реакционных смесей представляет собой эффективный подход к интенсификации химических процессов в сверхкритических флюидных средах, особенно для систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов [58, 65, 67, 69, 90]. Это было обусловлено в целях проверки влияния предварительного эмульгирования стока на эффективность утилизации конкретного процесса.

Предварительное эмульгирование (ультразвуковая обработка) способствует формированию устойчивых эмульсий, что приводит к существенному уменьшению энергопотребления процесса сверхкритического водного окисления (СКВО), обеспечивает увеличение межфазной поверхности в субкритических условиях, а также интенсифицирует кинетику реакции и повышает эффективность очистки сточных вод. В экспериментальных исследованиях использовался высокоэффективный ультразвуковой гомогенизатор Hielscher UIP 1000hd (Германия), специально разработанный для создания высокодисперсных коллоидных систем и оптимизации скорости протекания разнообразных химико-технологических процессов.

В этом же диапазоне температур проведено исследование изобарной теплоемкости промышленного водного стока, осуществленное в диапазоне давлений (0,098 - 24,5) МПа (см. рис. 4.9).

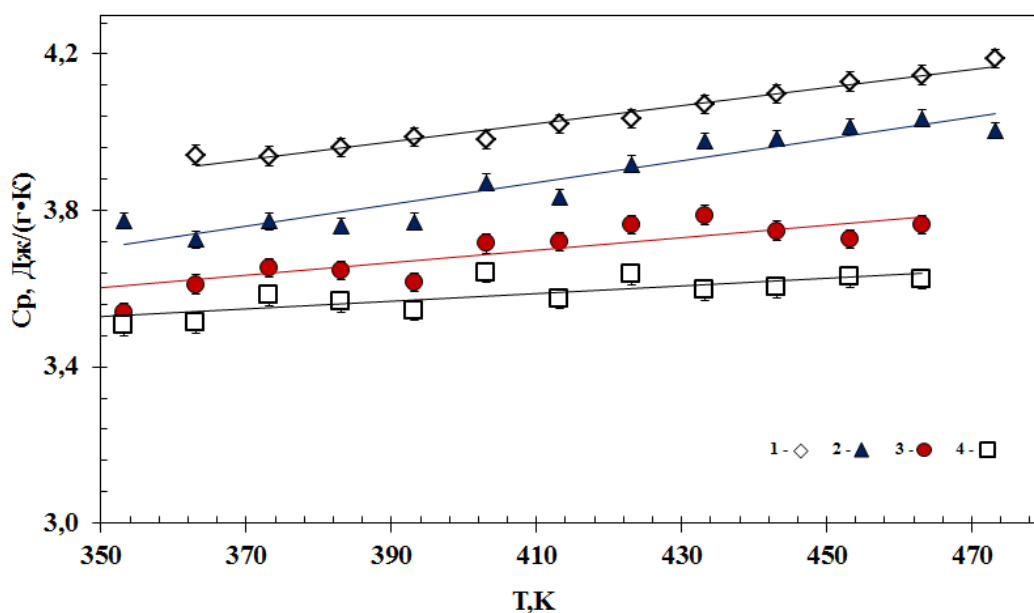


Рисунок 4.9 - Изобарная теплоемкость промышленного водного стока как функция температуры при различных давлениях:

1 – $P=0,098$ МПа; 2 – $P=9,8$ МПа; 3 – $P=19,6$ МПа; 4 – $P=24,5$ МПа

Величина изобарной теплоемкости стока при атмосферном давлении в результате проведения его ультразвуковой обработки возрастает и стремится к значениям, характерным для дистиллированной воды. При этом влияние эмульгирования на теплоемкость исследуемой системы тем значимее, чем ниже концентрация исследуемого стока.

Изобары C_p (см. рис. 4.9) промышленного водного стока имеют двух-процентный коридор ошибок. Изобарная теплоемкость стока как функция температуры с ростом давления уменьшается. В целом, характер изменения изобарной теплоёмкости исследованных веществ соответствует характеру изменения C_p углеводородов.

4.1.4 Неопределённость измерений изобарной теплоёмкости

Согласно выражению (3.13) представляем функциональную зависимость изобарной теплоемкости в виде:

$$C_p = f (C_p'', \rho'', \rho, \tau'', \tau, \tau_0, T, P, x), \quad (4.3)$$

Согласно, ранее проводимых исследований на похожих установках [23, 24], были измерены значения, представленные в таблице 4.7 на примере системы «монопропиленгликоль–вода» при давлении 30 МПа и температуре 573 К (см. табл. 4.6).

Таблица 4.7

Неопределённость измерений изобарной теплоёмкости,

где $u(x)$ – выборочное стандартное отклонение и $U_p(\ddot{X})$ - расширенная неопределенность

Функция в выражении (4.3)	Ед. изм.	Результат	Выборочное стандартное отклонение ($u(x)$)	Расширенная неопределенность ($U_p(\ddot{X})$)
C_p''	Дж/(г·К)	5,622	$5,600 \cdot 10^{-2}$	-
ρ''	кг·м ⁻³	718,000	0,100	-
ρ		749,000	1,880	-
τ''	с	29,830	$4,900 \cdot 10^{-2}$	-
τ		28,300	$4,800 \cdot 10^{-2}$	-
τ_0		20,400	$4,100 \cdot 10^{-2}$	-
T	К	573,150	$1,100 \cdot 10^{-1}$	-
P	МПа	30,000	$6,140 \cdot 10^{-2}$	-
x	моль/моль	0,039	$7,990 \cdot 10^{-3}$	-
C_p	Дж/(г·К)	5,100	$3,800 \cdot 10^{-2}$	0,120 (2,400 %)

4.2. Исследование теплопроводности образцов молибденсодержащего водного стока

Исследования теплопроводности основных компонентов молибденсодержащего водного стока проведены на экспериментальной установке (см. рис. 3.11) методом нагретой нити с общей неопределенностью измерений в 3%.

4.2.1. Результаты исследования теплопроводности монопропиленгликоля

Результаты исследования коэффициента теплопроводности λ монопропиленгликоля (см. рис. 4.10) согласуются с литературными данными в пределах неопределенности результатов измерений.

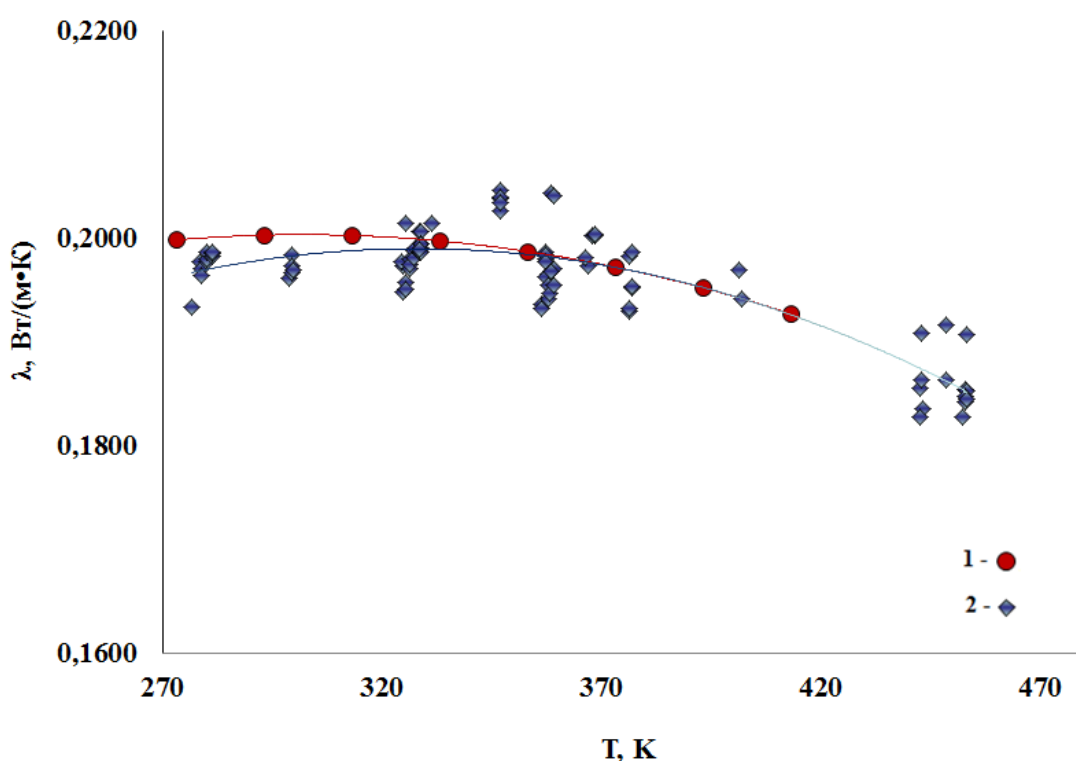


Рисунок 4.10 - Зависимость коэффициента теплопроводности λ монопропиленгликоля при атмосферном давлении от температуры, К: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов (Варгафтик и др.) [20]; 2 – настоящая диссертационная работа

Литературные данные теплопроводности монопропиленгликоля ограничены атмосферным давлением [19, 20, 56, 63, 81, 86, 87, 124, 127, 136]. Полученные при температурах до 453,15 К и атмосферном давлении в пределах неопределенности измерений согласуются с литературными данными. Наблюдается монотонное уменьшение коэффициента теплопроводности с ростом температуры для обоих наборов данных. Результаты настоящей диссертационной работы демонстрируют хорошее согласование с литературными данными во всем исследуемом температурном диапазоне, с максимальным отклонением не превышающим 2%. Особенно близкие значения наблюдаются в области (320 - 420) К, где расхождения между экспериментальными и справочными данными минимальны. Полученные результаты подтверждают достоверность применяемой методики измерений и надежность справочных данных по теплопроводности монопропиленгликоля.

4.2.2 Результаты исследования теплопроводности ацетофенона

В ходе выполнения исследовательских задач были осуществлены измерения коэффициента теплопроводности ацетофенона (см. рис. 4.11). Полученные экспериментальные данные в температурном диапазоне до 437,15 К демонстрируют систематическое отклонение в сторону занижения значений на (5 – 6) % по сравнению с литературными источниками.

Наблюдается монотонное уменьшение коэффициента теплопроводности λ с ростом температуры, что согласуется с типичным поведением органических жидкостей. Расхождение между экспериментальными и справочными данными может быть связано с различиями в методиках измерений или чистотой образца.

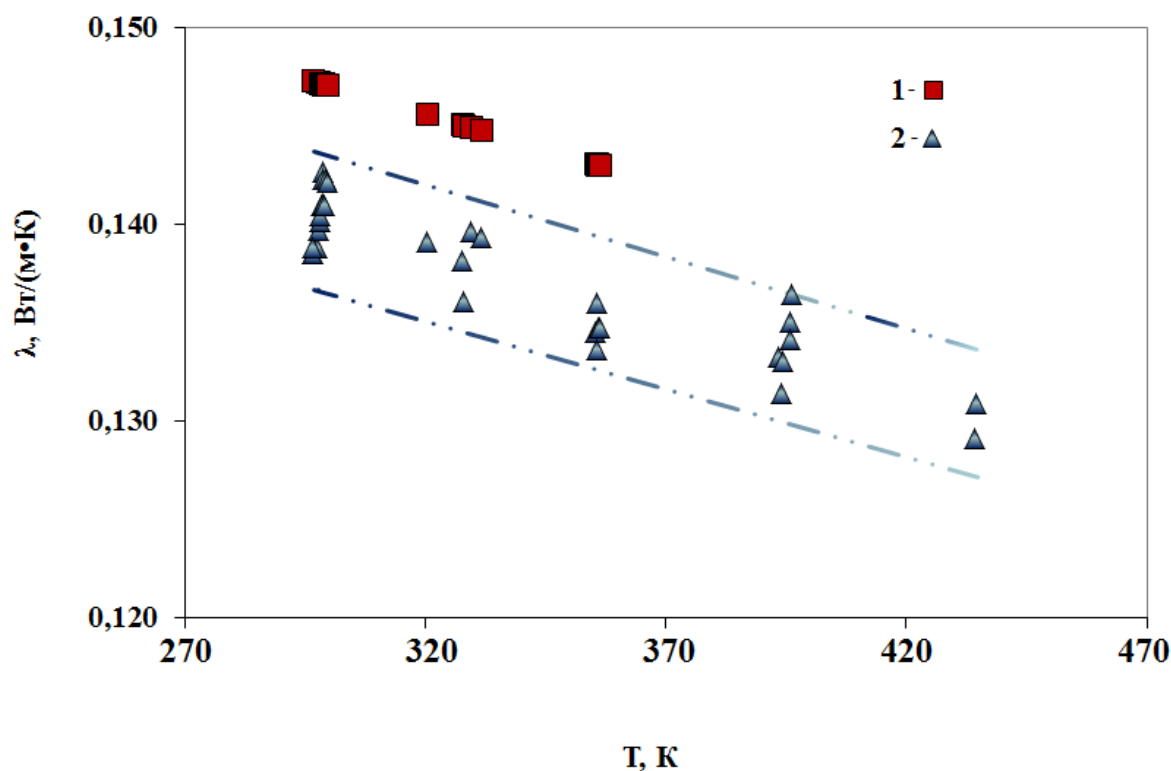


Рисунок 4.11 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ ацетофенона при атмосферном давлении: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов (Варгафтик и др.) [20]; 2 – настоящая диссертационная работа

Теплопроводность ацетофенона измерена до 437,15 К. Полученные данные занижены относительно справочных литературных данных [20] на (5 – 6) %. Теплопроводность ацетофенона впервые измерена при давлениях до 30 МПа и температурах до 473,15 К. График демонстрирует хорошую воспроизводимость экспериментальных данных и подтверждает необходимость уточнения справочных значений теплопроводности ацетофенона.

4.2.3. Результаты исследования теплопроводности молибденсодержащего водного стока

Температурные границы исследования теплопроводности λ молибденсодержащего водного стока ограничены значениями $T=363,15$ К.

Характеристики исследуемого образца представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.7

Используемый молибденсодержащий водный сток

Дата отбора	Место отбора	ρ , кг/м ³	p Н	ХПК, мгО ₂ / л	Состав компонентный	Метод количественного анализа
10.06.2019	г. Нижнекамск, Завод Стирола и полиэфирных смол ПАО «Нижнекамскнефтехим»	1,175	12	667 235	См. Глава 5, табл. 5.2	ГХ-МС и ВЭЖХ

Значения теплопроводности молибденсодержащего водного стока приведены на рисунке 4.12 и ниже данных чистой воды в среднем на 13 %.

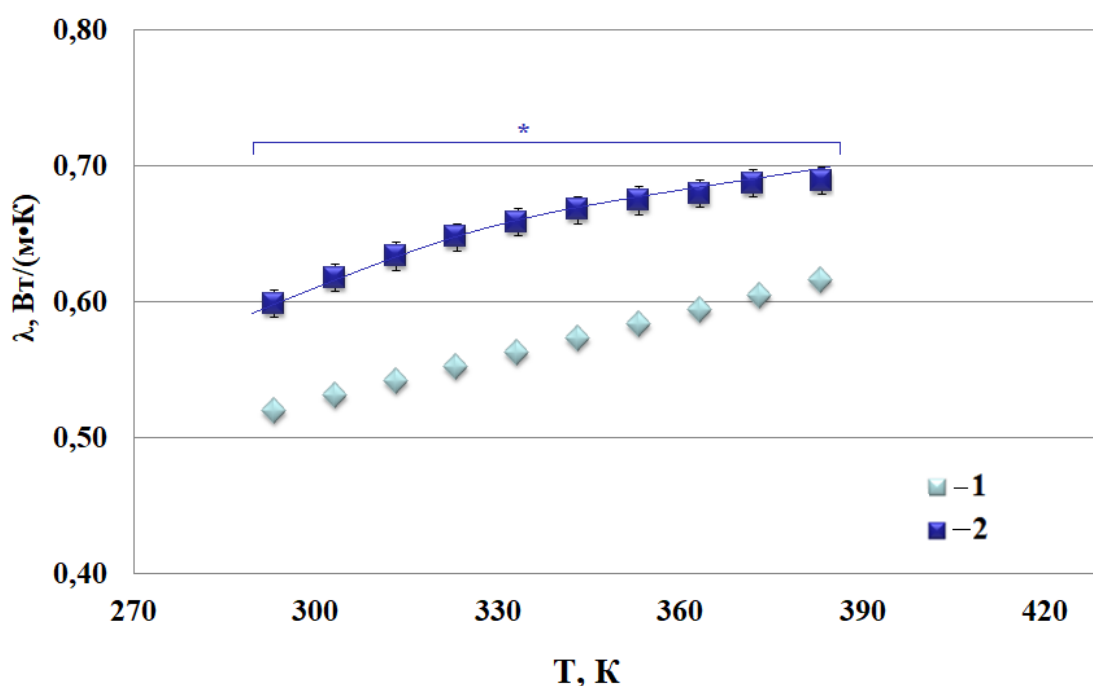


Рисунок 4.12 - Зависимость коэффициента теплопроводности λ молибденсодержащего водного стока при атмосферном давлении: 1 – вода (справочник по теплопроводности жидкостей и газов, Варгафтик и др.) [20]; 2 – настоящая работа (молибденсодержащий водный сток). Статистическая значимость λ молибденсодержащего водного стока с учетом одностороннего t-теста со значением $p < 0.04$ обозначена одной звездочкой (*); error bars, mean \pm SEM

Кривая 1 (см. рис. 4.12) демонстрирует характерное для воды монотонное снижение λ с ростом температуры, тогда как кривая 2 (см. рис. 4.12) показывает систематически более низкие значения теплопроводности на (15 – 25) %. Наблюдаемое снижение λ в молибденосодержащем стоке согласуется с влиянием растворенных частиц на теплоперенос, при этом обе кривые сохраняют сходный тренд уменьшения λ при нагревании. Полученные результаты указывают на существенное влияние молибдена на теплопроводность водной системы, что необходимо учитывать при проектировании теплообменных процессов с подобными растворами. Для результатов λ молибденосодержащего водного стока оценена статистическая значимость группы экспериментов с катализаторами. С помощью t-теста вычислено Р-значение и определена значимость для наборов данных результатов (0,95 level of confidence) [159, 162]. Для результатов р-значение во всех случаях $< 0,05$, следовательно, различия определены, как статистически значимы.

4.2.4 Неопределённость измерений коэффициентов теплопроводности

Согласно выражению (3.16) представляем функциональную зависимость коэффициентов теплопроводности в виде:

$$\lambda = f (A , T_{\text{пр}} , T_{\text{ст}} , Q , Q_{\text{к}} , Q_{\text{из}} , \Delta T_{\text{ст}} , P , T), \quad (4.4)$$

Согласно, ранее проводимых исследований на похожих установках [69, 156], были измерены значения, представленные в (4.4) на примере системы «монопропиленгликоль–вода» при атмосферном давлении и температуре 451 К (см. табл. 4.7).

Таблица 4.7

Неопределённость измерений коэффициентов теплопроводности,
где $u(x)$ – выборочное стандартное отклонение и $U_p(\ddot{X})$ - расширенная неопределённость

Функция в выражении (4.3)	Ед. изм.	Результат	Выборочное стандартное отклонение ($u(x)$)	Расширенная неопределённость ($U_p(\ddot{X})$)
A	m^{-1}	1,2100	$6,200 \cdot 10^{-3}$	-
$T_{пр}$	К	456,100	$2,500 \cdot 10^{-2}$	-
$\Delta T_{ст}$		0,030	$2,120 \cdot 10^{-2}$	-
T		451,200	$3,200 \cdot 10^{-2}$	-
$T_{ст}$		446,400	$5,800 \cdot 10^{-2}$	-
P	МПа	29,990	$6,100 \cdot 10^{-2}$	-
Q_k	Вт	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$4,900 \cdot 10^{-2}$	-
Q		0,247	$1,400 \cdot 10^{-2}$	-
$Q_{из}$		$2,340 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	-
λ	Вт/(м·К)	0,1320	$9,000 \cdot 10^{-2}$	0,002 (1,6%)

4.3 Выводы по Главе 4

Исходя из актуальности настоящей диссертационной работы, которая включает, что одним из ключевых аспектов решения экологических проблем, связанных с переработкой углеводородов, является разработка эффективных методов утилизации промышленных сточных вод. При этом, внедрение разработанного автором процесса СКВО сопряжено с рядом технологических сложностей, включая необходимость поддержания высоких термодинамических параметров, коррозионную активность сред, отложение солей и оксидов на оборудовании, а также неоптимальные характеристики окислителей. Эти факторы формируют комплекс задач, требующих решения для обеспечения

энерго- и ресурсоэффективности процесса. Дальнейшее развитие данного направления требует детального изучения механизмов химических превращений в многокомпонентных водных системах, содержащих высокие концентрации неорганических соединений и углеводородов. Переход от лабораторных исследований к промышленным масштабам невозможен без точного моделирования, основанного на достоверных данных о теплофизических свойствах (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) участвующих в процессе систем. Однако существующая база таких данных крайне ограничена: в литературе представлены лишь отдельные параметры для некоторых компонентов молибденсодержащих стоков. При этом свойства в околокритической области относительно хорошо изучены лишь для однокомпонентных и бинарных систем, тогда как многокомпонентные смеси, особенно в регулярной области состояний, остаются практически неисследованными. Восполнение этого пробела является ключевой задачей для решения поставленной цели настоящего исследования.

В рамках данной главы диссертационной работы, проведены экспериментальные измерения изобарной теплоемкости (C_p) монопропиленгликоля и его водного раствора (25 масс. %) с целью изучения зависимости данного параметра от термодинамических условий и концентрации раствора, полученные значения теплоемкости чистого монопропиленгликоля при атмосферном давлении демонстрируют удовлетворительное соответствие с опубликованными данными (погрешность $\pm 3\%$), тогда как результаты для высоких давлений и концентраций получены впервые. Дополнительно, особое внимание уделено изучению влияния эмульгирования на изобарную теплоемкость водных растворов молибденсодержащего водного стока.

Также методом нагретой нити на модернизированной установке с общей погрешностью 3% исследована теплопроводность следующих систем: монопропиленгликоль, ацетофенон и молибденсодержащий водный сток. Установлено, что теплопроводность монопропиленгликоля согласуется с литературными данными вплоть до температуры 413,15 К. Для ацетофенона

зафиксировано систематическое занижение значений теплопроводности на (5 – 6) % относительно справочных данных, а в случае молибденсодержащего водного раствора измерения ограничены температурой 363,15 К, при этом значения теплопроводности в среднем на 13 % ниже аналогичных показателей для чистой воды.

Глава 5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ВОДНОГО СТОКА МЕТОДОМ СКВО

В данной главе приведены результаты исследований по реализации процесса утилизации молибденсодержащего водного стока в зависимости от параметров процесса, даны рекомендации по выбору оптимальных параметров, а также выполненное моделирование предлагаемой технологии и пилотной установки в современных программных продуктах.

5.1. Результаты окисления олеиновой и уксусной кислот, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации отходов

В ходе апробации оригинальной экспериментальной установки, предназначенной для изучения процессов переработки промышленных сточных вод в сверхкритических флюидных условиях, был выполнен комплекс исследований с применением проточного реактора с индукционным нагревом, при этом в качестве модельных соединений для изучения механизмов деструкции органических отходов были выбраны олеиновая и уксусная кислоты, подвергнутые окислению в СКФ-среде [6, 8, 15, 27, 50]. Экспериментальные исследования окисления олеиновой кислоты проводились в температурном интервале (673,15 - 723,15) К при постоянном давлении 30 МПа. Состав реакционной смеси поддерживался в следующем мольном соотношении компонентов: вода (0,96) : олеиновая кислота (0,008) : 30% водный раствор пероксида водорода (0,032). Полученные результаты представлены на рисунках 5.1 и 5.2. Обоснованность выбранных модельных жидкостей - олеиновая и уксусная кислоты - подразумевает, что указанные органические соединения представляют собой типичные компоненты промышленных сточных вод, что

делает полученные результаты релевантными для практического применения.

Выбор пероксида водорода в качестве окислителя обусловлен тем, что данный окислитель популярен и распространён в рамках проводимых исследований процессов окисления карбоновых кислот. Согласно, рис. 5.2, максимальная конверсия в исследованном температурном диапазоне для выбранного состава реакционной смеси приходится на $T = 723,15 \text{ K}$.

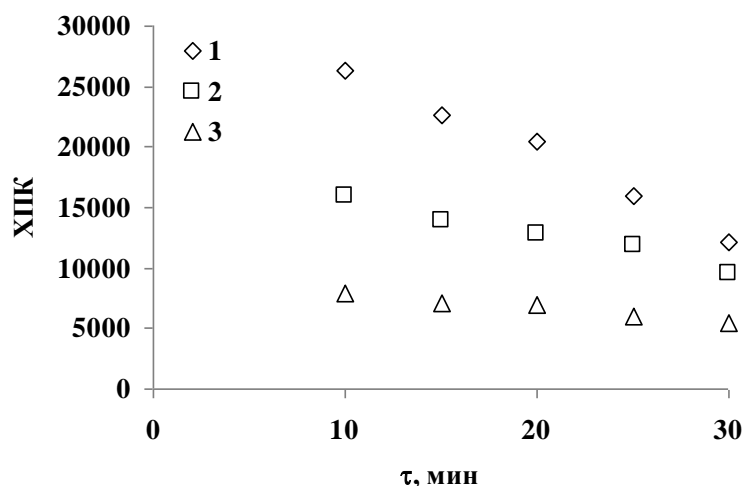


Рисунок 5.1 – Зависимость ХПК ($\text{mgO}_2/\text{л}$) продукта реакции окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в водной среде в СКФ условиях от времени эксперимента при температуре: \diamond – 673,15 K; \square – 698,15 K; Δ – 723,15 K

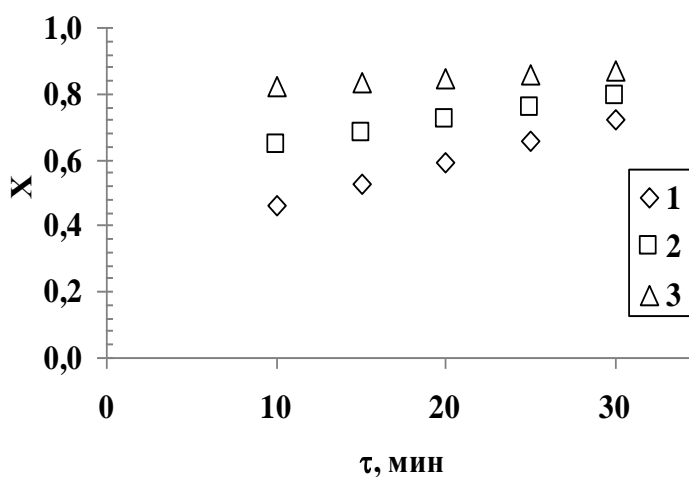


Рисунок 5.2 – Зависимость эффективности окисления олеиновой кислоты X для реакции, осуществленной при $P=30 \text{ МПа}$, от времени эксперимента при температуре: \diamond – 673,15 K; \square – 698,15 K; Δ – 723,15 K

По результатам ИК-спектрометрии шести образцов продукта реакции СКВО олеиновой кислоты, которые были получены при временном промежутке (5 – 30) минут (с интервалом 5 минут), четко видны характерные колебания ($C=O$) – в области 1712 см^{-1} и колебания карбоксильной группы – ($2600 - 3200$) см^{-1} (см. рис. 5.3). Кроме того, строение углеводородного скелета подтверждается полосами поглощения при 2900 см^{-1} (валентные колебания $C_{sp^3}-H$, полоса перекрыта полосой поглощения OH -группы).

Уширение полосы поглощения гидроксигруппы объясняется образованием димеров кислот, связанных сильными межмолекулярными водородными связями.

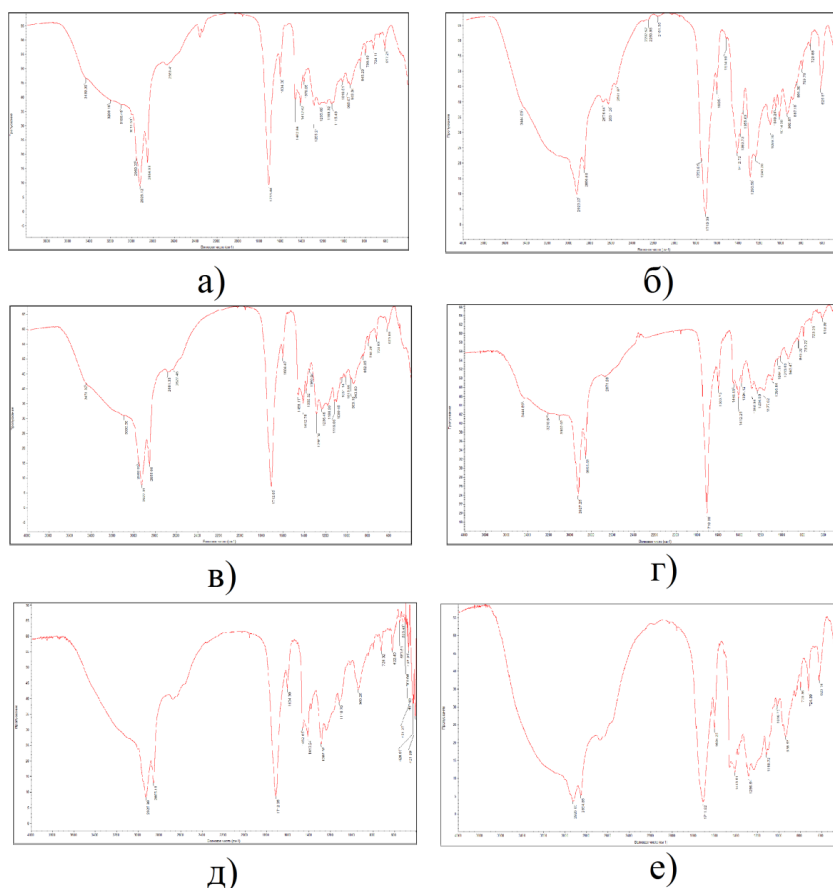


Рисунок 5.3 - ИК-спектры продуктов реакции окисления олеиновой кислоты при $T = 723,15\text{ K}$: а - 5 минут; б - 10 минут; в - 15 минут; г - 20 минут; д - 25 минут; е - 30 минут

На ИК-спектрах есть деформационные колебания CH_3 - и CH_2 -групп на частотах $1460, 1380\text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения полученных образцов практи-

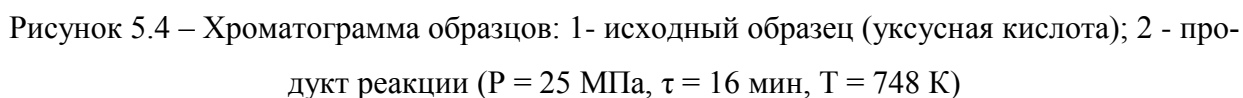
чески совпадают с ИК-спектром уксусной кислоты.. Показатели преломления всех шести образцов лежат в пределах (1,3726 – 1,3740) (n_D^{20} уксусной кислоты = 1,3718). Таким образом, можно констатировать, что полученные образцы продуктов реакции окисления олеиновой кислоты – это водные растворы уксусной кислоты. В рамках экспериментальных исследований на специализированной установке, предназначенной для изучения процессов переработки промышленных стоков в сверхкритических флюидных условиях, был проведен цикл опытов по сверхкритическому водному окислению уксусной кислоты с использованием кислорода воздуха. Исследования выполнялись при постоянном давлении 25,5 МПа в широком температурном диапазоне (673,15 - 748,15) К. Особое внимание было уделено изучению кинетических закономерностей процесса при варьировании времени реакции от 4 до 32 минут.

Проведенный хроматографический анализ исходного образца и продукта реакции ($P = 25$ МПа, $\tau = 16$ минут, $T = 723,15$ К), полученного в проточном режиме (см. рис. 5.4) показал уменьшение площади пика, соответствующего уксусной кислоте (16,56), в продукте реакции приблизительно в 38 раз по сравнению с исходным образцом. В табл. 5.1 представлены результаты экспериментального исследования процесса СКВО раствора уксусной кислоты 30 % пероксидом водорода на установке проточного типа. Наличие фенола (6,58 мин.) свидетельствует о практически полной конверсии уксусной кислоты с небольшим количеством примесей.

Данные, приведенные в таблице 5.1 и рисунке 5.4, говорят об окислении уксусной кислоты при осуществлении СКВО процесса.

ХПК, рН и эффективность (X) продукта реакции СКВО уксусной кислоты пероксидом водорода на проточной установке (P=25 МПа)

*исходные значения уксусной кислоты



Экспериментальные данные, полученные при окислении олеиновой и уксусной кислот в широком диапазоне параметров (избыток кислорода, температурные условия и время пребывания в реакторе), подтверждают возможность эффективной утилизации молибденсодержащих водных стоков методом сверхкритического водного окисления. Проведенные исследования демонстрируют, что варьирование указанных технологических параметров позволяет оптимизировать процесс деструкции органических компонентов сточных вод до экологически безопасных соединений.

5.2. Утилизация молибденсодержащего водного стока методом СКВО

Исходя из полученных результатов по модельным жидкостям, были проведены исследования по окислению молибденсодержащего стока в интервале температур $T = (673,15 - 873,15)$ К и давлении $P = 25$ МПа с коэффициентом избытка кислорода $O_2 = (2,5 - 4)$ (см. рис. 5.5 – 5.12). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о выраженной зависимости эффективности процесса от двух ключевых параметров: степени избытка окислителя и времени контакта реакционной смеси в зоне обработки. Количественная оценка степени деструкции органических компонентов проводилась на основании расчета показателя эффективности по уравнению [31, 32, 165], где $XPK_{и}$ и $XPK_{к}$ - значения химического потребления кислорода до и после обработки соответственно:

$$X = 1 - \frac{XPK_{к}}{XPK_{и}} \quad (5.1)$$

Избыток используемого кислорода, подаваемого на реакцию, рассчитывался по следующему уравнению:

$$O_2(\%) = \frac{[O_2]_a}{[O_2]_s} \times 100\%, \quad (5.2)$$

Время реакции пребывания в проточном режиме (τ) определялось уравнением [154, 155]:

$$\tau = \frac{V}{Q_1 + Q_2} * \frac{V_0}{V_r} * 60 \quad (5.3)$$

где V – объем реактора (мл); 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 исходного водного стока (мл/мин); Q_2 – скорость подачи воздуха (мл/мин).

Далее по тексту диссертационной работы приведены результаты реакции окисления молибденсодержащего водного стока в интервале температур $T = (673,15 - 873,15)$ К и давлении $P = 25$ МПа с коэффициентом избытка кислорода O_2 (2,5 – 4) с последующим анализом неорганического осадка.

В качестве исследуемого образца был выбран 5 % водный раствор исследуемого молибденсодержащего водного стока в неэмульгированном эмульгированном виде. Выбор именно такой концентрации, обусловлен тем, что применение концентрированного молибденсодержащего водного стока влечет к образованию смолистых соединений ввиду большого присутствия ароматических углеводородов, включая фенол.

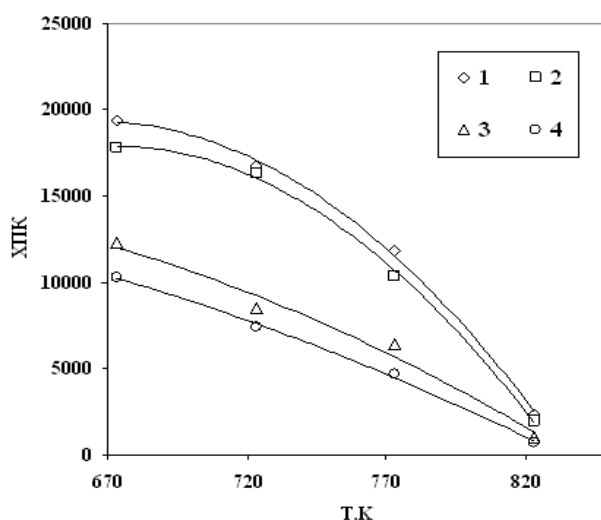


Рисунок 5.5 - Зависимость ХПК ($\text{мгО}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

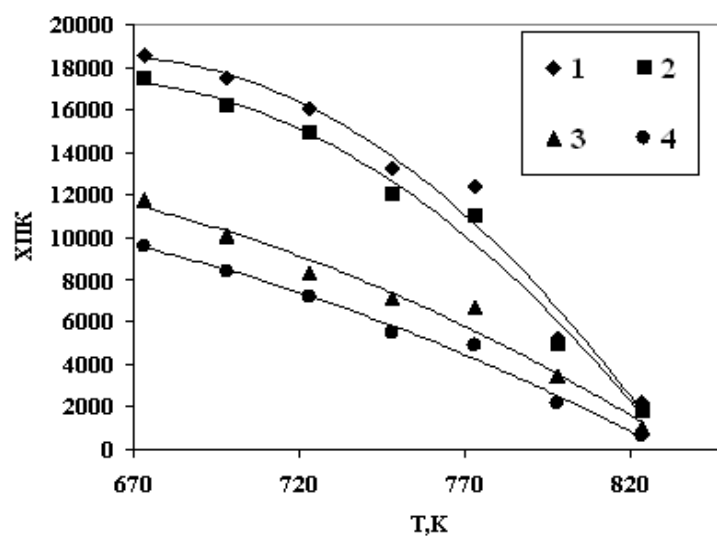


Рисунок 5.6 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

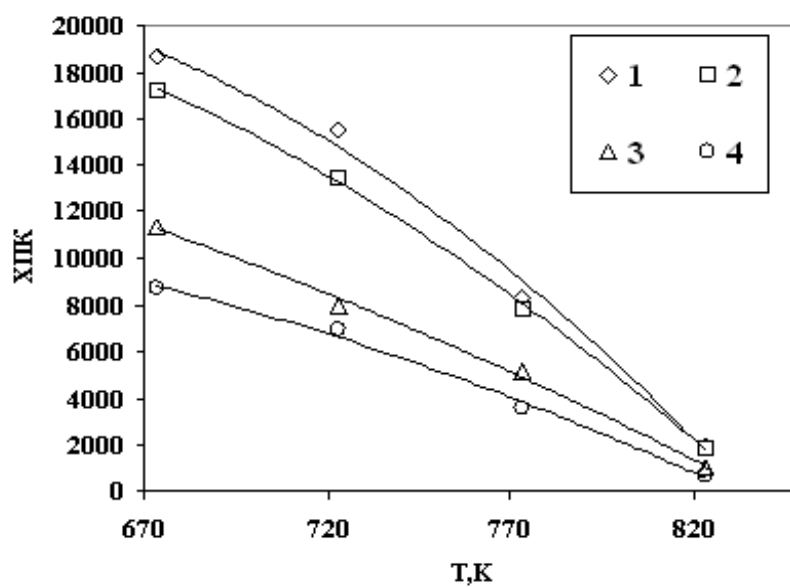


Рисунок 5.7 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

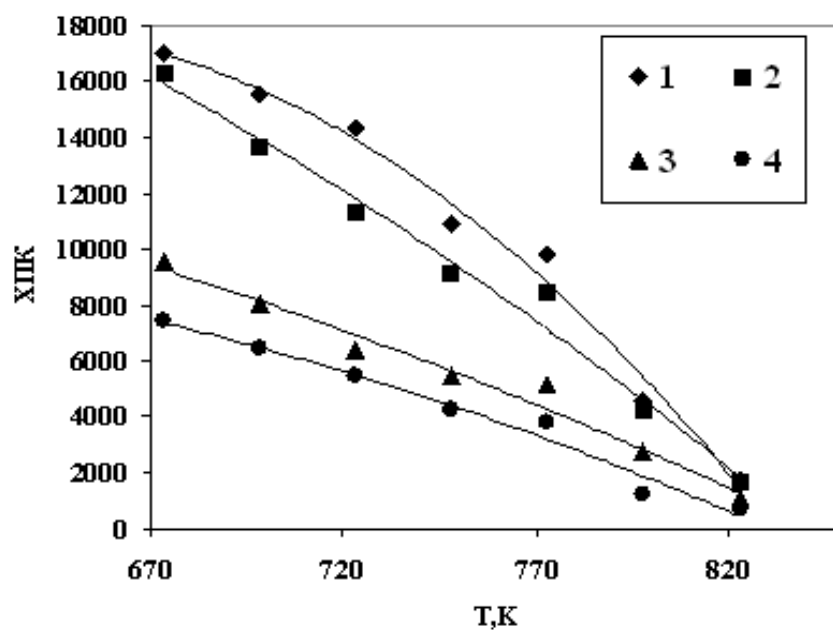


Рисунок 5.8 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

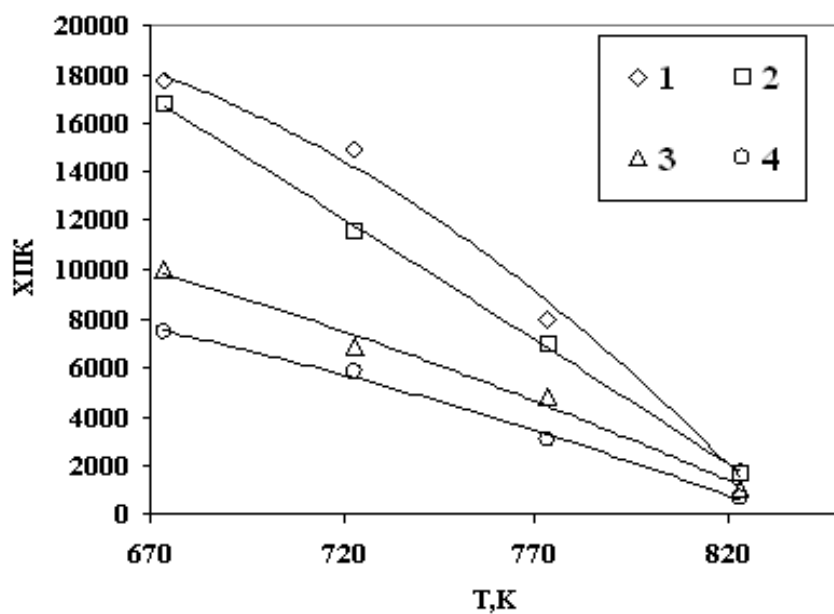
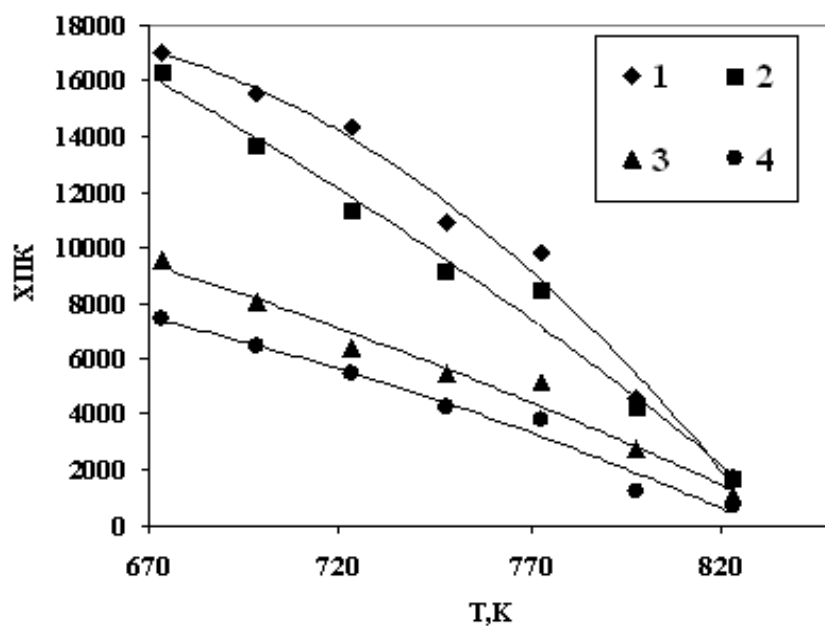


Рисунок 5.9 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут



исунок 5.10 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

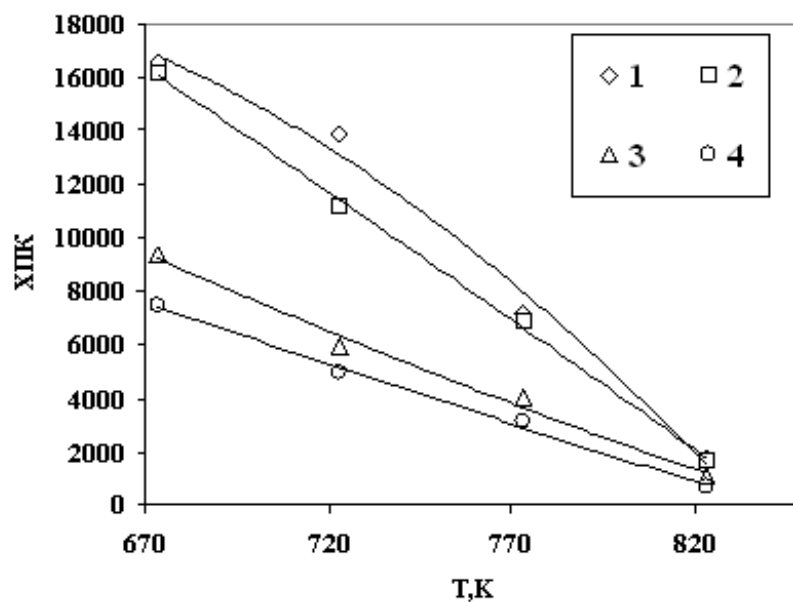


Рисунок 5.11 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

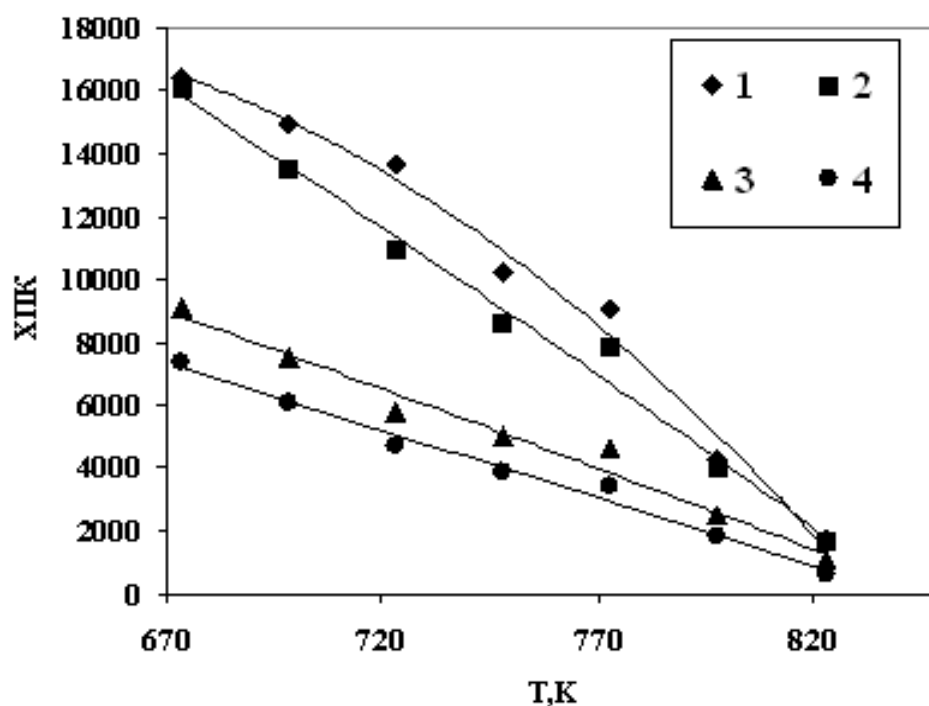
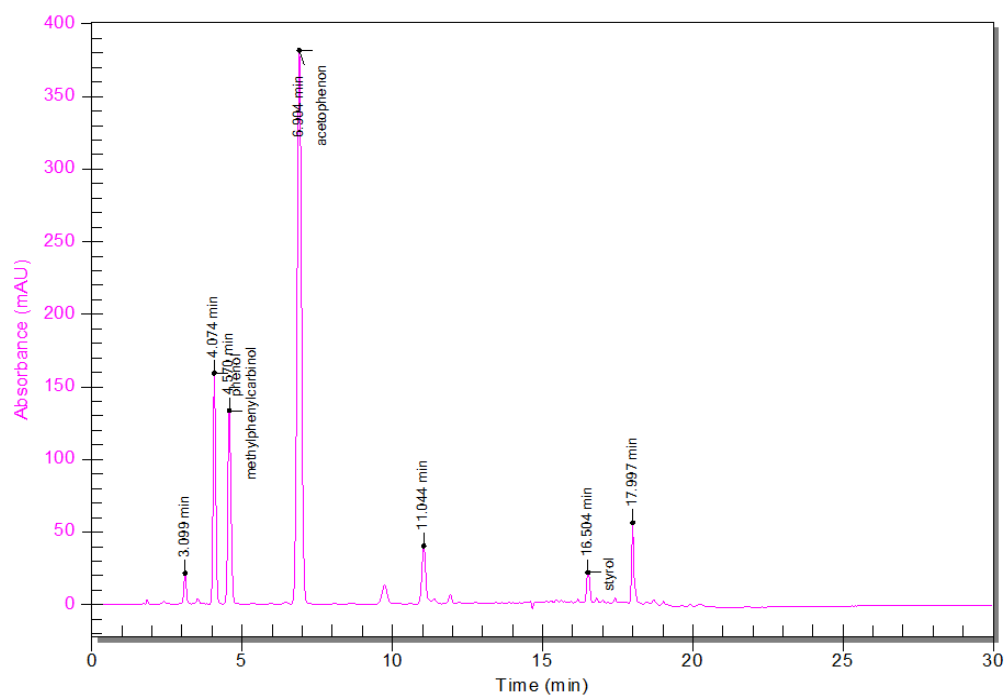


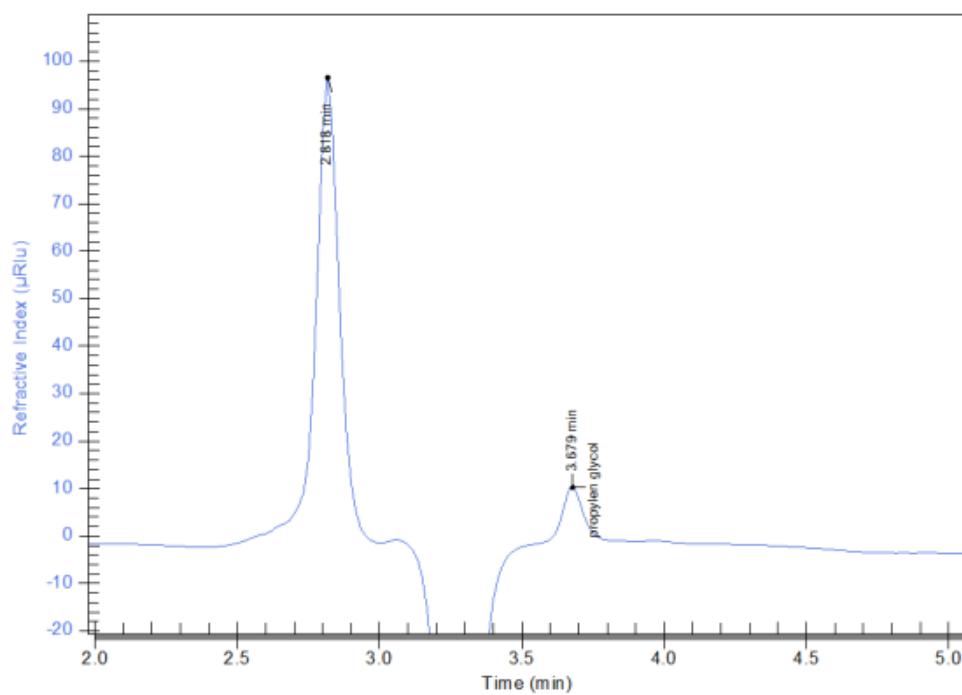
Рисунок 5.12 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

В Приложении 5, настоящей диссертационной работы, в таблицах 1-8 приведены численные результаты значений ХПК (мгО₂/л) по окислению молибденсодержащего водного стока в интервале температур $T = (673,15 - 873,15)$ К и давлении $P = 25$ МПа с коэффициентом избытка кислорода O_2 (2,5 – 4), а на рисунке 1 Приложения 5 представлены визуальные изображения исследуемого водного стока и продуктов реакции.

Определение состава исходного промышленного стока и образцов продукта реакции СКВО произведено хроматографическим методом (см. рис. 5.13 – 5.16), протокол хроматографического анализа представлен в Приложении 3. Результаты анализов показывают существенное снижение содержания ключевых органических компонентов в продуктах реакции трёх образцов приведенных в в таблице 5.2.



a)



б)

Рисунок 5.13 - Хроматограммы исходного стока: а – содержание ароматических углеводов; б – содержание гликолей

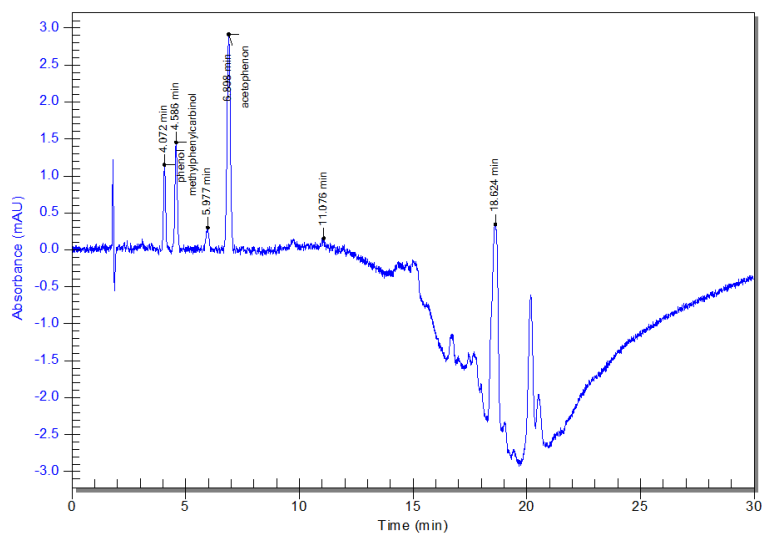


Рисунок 5.14 - Хроматограмма продукта реакции (образец 1) СКВО 5 % стока (содержание ароматических углеводородов) при $T = 773,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут, КИК = 2,5

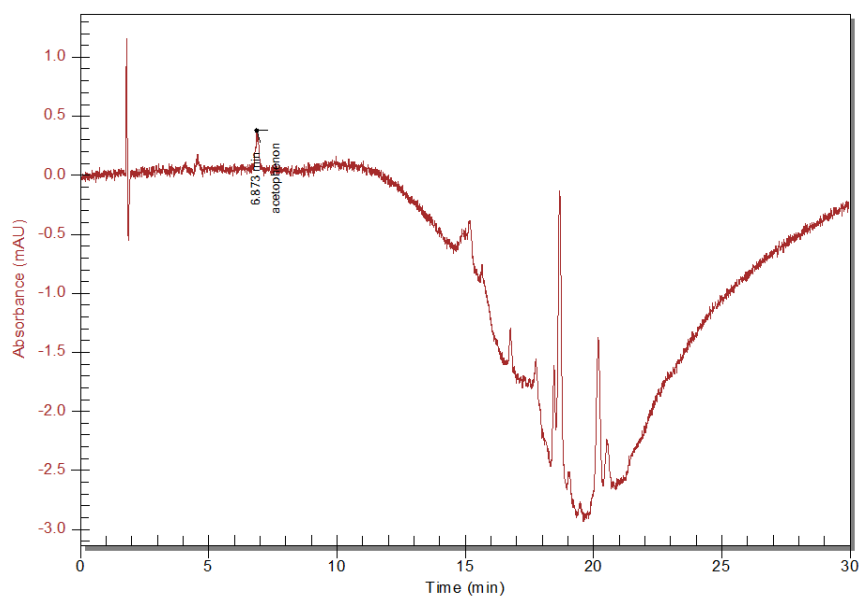
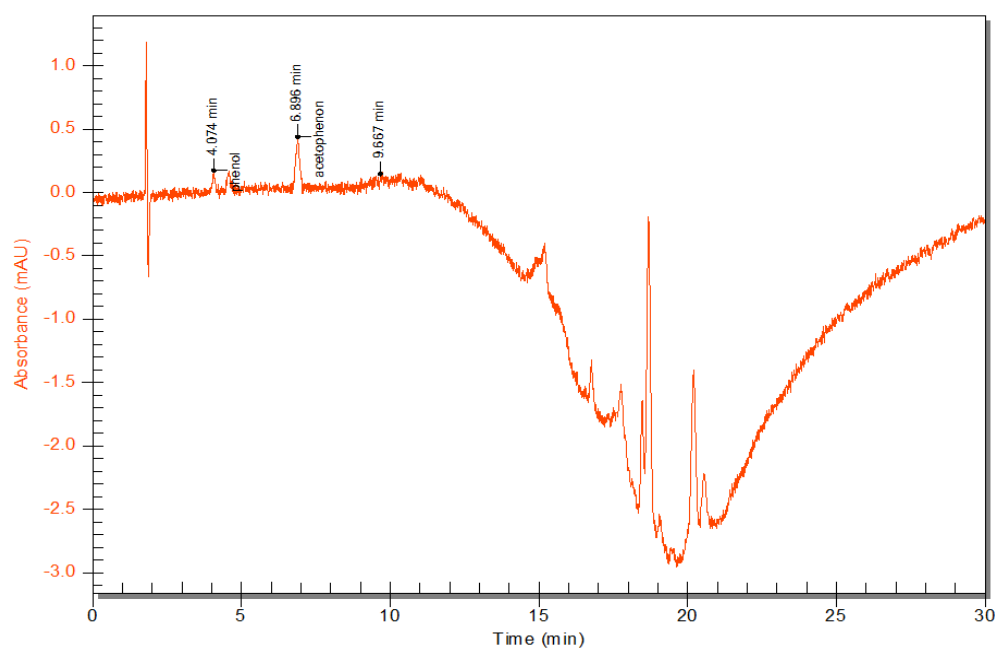
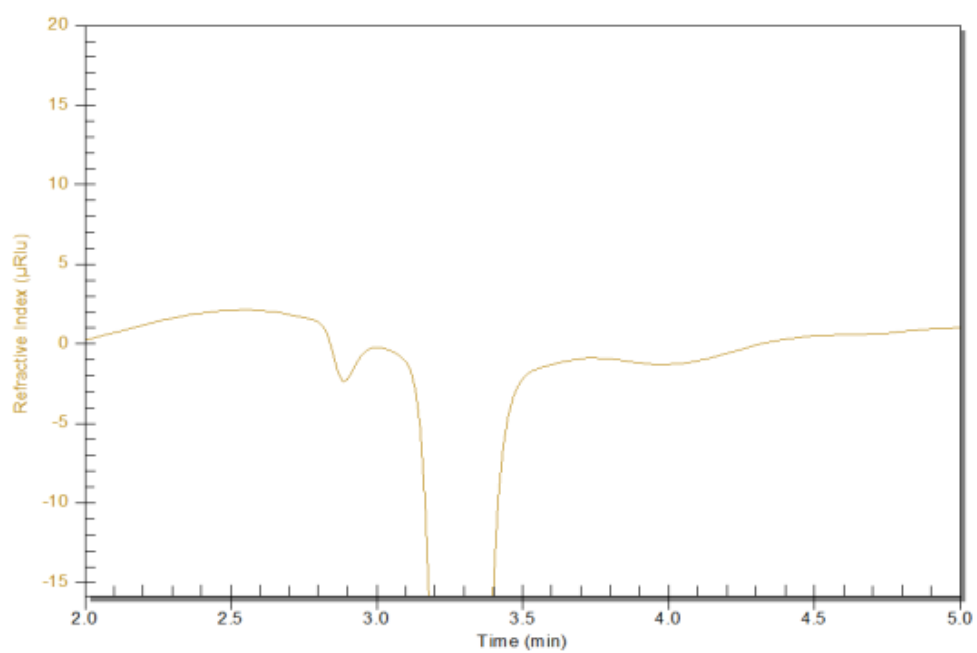


Рисунок 5.15 - Хроматограмма продукта реакции (образец 2) СКВО 5 % стока (содержание ароматических углеводородов) при $T = 823,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут, КИК = 2,5



a)



б)

Рисунок 5.16 - Хроматограммы продукта реакции (образец 3) СКВО 5 % в стока при $T = 823,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут КИК = 3: а – содержание ароматических углеводородов; б – содержание гликолей

Таблица 5.2

Содержание (мг/л) органических компонентов молибденсодержащего водного стока в исходном и исследуемом образце, а также в продуктах реакции

	C_6H_5OH	$C_8H_{10}O$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5CH_3$	C_8H_8	C_8H_{10}	$C_3H_8O_2$
Образец 1 (см. рис. 5.14)	10,14	17,20	20,39	н/о	1,51	н/о	н/о
Образец 2 (см. рис. 5.15)	< 1,00	< 1,00	1,94	н/о	0,55	н/о	н/о
Образец 3 (см. рис. 5.16)	1,46	2,80	3,02	н/о	0,54	н/о	н/о
5% водный раствор стока	62,83	72,47	203	< 0,01	4,63	0,01	274,00
Молибденсо- держащий сток	1256,64	1449,32	2598,23	0,03	92,59	0,05	1370,00

Согласно формуле (5.1) была исследована зависимость эффективности реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и избытка кислорода при длительности процесса 2,91 минут (см. рис. 5.17).

Стоит отметить, что для данной длительности процесса дополнительно были исследованы реакции окисления при КИК = 1,5, а также при КИК = (5 – 5,5).

Данные исследования важны в рамках дальнейшего проведения для оценки влияния коэффициента избытка кислорода при выборе оптимальных параметров процесса при формировании технико-технологического предложения для ПАО «Нижнекамскнефтехим» по инновационной СКФ технологии утилизации молибденсодержащего водного стока процесса эпоксидирования пропилена.

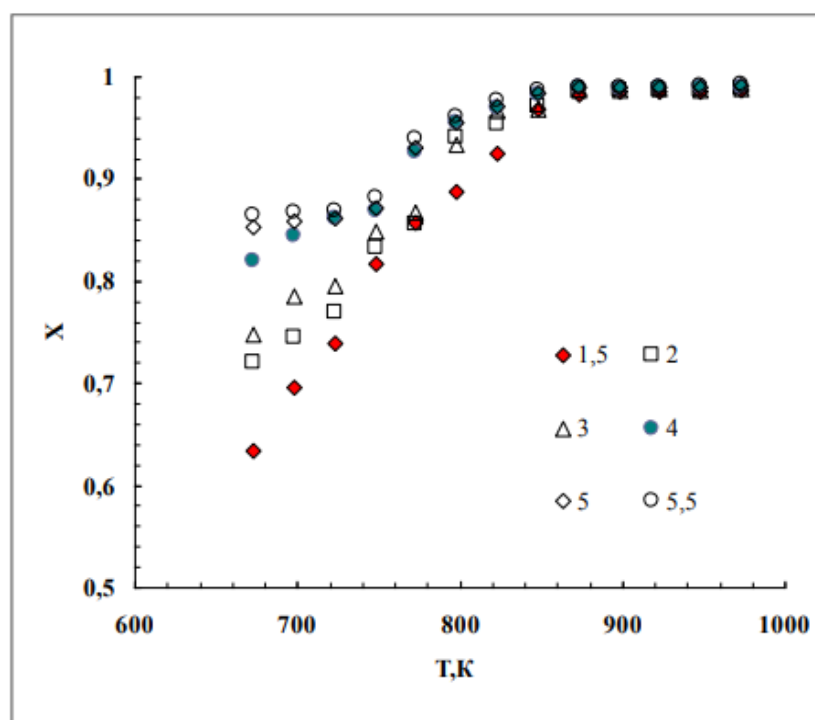


Рисунок 5.17 - Зависимость эффективности реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и избытка кислорода при длительности процесса 2,91 минут

Исследование кинетических закономерностей окисления органических компонентов промышленных сточных вод в сверхкритических флюидных условиях представляет существенный научный и практический интерес, поскольку позволяет не только глубже понять механизм трансформации загрязняющих веществ, но и установить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие эффективное решение задач водоочистки, что и обусловило актуальность проведения данного исследования.

В ходе диссертационного исследования был проведен кинетический анализ процесса сверхкритического водного окисления для молибденсодержащих водных стоков - как предварительно эмульгированных, так и неэмульгированных. Для количественного описания кинетики процесса использовалось уравнение псевдопервого порядка, что обусловлено значительным избытком окислителя в реакционной системе, позволяющим аппроксимировать сложную кинетику более простой моделью. Методика исследования включала следующие этапы: проведение серии экспериментов при варь-

ируемых температурных условиях (T_1, T_2, \dots, T_n) с последующим мониторингом изменения концентраций реагентов во времени. Расчет констант скорости реакции (k) для каждой температуры на основе закона действующих масс проводился по формуле:

$$k = A \exp(-E_a/RT) , \quad (5.4)$$

$$k = 1/\tau \ln(C_0/C) , \quad (5.5)$$

Далее было проведено применение уравнения Аррениуса путем построения зависимости $\ln k$ от $1/T$ и определение энергии активации по угловому коэффициенту полученной линейной зависимости. Полученные кинетические параметры позволяют количественно описать температурную зависимость скорости процесса СКВО и провести сравнительный анализ эффективности окисления для эмульгированных и неэмульгированных сточных вод. Данный подход обеспечивает научно обоснованную интерпретацию экспериментальных результатов и создает основу для дальнейшей оптимизации технологических параметров процесса. На рисунке 5.18 представлен сравнительный анализ эффективной константы скорости реакции СКВО 5 % неэмульгированного и эмульгированного стоков от температуры реакции при избытка кислорода 2,5.

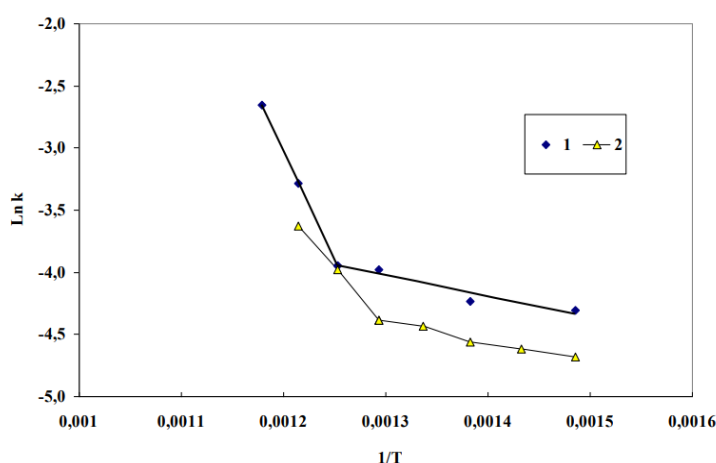


Рисунок 5.18 - Сравнение эффективной константы скорости реакции СКВО 5% неэмульгированного (1) и эмульгированного (2) стоков от температуры реакции при избытка кислорода 2,5

В таблицах 5.3 и 5.4 приведены значения константы скорости реакций СКВО 5 % водного стока с предварительным эмульгированием и без него.

Таблица 5.3

Значения константы скорости реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от избытка кислорода и температуры реакции, сек⁻¹

Температура, К	Избыток кислорода			
	2,5	3	3,5	4
673,15	0,0135	0,0136	0,0139	0,0147
723,15	0,0145	0,0158	0,0162	0,0167
773,15	0,0188	0,0231	0,0236	0,0248
823,15	0,0376	0,0398	0,0411	0,0414

Таблица 5.4

Значения эффективной константы скорости реакции СКВО 5% эмульгированного стока от избытка кислорода и температуры реакции, сек⁻¹

Температура, К	Избыток кислорода			
	2,5	3	3,5	4
673,15	0,0093	0,0086	0,0092	0,0094
698,15	0,0098	0,0098	0,0104	0,0107
723,15	0,0104	0,0107	0,0117	0,0122
748,15	0,0119	0,0131	0,0136	0,0144
773,15	0,0125	0,0136	0,0142	0,0150
798,15	0,0187	0,0194	0,0199	0,0210
823,15	0,0266	0,0270	0,0274	0,0275

В таблице 5.5 представлена информация по значениям энергии активации в условиях осуществленных экспериментов.

Таблица 5.5

Результаты расчетов параметров уравнения Аррениуса реакции СКВО 5 % неэмульгированного и эмульгированного стока в зависимости от избытка кислорода

Избыток кислорода	2,5	3	3,5	4
Энергия активации E_a , Дж/моль	14143	22541	22749	44589
Предэкспонен-циальный множитель A , 1/сек.	1,18	4,06	4,42	3,7
Избыток кислорода	2,5	3	3,5	4
Энергия активации E_a , Дж/моль	13436	20702	19612	21263
Предэкспоненциальный множитель A , 1/сек	0,101	2,58	2,09	2,2

Дополнительно к приведенным анализам были проведены исследования на содержание молибдена в неорганическом остатке, определенном на масс-спектрометре (табл. 5.6). Содержание молибдена (мг/л) в исходном стоке, неорганическом остатке, а также в жидком образце для образца 2 (см. рис. 5.17), приведено в Приложении 1 настоящей диссертационной работы.

Таблица 5.6

Содержание компонентов неорганического остатка (образец 3, см. рис. 5.16) в пересчете на чистый металл

Компонент	Содержание металла, % масс.
Cr	2,02
Mn	0,12
Ni	0,60
Cu	0,48
Zn	18,72
Mo	2,99
Fe	6,79
Al	0,79
Ca	-
Прочее	67,49

Из табл. 5.6 следует, что концентрация целевого продукта – молибдена в целом незначительна. Присутствие широкого спектра элементов, несвойственных реагентам и продуктам технологического процесса эпексидирования пропилена, главным образом обусловлено фактором загрязнений и «ржавых» труб, коммуникаций и иного технологического оборудования.

Проведенный анализ экспериментальных данных выявил ключевые факторы, определяющие эффективность исследуемого процесса: концентрация кислорода и время пребывания реакционной смеси в реакторе. В ходе исследования установлено, что при температурном режиме (773,15 - 823,15) К и времени прохождения через установку исследуемого стока (4,08 - 4,83) минуты достигается полное соответствие экологическим нормативам для технической воды ($X_{ПК} \leq 1000 \text{ мгО}_2/\text{л}$) во всем изученном диапазоне концентраций окислителя. Сравнительный анализ состава исходных, разбавленных и обработанных сточных вод продемонстрировал значительное снижение концентрации основных загрязняющих компонентов, при этом указанные параметры были верифицированы как оптимальные для реализации процесса СКВО на экспериментальной установке, разработанной для переработки промышленных стоков в сверхкритических условиях. Полученные результаты могут лечь в основу технико-технологического предложения для ПАО «Нижекамскнефтехим» по созданию инновационной СКФ-технологии обезвреживания молибденсодержащих сточных вод, образующихся в процессе эпексидирования пропилена.

В рамках настоящей диссертационной работы, по полученным данным процесса утилизации молибденсодержащего водного стока методом СКВО, автором было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (см. Прил. 2). Запатентованная программа представляет собой комплексный анализ кинетики процесса СКВО с использованием математического пакета. Исходя из полученных экспериментальных данных была выполнена квадратичная и получены уравнения регрессии. Программа демонстрирует системный подход к анализу кинетических данных, сочетаю-

ций экспериментальные измерения, математическое моделирование и комплексную визуализацию результатов. Аппроксимация квадратичными полиномами позволяет количественно описать температурную зависимость скорости процесса для различных условий проведения реакции. Полученное свидетельство об ЭВМ [10] предназначено для расчета эффективности окисления продуктов реакции промышленного молибденсодержащего водного стока и может использоваться для расчета химического потребления кислорода продуктов реакции окисления промышленного молибденсодержащего водного стока методом СКВО, а функциональные возможности программы состоят в прогнозировании значений химического потребления кислорода продуктов реакций СКВО и эффективности утилизации промышленного молибденсодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха. Используемые языки программирования: Си, Си++, Java. На рисунке 2, в Приложении 5 настоящей диссертационной работы, приведено прогнозирование эффективности утилизации молибдесодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха.

5.3. Моделирование предлагаемой технологии в современных программных продуктах на основе полученных данных по теплофизическим свойствам и реализованному процессу СКВО

В настоящем исследовании исходя из полученных результатов экспериментов по определению теплофизических свойств и реакции окисления методом была разработана технология и пилотная установка уровня TRL 5 (Приложение 5, см. рис. 3) для утилизации стока процесса эпоксидирования пропилена предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим», содержащего: молибден; этилбензол; ацетофенон; метилфенилкарбинол; фенол; монопропиленгликоль и некоторые другие соединения, по сверхкритической технологии. Для реализации потенциала сверхкритической технологии применительно к утилизации обсуждаемого стока предлагается техно-

логическая схема установки комплексной утилизации [28].

Программные продукты для автоматизированного проектирования компании Aspen Technologies Inc широко используются в настоящее время для инженерных расчётов и моделирования [89, 92], являются основой проектирования новых технологических процессов или модернизации существующих технологических процессов с целью улучшения их производственных показателей.

С помощью лицензированного (v.12-ENG, идентификационный № соглашения: 116976, идентификационный № возможности: OPP-175633, лицензионное соглашение представлено в Приложении 4) программного обеспечения для автоматизированного проектирования Aspen Hysys (продукт компании Aspen Technologies Inc) разработан и смоделирован технологический процесс, объем утилизации исследуемого стока в котором составляет 2923 кг/ч, схема которого приложена на рисунке 5.19. Параметры процесса, объемные потоки и фракции, включая рабочую книгу представлены в таблицах 9 и 10, Приложения 5 настоящей диссертационной работы.

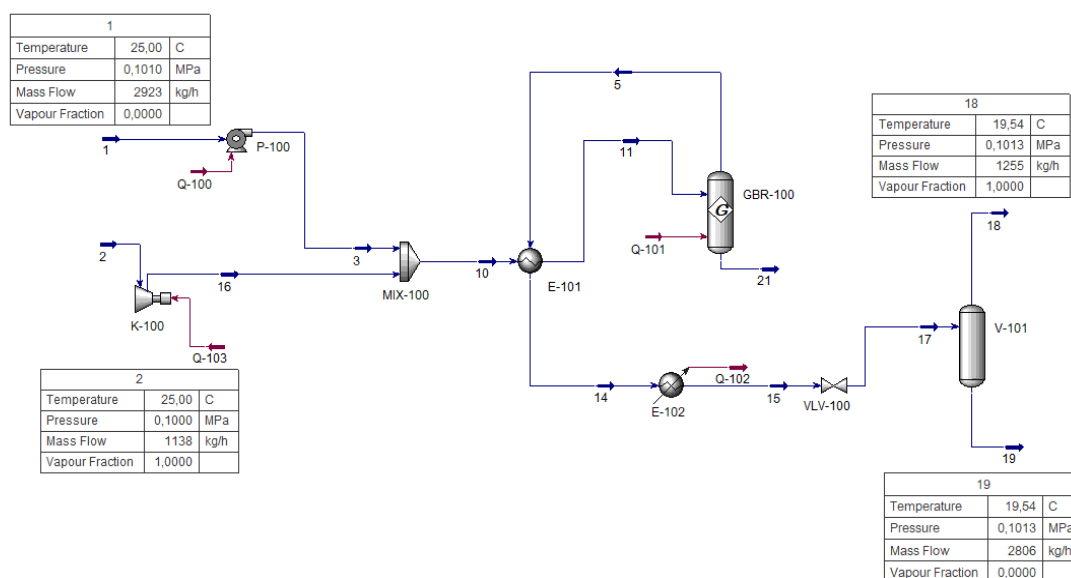


Рисунок 5.19 - Схема технологии утилизации промышленных водных отходов в программном продукте Aspen Hysys (симулятор химических процессов)

Однако, исходя из проведенного анализа в Главе 2 настоящей диссертации следует, что в пункте моделирования предлагаемого метода, необходимо реализация комплексной технологии переработки молибденсодержащего промышленного стока для извлечения не только молибдена, но и ценных органических соединений, содержащихся в обсуждаемом отходе, с применением сверхкритического диоксида углерода [148, 168] для повышения экономической эффективности при внедрении на промышленные объемы для нужд ПАО «Нижнекамскнефтехим». Соответственно дополнительно был смоделирована и комплексная реализация процесса переработки молибденсодержащих промышленных стоков.

На рисунке 5.20 представлена схема комплексной утилизации обсуждаемого стока в программном продукте Aspen Hysys с возможностью выделения ценных компонентов для вторичного использования на производствах ПАО «Нижнекамскнефтехим».

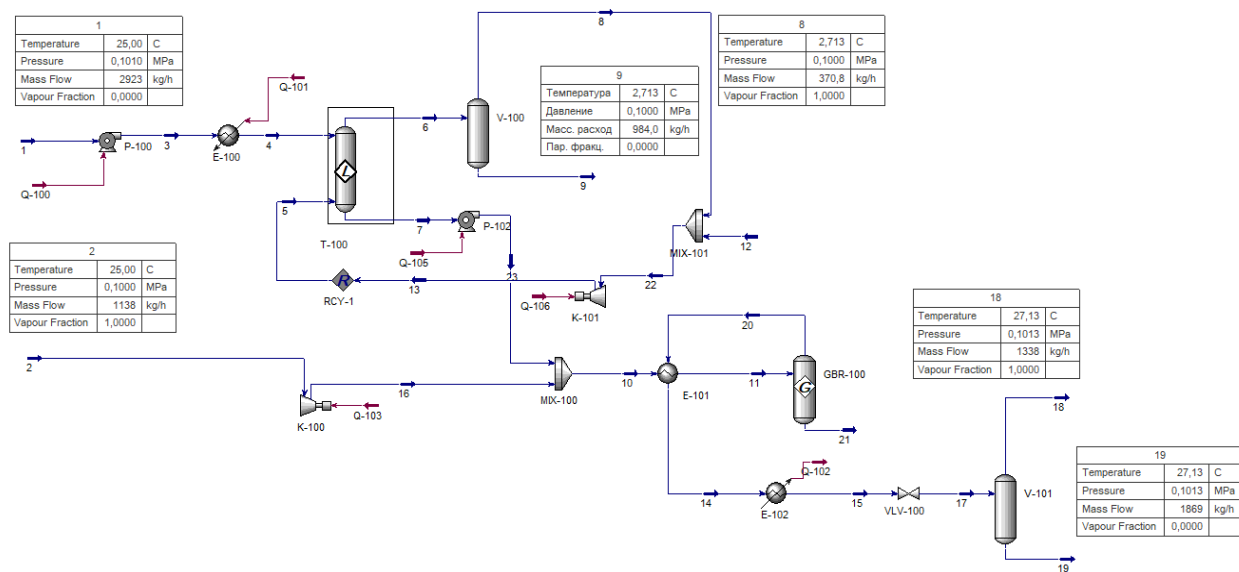


Рисунок 5.20 – Схема технологии утилизации промышленных водных отходов, с выделением ценных компонентов для вторичного использования в программном продукте Aspen Hysys (симулятор химических процессов)

Мощность пилотной установки по переработке промышленных стоков рассчитана на 2923 кг/ч. Параметры процесса, объемные потоки и

фракции представлены в таблицах 11 и 12, Приложения 5 настоящей диссертационной работы. Процесс происходит следующим образом: утилизируемый сток и воздух сжимаются до давления более 25 МПа ($P > P_{кр} \text{H}_2\text{O}$) в насосе высокого давления Р-100 (поток 1) и компрессоре К-100 (поток 2), соответственно. Нагрев стока производится до температуры 313,15 К в кожухотрубчатом теплообменнике Е-100 (поток 3). Нагретый промышленный водный сток и углекислый газ, потоками 4 и 5 идут на процесс экстракции. Извлечение ценных веществ ароматических углеводородов происходит в ректификационной колонне Т-100 барботажного типа, оснащенной тарелками для усиления взаимодействия между жидкой и паровой фазами. Аппарат оборудован несколькими входными и выходными патрубками для отвода раствора, находящегося в сверхкритическом состоянии по отношению к чистому веществу. В нижней части колонны накапливаются компоненты, нерастворимые в CO_2 , – вода, монопропиленгликоль и солевые соединения, которые затем направляются в зону окисления (поток 7). Растворы фракций фенола, метилфенилкарбинола и ацетофенона (поток 6) выводятся в соответствующий сепаратор V-100 где они отделяются от углекислого газа и выводятся из сепаратора (потоки 9). Углекислый газ (поток 8), смешивается в смесителе MIX-100 и вновь направляется на повторную экстракцию стока в рамках замкнутого цикла (поток 13) на рециклинг.

Компоненты промышленного водного стока, оставшиеся нерастворимыми (поток 7), стекают в кубовую часть колонны и под своим давлением подаются в отделение сверхкритического водного окисления, где в качестве окислителя используется кислород, содержащийся в воздухе. Одновременно в компрессоре К-100 атмосферный кислород (воздушный поток 2) подвергается сжатию до давления 25 МПа и далее (поток 16) поступает в смеситель MIX-100 вместе с производственными сточными водами (поток 23), где формируется мелкодисперсная эмульсионная смесь. Далее смесь, состоящая из промышленного водного стока (поток 10) и воздуха

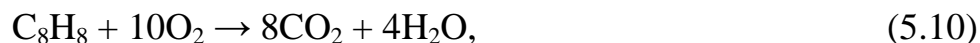
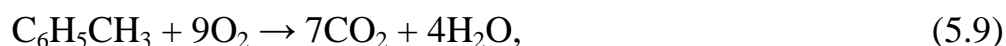
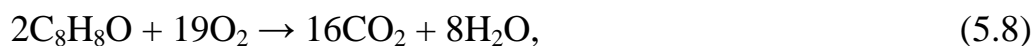
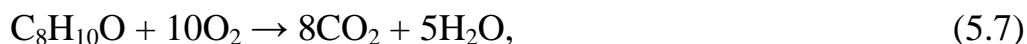
поступает в теплообменник–рекуператор E-101, где предварительный нагрев осуществляется за счет потока 20, выходящего из реактора GBR-100. Затем смесь поступает в сам реактор, где созданы сверхкритические условия для чистой воды по температуре (до 773,15 K) и давлению (до 30 МПа) и происходит реакция окисления. Далее неорганический осадок с содержанием молибдена, который выпадает на дно реактора, удаляется из реактора для дальнейших исследований в рамках вторичного использования молибдена в виде каталитического комплекса на производстве (поток 21). Далее во второй ступени реактора, происходит завершение процесса окисления всех органических соединений.

Образованные продукты после проведения реакции окисления проходят через теплообменник E-101 и, при этом отдавая тепло, они нагревают поток, входящий в реактор и далее подвергаются охлаждению в холодильной машине E-102 до (313,15 – 323,15) K (поток 14) и в жидком виде через регулятор давления VLV-100 (поток 17) поступают в отборник очищенной воды и отделитель газов – сепаратор V-101, где продукты реакции окисления в виде технической воды (поток 19) и углекислого газа, который также возможно применить на рециклинге RCY-1 (поток 18), разделяются.

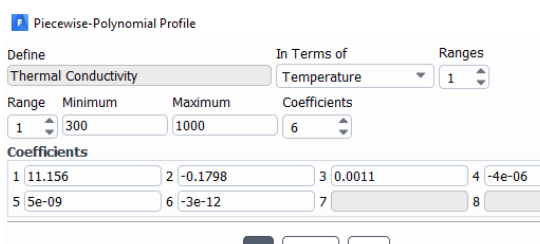
Экономическая оценка результатов, полученных в рамках данного диссертационного исследования, проводилась с применением профессионального программного комплекса Aspen Process Economic Analyzer [106, 145, 149] (разработка Aspen Technologies Inc). Согласно проведенным расчетам, затраты на приобретение и установку требуемого технологического оборудования достигают 375 млн. рублей, тогда как полная стоимость внедрения разработанной технологии оценивается в 520 млн рублей. Детализированные результаты вычислений и аналитические выкладки приведены в таблицах 12 и 13 Приложения 2 настоящей диссертации. С учетом цены очищенных компонентов стока (молибден, монопропиленгликоль, ацетофенон и фенол) определен срок окупаемости, который составит 5,5

лет. Однако стоит отметить, что стоимость приведена, относительно актуальных цен на сырье и оборудование, а также курса 1 \$ = 79,92 Р от ЦБ РФ. Прибыль в год от вторичного использования в производстве выделенных компонентов стока: 3 тонн молибдена (по цене 2,2 млн. руб./т) составит 6,6 млн. руб.; 10 тонн ацетофенона (при цене 134 тыс.руб./т) составит 1,34 млн. руб.; 25 тонн фенола (при цене 79 400 руб./т) составит 1,985 млн. руб.; 120 тонн монопропиленгликоля (при цене 74250 руб./т) и др. Здесь также цены актуальны, относительно цен декабря 2024 года. Результаты экономического анализа показали, что комбинирование двух сверхкритических технологий (экстракции и водного окисления) в одном процессе нейтрализации сточных вод, с выделением ценных компонентов для вторичного использования, является актуальным как, с экономической точки зрения, вследствие того, что установки имеют небольшой период окупаемости, в сравнении с другими технологиями утилизации и очистки (в т. ч. с применяемой на данный момент на предприятии ННХ технологии сжигания отходов), но и с экологической составляющей. Данная технология имеет самую низкую стоимость (актуальный расчет, относительно цен на декабрь 2024 года) в пересчете на 1 кг стоков (см. Прил. 5, см. табл.13-15.2), что так же говорит о значительной экономической эффективности предлагаемой технологии. Кроме этого, данная технология имеет высокую степень защиты природы от загрязнений среди других способов уничтожения и очистки водных стоков процесса эпексидирования пропилена.

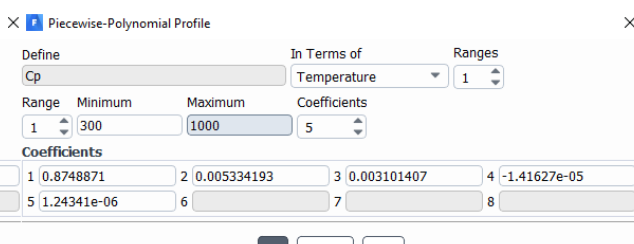
Дополнительно с использование программного продукта Ansys Fluent (v. 2020 R1, дата вступления в силу формы лицензии с ФГБОУ ВО «КНИТУ»: 23.12.2014 (бессрочная с обновлением); ANSYS Customer Number: № 657938) было проведено моделирование в спроектированном и запатентованном автором диссертации реакторе [11] СКВО для оценки масштабирования и распределения полей ключевых параметров (Т и Р). Были заложены основные реакции окисления, проходящие в обсуждаемом процессе:



А также исходя из полученного массива данных, представленного в виде полиномиальной зависимости от Р,Т вида (4.1) были заданы коэффициенты для расчета теплоемкости (рис. 4.9) и для коэффициента теплопроводности молибденосодержащего водного стока при атмосферном давлении, исходя из полученной зависимости (рис. 4.12). Заданные коэффициенты приведены на рисунке 5.21.



А)



Б)

Рисунок 5.21 – Заданные коэффициенты для проведения моделирования в Ansys Fluent:
а) для теплоемкости; б) для теплопроводности

Далее была построена геометрия по чертежам реактора в 3д (см. рис. 5.22) и расчётная сетка (см. рис. 5.23) с уточнением пристеночного слоя. Расстановка граничных условий приведены на рисунке 5.24.

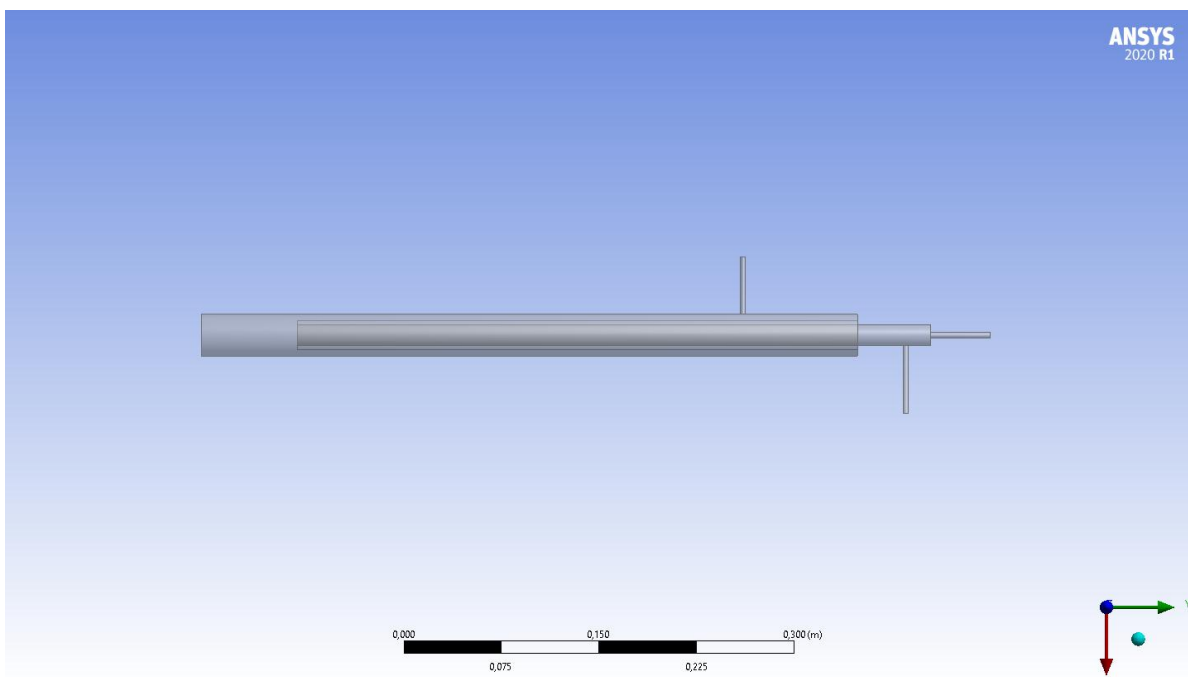


Рисунок 5.22 – Изометрия реактора СКВО в программном продукте Ansys Fluent

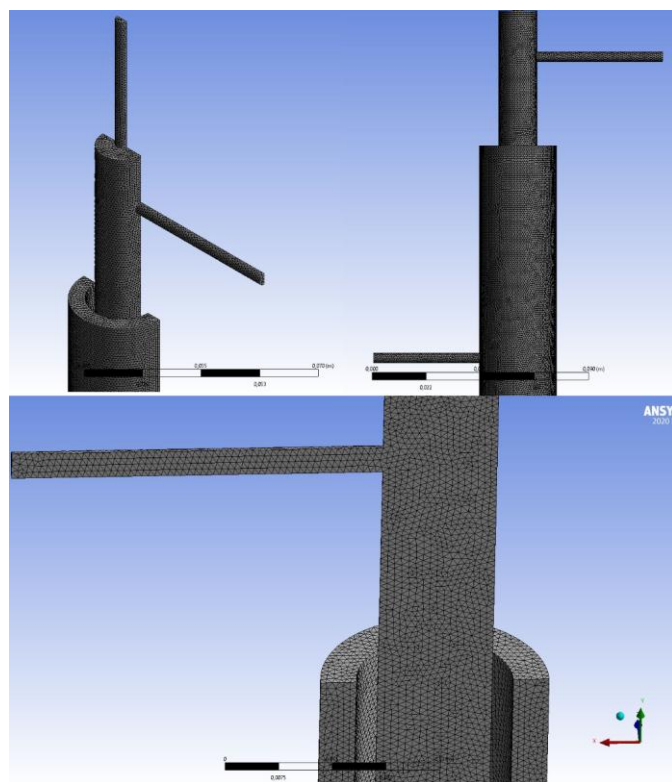


Рисунок 5.23 – Построение сетки реактора СКВО

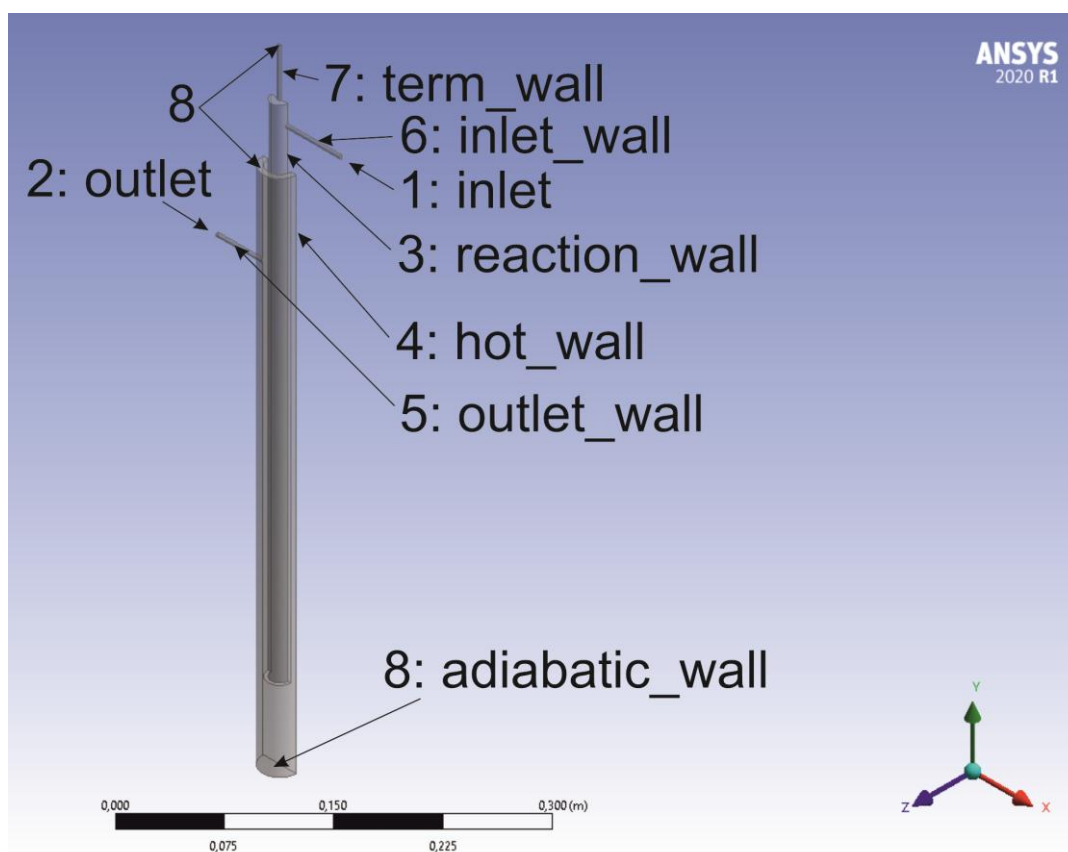


Рисунок 5.24 – Построение сетки реактора СКВО

Рассмотренные химические реакции сопровождаются выделением тепла (5.6-5.12), что приводит к дополнительному росту температуры в реакторе. Продукты реакции выводятся через выходной патрубок (2: outlet). Согласно исходным параметрам, на периферийных стенках реактора, оснащенного системой внешнего подогрева, поддерживалась заданная температура, массовый расход подачи смеси составил 0,25 кг/с.

Далее были выбраны методы решения в Ansys Fluent 2020 R1. При моделировании процессов для указанных условий была применена турбулентная модель k-ε, позволяющая анализировать усредненные параметры потока в условиях турбулентности, что подтверждается расчетами, представленными в Главе 3 данного исследования. Ключевое достоинство модели k-ε заключается в ее способности с высокой точностью прогнозировать динамику как ламинарных, так и турбулентных течений. Для численного решения в

программном комплексе Fluent используются фундаментальные уравнения сохранения массы, импульса и энергии:

1. Уравнения гидродинамики (RANS):

а) уравнение сохранения массы (неразрывности):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (5.13)$$

где: ρ -плотность смеси, \vec{v} – вектор скорости, t -время.

б) уравнение сохранения импульса:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g}, \quad (5.14)$$

где: p -давление, \vec{g} – ускорение свободного падения, $\vec{\tau}$ – тензор вязких напряжений.

2. Уравнения сохранения энергии и теплообмена:

в) уравнение энергии:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} + S_h, \quad (5.15)$$

где: h -удельная энтальпия смеси, λ -коэффициент теплопроводности, T -температура, S_h -источник тепла от химических реакций. При этом теплофизические свойства рассчитываются как функции температуры и давления через уравнения состояния.

3. Уравнения химической кинетики и массопереноса:

г) уравнение сохранения массы i -го химического компонента:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i, \quad i=1, \dots, N \quad (5.16)$$

где: Y_i -массовая доля i -го компонента, \vec{J}_i – вектор диффузионного потока, N -число компонентов, R_i -массовая скорость образования i -го компонента в результате химической реакции.

д) диффузионный поток в приближении закона Фика:

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m}^{eff} \nabla Y_i, \quad (5.17)$$

где: $D_{i,m}^{eff}$ -эффективный коэффициент диффузии.

е) скорость реакции и закон Аррениуса (для реакции константа скорости рассчитывается по модифицированному уравнению Аррениуса):

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_t} \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{RT}\right), \quad (5.18)$$

где: A_r -предэкспоненциальный множитель, β_t – температурный показатель, $E_{a,r}$ – энергия активации, R -универсальная газовая постоянная.

4. Уравнение состояния для сверхкритических условий (для корректного описания переменных свойств воды и смесей вблизи критической точки используется кубическое уравнение состояния Пенга-Робинсона):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}, \quad (5.19)$$

где: V_m -молярный объем, a и b -параметры, зависящие от критических свойств, $\alpha(T)$ – температурная функция.

Уравнение (5.18) позволяет рассчитывать плотность, энтальпию, теплоемкость другие свойства как функции давления и температуры в сверхкритической области. Выбор данного уравнения имеет следующие преимущества перед уравнениями Соаве-Редлиха-Квонга, идеального газа, Ли-Кеслера и, например, IAPWS-95: точность плотности, стабильные вычисления, подходит лучше для смесей, способность описывать резкие изменения свойств и оптимальность для СКФ-условий.

Для решения были заданы 2000 итераций, однако сходимость решения заложенных в программу уравнений была достигнута более чем за 1605. На рисунках 5.25 и 5.26 представлено решение моделирования, где продемонстрированы визуально поля распределений плотности динамической вязкости, а также температуры и давления при проведении реакции СКВО.

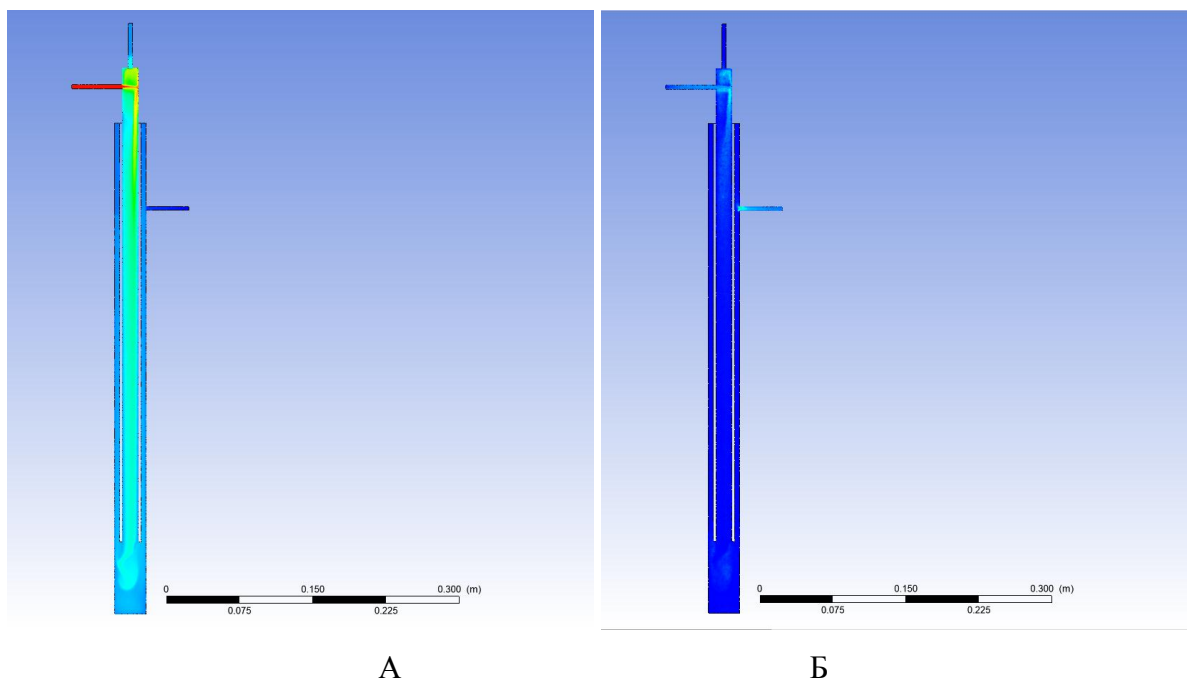


Рисунок 5.25 – Поля распределения критических параметров внутри реактора СКВО:
а) плотности; б) динамической вязкости

Анализ поля давления показывает наличие выраженного градиента давления по высоте аппарата. Максимальные значения давления наблюдаются в верхней части реакторного объема, что обусловлено совокупностью таких факторов, как гидродинамическое сопротивление потока, изменением плотности реакционной среды в ходе химических превращений и теплообмена, а также влиянием граничных условий, заданных на входе и выходе. Полученная картина соответствует ожидаемому поведению потока в реакторе СКФ и подтверждает адекватность заданных граничных условий и выбранной модели турбулентности ($k-\epsilon$) для описания гидродинамики процесса.

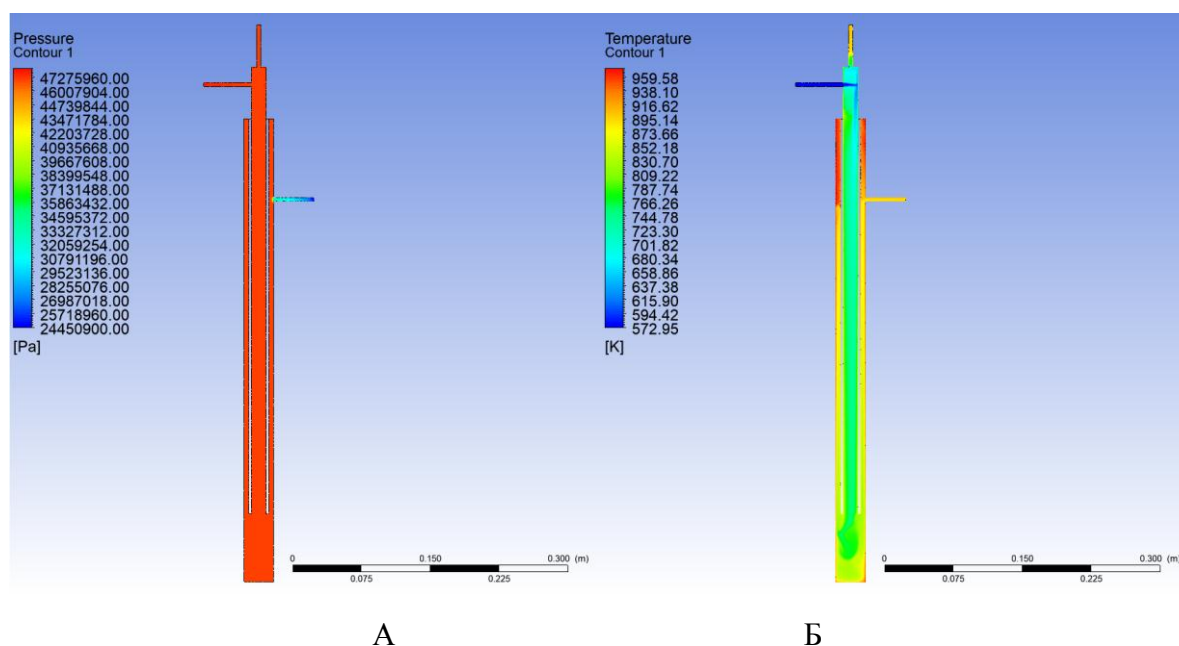


Рисунок 5.26 – Поля распределения критических параметров внутри реактора СКВО:

а) давления; б) температуры

Поле температуры характеризуется значительной неоднородностью, которое отражает сложное взаимодействие физических и химических процессов таких, как принудительную конвекцию, теплопроводность, а также экзотермические реакции окисления (5.6–5.12). При этом наблюдается значительный рост температуры потока по сравнению с температурой на входе, расчетные значения на выходе из реактора находятся в диапазоне 473,15–523,15 К, что является существенным превышением над температурой, поддерживаемой на стенках, которое служит прямым следствием тепловыделения от протекающих экзотермических реакций. Данное расхождение между температурой стенки и средней температурой потока согласуется с экспериментальными данными и подтверждает корректность учета источников тепла в модели и достоверность полученного решения. Совместный анализ полей давления и температуры (рис. 5.26, а, б) позволяет сделать вывод о корректной работе модели, адекватно воспроизводящей взаимосвязанные гидродинамические и тепломассообменные процессы в реакторе СКВО. Полученные распределения служат основой для анализа эффективности работы реактора,

оптимизации его геометрии и режимных параметров, а также для корреляции результатов моделирования и экспериментальных данных.

На рисунке 5.27 приведено сравнение эффективности утилизации водного стока лабораторного исследования и применяемых методов моделирования на основе основных оценочных компонентов водного стока, включая тех, теплофизические свойства которых были исследованы. Для результатов лабораторных исследований была оценена статистическая значимость группы экспериментов с катализаторами. С помощью t-теста вычислено Р-значение и определена значимость для наборов данных результатов (0,95 level of confidence) [159, 162]. Для результатов р-значение во всех случаях $< 0,05$, следовательно, различия определены, как статистически значимы. Под эффективностью понимается процент утилизации органических компонентов из исследуемого в процессе водного тока. Гистограммы демонстрируют, как изменяется эффективность утилизации в зависимости от метода исследования, и позволяют визуально оценить точность применяемых моделей (Aspen HYSYS – см. рис. 5.19 и Ansys Fluent) относительно практических измерений.

Анализ показывает, что Ansys Fluent в отношении утилизации общего количества органических компонентов демонстрирует наибольшее соответствие экспериментальным данным благодаря точному учету турбулентности, детальному моделированию тепло-массообмена и сложным физико-химическим моделям, тогда как Aspen Hysys, использующий равновесные модели и упрощенный подход к кинетике процессов, показывает несколько меньшую точность. Однако это не соотносится с эффективностью утилизации таких компонентов как фенол и ацетофенон, что связано с тем, что данные соединения являются побочными продуктами реакции окисления органических соединений в модели Aspen Hysys.

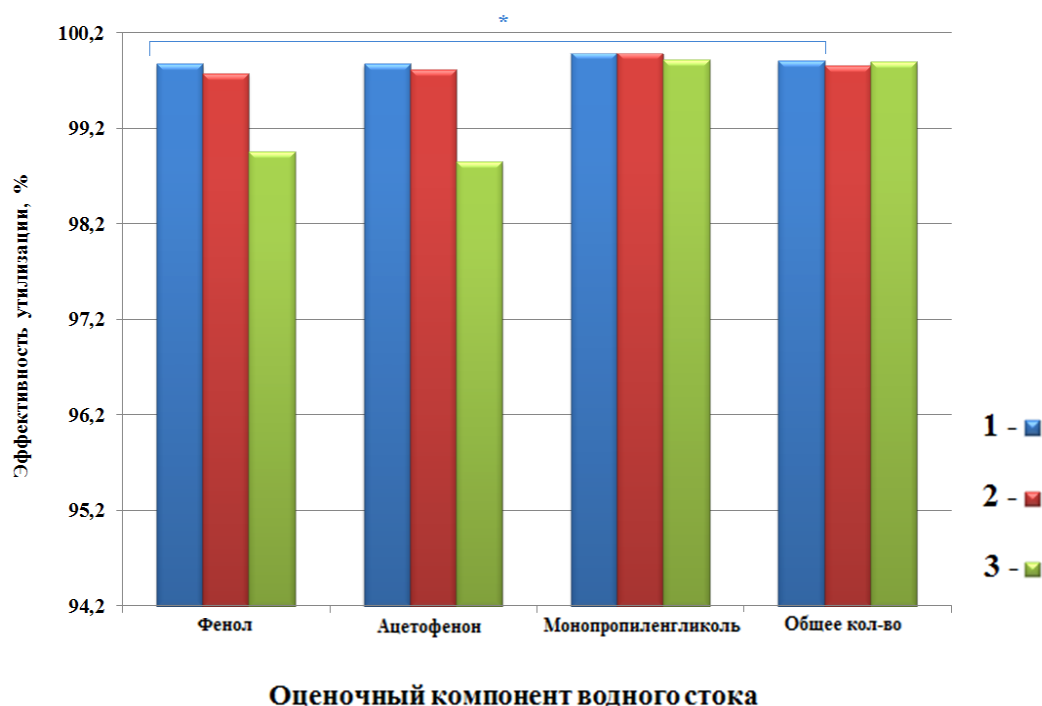


Рисунок 5.27 – Сравнение эффективности утилизации водного стока (основных компонентов) лабораторного исследования и применяемых методов моделирования:

1 – эксперимент (при $T = 773,15 \text{ K}$; $P = 22,5 \text{ МПа}$, $\tau = 4,83 \text{ мин}$, $\text{КИК}=3,5$);

2 - Aspen Hysys (при $T = 773,15 \text{ K}$; $P = 22,5 \text{ МПа}$, $\text{КИК}=3,5$);

3 - Ansys Fluent (при $T = 773,15 \text{ K}$; $P = 22,5 \text{ МПа}$, $\text{КИК}=3,5$)

Различия объясняются погрешностями измерений, при этом для инженерных расчетов оба пакета дают приемлемые результаты, но для научных исследований CFD-моделирование Fluent оказывается предпочтительнее благодаря более точному воспроизведению сложной гидродинамики и кинетики процессов.

5.4. Выводы по Главе 5

Проведённые исследования процессов очистки промышленных сточных вод выявили ключевую зависимость эффективности реакции от двух основных факторов: концентрации кислорода и времени обработки в реакторе. Экспериментальные данные, полученные при варьировании избытка окислителя в сочетании с температурным режимом $773,15\text{-}823,15 \text{ K}$ и временем пребывания $4,08\text{-}4,83 \text{ минуты}$, продемонстрировали возможность достижения

требуемых экологических нормативов для технической воды, в частности снижение показателя ХПК ниже 1000 мгО₂/л. Полученные результаты подтверждают, что именно эти параметры являются определяющими для обеспечения эффективной утилизации промышленных стоков.

Согласно полученным данным спрогнозированы данные по эффективности утилизации молибдесодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха, а также смоделирован процесс исследуемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов на основе полученных результатов в области исследования теплофизических свойств и реакции СКВО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках реализации поставленных в диссертации целей и задач было выполнено комплексное экспериментальное изучение теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициенты теплопроводности) исходного молибденсодержащего водного стока и его компонентов, а также изучены технологические закономерности процесса окисления органических компонентов отхода, осуществляемого в водной среде в сверхкритических флюидных условиях. Создана оригинальная экспериментальная установка с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях. Таким образом, проведенные в настоящей диссертационной работе исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1) Проведена модернизация экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Получены новые данные по изобарной теплоёмкости монопропиленгликоля чистого и его водного раствора до 25 % в диапазоне температур (303,15 – 473,15) К и интервале давлений (0,098–29,4) МПа.

3) Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости молибденсодержащего промышленного (5 – 20) % водного стока в диапазоне температур (303,15 – 473,15) К и интервале давлений (0,098 – 24,5) МПа.

4) Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости молибденсодержащего промышленного водного стока различной концентрации (5 – 20) %, неэмульгированного и предварительно подвергнутого ультразвуковому эмульгированию, в диапазоне температур (333,15 – 473,15) К и атмосферном давлении.

5) Получены новые экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности промышленного водного стока в диапазоне температур (293,15 – 473,15) К и атмосферном давлении.

6) Разработан метод утилизации молибденсодержащего водного стока с использованием сверхкритических флюидных сред и сконструирована установка для его реализации уровня TRL-5.

7) Впервые реализован проточный режим СКВО процесса с индукционным нагревом реактора применительно к задаче утилизации молибденсодержащего водного стока.

8) Получены технологические закономерности окисления олеиновой и уксусной кислот в СКФ условиях, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации органических отходов.

9) Впервые получены экспериментальные данные по кинетике окисления органических компонентов молибденсодержащего промышленного водного стока кислородом воздуха в рамках СКВО процесса в широком диапазоне технологических параметров ($T = (673,15 - 873,15)$ К, $P = 25$ МПа, $KIK = (2,5 - 4)$).

10) Согласно полученным данным спрогнозированы данные по эффективности утилизации молибдесодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха, а также смоделирован процесс исследуемой технологии с использованием современных программных продуктов на основе полученных результатов в области исследования теплофизических свойств и реакции СКВО.

Перспективы дальнейшего развития данного исследования заключаются в практической реализации и промышленном внедрении полученных научных разработок, направленных на создание новых технологических процессов и специализированного оборудования, включая формирование технико-технологического предложения для ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг») по инновационной СКФ технологии переработки промышленных водных стоков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов А.Г., Шеруимов Н.Н., Ксенофонов Д.В., Каралин Э.А., Харлампики Х.Э. Промышленные технологии получения оксида пропилена // Вестник Казанского технологического университета. — 2010. — № 11. — С. 233–236.
2. Аетов А.У., Зарипов З.И., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Изобарная теплоемкость молибденсодержащих водных стоков // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ. — 2020. — Т. 76, № 1. — С. 5-9.
3. Аетов А.У., Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Исследование процесса утилизации сточных вод участка нейтрализации, пылеулавливания и газоочистки аффинажного производства ОАО «Красцветмет» с использованием сверхкритических флюидных сред // Вестник технологического университета. — 2023. — Т. 26, № 4. — С. 24–28.
4. Аетов А.У., Зарипов З.И., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Исследование теплопроводности молибденсодержащего водного стока // Енисейская теплофизика – 2025: Всерос. форум «XIV Семинар вузов по теплофизике и энергетике» (Красноярск, 14–19 апр. 2025 г.). — Красноярск: Изд-во СФУ, 2025. — С. 181–182.
5. Аетов А.У. Моделирование процесса утилизации сточных вод с применением сверхкритических флюидных технологий // Междунар. науч.-практ. конф. «Энергетика: состояние и перспективы развития» (Душанбе, 23 дек. 2024 г.). — Душанбе: Aprint, 2024. — С. 342–347.
6. Аетов А.У., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Зарипов З.И., Габитов И.Р., Усманов Р.А., Мазанов С.В. Окисление жирных кислот пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях // Бутлеровские сообщения. — 2017. — Т. 50, № 4. — С. 67–75.
7. Аетов А.У. Окисление молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим» в сверхкритических флюидных условиях реакцион-

ной смеси // Вестник технологического университета. — 2025. — Т. 28, № 1. — С. 107–112.

8. Аетов А.У., Гумеров Ф.М., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Зарипов З.И. Окисление органических соединений промышленных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях // Всерос. конф. с междунар. участием «Пробл. и инновац. решения в хим. технологии» (ПИРХТ-2022) (Воронеж, 13–14 окт. 2022 г.). — Воронеж: ВГУИТ, 2022. — С. 465–466.

9. Аетов А.У., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Переработка молибденсодержащего водного стока в сверхкритических условиях // Цветные металлы. — 2020. — № 7. — С. 68–73.

10. Аетов А.У., Гумеров Ф.М., Бронская В.В., Игнашина Т.В. Расчет эффективности процесса окисления промышленного водного стока: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023662299 // Бюл. № 6. — 2023. — 7 июня.

11. Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов И.Р., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях: пат. на полезную модель № 171030 Рос. Федерация // Бюл. № 14. — 2017. — 17 мая.

12. Аетов А.У., Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Сверхкритическое водное окисление сточных вод процесса рекультивации земельного участка со свалкой отходов // Вестник технологического университета. — 2023. — Т. 26, № 4. — С. 33–37.

13. Аетов А.У. Сверхкритическое водное окисление в рамках обезвреживания отхода процесса эпексидирования пропилена // IV Всерос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 23–26 сент. 2020 г.). — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. — Ч. 2. — С. 7.

14. Аетов А.У., Габитов Р.Р., Гумеров Ф.М., Мазанов С.В., Усманов Р.А. Способ обезвреживания водных отходов, содержащих углеводороды:

пат. на изобретение № 2782099 Рос. Федерация // Бюл. № 30. — 2022. — 21 окт.

15. Аетов А.У., Накипов Р.Р., Усманов Р.А., Зарипов З.И. Термодинамические характеристики водной эмульсии олеиновой кислоты // XV Рос. конф. (с междунар. участием) по теплофиз. свойствам веществ (РКТС-15) (Москва, 15–17 окт. 2018 г.). — Москва, 2018. — С. 80.

16. Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р. [и др.] Экспериментальная установка для исследования сверхкритического водного окисления в непрерывном режиме // Вестник технологического университета. — 2016. — Т. 19, № 20. — С. 37–39.

17. Бабак С.Ф. Вязкость и плотность бинарных смесей никотина // Журнал общей химии. — 1949. — Т. 19, № 9. — С. 1604–1609.

18. Байда А.А., Агаев С.Г., Землянский Е.О. Физико-химические свойства микроэмульсий на основе олеиновой кислоты // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международной научно-технической конференции. — Тюмень, 2011. — Т. 3. — С. 119–122.

19. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. — 720 с.

20. Варгафтик Н.Б. Теплопроводность жидкостей // Известия Всесоюзного теплотехнического института. — 1949. — № 3. — С. 6–36.

21. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: справочник. — Л.: Химия, 1984. — 240 с

22. Габитов И.Р., Накипов Р.Р., Зарипов З.И. Изобарная теплоёмкость водных растворов масляной кислоты // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. — 2018. — Т. 18, № 3. — С. 91–94.

23. Габитов И.Р. Модернизация экспериментальной установки для измерения удельной теплоёмкости на базе динамического калориметра ИТ-с-400 // Вестник технологического университета. — 2017. — Т. 20, № 1. — С. 106–107

24. Габитов И.Р. Теплофизические свойства термодинамических систем процесса окисления жирных кислот в сверхкритической водной среде: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14. — Казань: КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ, 2018. — 18 с.

25. Габитов И.Р., Шарафутдинов Р.А., Зарипов З.И. Вязкость уксусной, масляной, олеиновой кислот, водных растворов уксусной кислоты и масляной кислоты и теплопроводность масляной кислоты // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. — 2018. — Т. 18, № 3. — С. 87–91.

26. Габитов Р.Р., Аетов А.У., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Реактор проточного типа для осуществления реакции сверхкритического водного окисления: пат. на полезную модель № 185703 Рос. Федерация // Бюл. № 35. — 2018. — 14 дек.

27. Габитов Р.Р. Теплофизические свойства термодинамических систем и технологические закономерности получения биодизельного топлива в суб- и сверхкритических условиях в проточном реакторе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14. — Казань: ФГБОУ ВО КГЭУ, 2013. — 16 с.

28. Габитова А.Р., Аетов А.У., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Мазанов С.В. Моделирование и технико-экономический анализ сверхкритических флюидных методов переработки промышленного водного отхода ПАО «Казаньоргсинтез» применительно к модельному стоку // Экология и промышленность России. — 2025. — Т. 29, № 2. — С. 42–48.

29. Газизов Р.А. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий. — Казань: Бутлеровское наследие, 2010. — 452 с.

30. Гаязова Э.Ш., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. [и др.] Очистка сточных вод производства целлюлозы из соломы рапса окислением в сверхкритической водной среде // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. — 2012. — Т. 9, № 1. — С. 40–47.

31. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

32. Гумеров Ф.М., Лунин В.В., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения. — Казань: АН РТ, 2018. — 292 с.

33. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Мазанов С.В. [и др.] Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО «Казань-оргсинтез» методом сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. — 2022. — Т. 17, № 4. — С. 3–11.

34. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. [и др.] Перспективы использования суб- и сверхкритических экстрагентов для извлечения металлов из битумов и высоковязких нефтей // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. — 2004. — Т. 5, № 1. — С. 9–15.

35. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. — Казань: АН РТ, 2019. — 440 с.

36. Гумеров Ф.М., Яруллин Р.Ф. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии // The Chemical Journal. — 2008. — № 10. — С. 26–30.

37. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Хайрутдинов В.Ф., Аетов А.У. Способ вытеснения третичной нефти: пат. на изобретение № 2809858 Рос. Федерация // Бюл. № 35. — 2023. — 19 дек.

38. Гуревич Г.Р. Аналитические методы исследования парожидкостного состояния природных углеводородных газов. — М.: ВНИИОЭНГ, 1975. — 135 с.

39. Зарипов З.И., Мазанов С.В., Аетов А.У., Шаповалов Ю.А. Изобарная теплоемкость рыбьего жира при температурах до 473,15 К и давлениях до 39,2 МПа // Вестник технологического университета. — 2024. — Т. 27, № 11. — С. 170–175.

40. Зарипов З.И., Бурцев С.А., Булаев Г.Х., Мухамедзянов С.А. Теплоемкость и температуропроводность водных растворов солей ще-

лочных металлов в широком диапазоне давлений // Журнал физической химии. — 2004. — Т. 78, № 5. — С. 814–818.

41. Зарипов З.И., Бурцев С.А., Гаврилов А.В., Булаев С.А., Мухамедзянов Г.Х. Термические и калорические свойства н-бутилового спирта // Вестник Казанского технологического университета. — 2002. — № 1–2. — С. 208–212.

42. Захаров А.А., Усманов Р.А. Применение технологии СКВО для утилизации промышленных стоков нефтехимических производств // Вестник технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 11. — С. 194–196.

43. Калинин А.Г. Сверхкритическая вода как среда для новых экологически чистых и экономически эффективных технологий XXI века // Экология и промышленность России. — 1998. — № 12. — С. 12–16.

44. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред. — Нижнекамск: Бриг, 2016. — 143 с.

45. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. [и др.] Сверхкритическое водное окисление для обезвреживания отхода процесса эпексидирования пропилена // Вестник технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 1. — С. 43–46.

46. Каюмов Р.А. Термодинамические основы процесса утилизации молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14. — Казань, 2012. — 16 с.

47. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1986. — 224 с.

48. Корочкина О.А., Зиннатуллин А.И., Хафизов М.И., Аетов А.У., Усманов Р.А. Исследование процесса сверхкритического водного окисления на установке проточного типа с индукционным нагревом // Вестник технологического университета. — 2018. — Т. 21, № 3. — С. 59–63.

49. Кузякин С.В. Прямая сверхкритическая экстракция водных растворов полярных органических соединений и их газохроматографическое определение: дис. ... канд. хим. наук. — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005.

50. Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Габитова А.Р. [и др.] DFT исследование элементарных актов сверхкритического водного окисления на примере каталитической реакции радикальной диссоциации воды с участием модельного кластера Fe_4O_6 // Бутлеровские сообщения. — 2020. — Т. 63, № 7. — С. 133–147.

51. Мазанов С.В., Фан К.М., Аетов А.У. [и др.] Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО «Нижекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» // Экология и промышленность России. — 2023. — Т. 27, № 4. — С. 10–16.

52. Мазанов С.В., Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. — 2018. — Т. 13, № 3. — С. 103–108.

53. Мазанов С.В., Билалов Т.Р., Аетов А.У., Хайрутдинов В.Ф. Расчёт избыточной теплоёмкости смеси этанол — рапсовое масло в присутствии гетерогенного катализатора Al_2O_3 // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева — КАИ. — 2020. — Т. 76, № 3. — С. 17–22.

54. Мазанов С.В., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Аетов А.У. Теплоемкость рыбьего жира при высоких температурах и давлениях // XL Сибирский теплофизический семинар, посвящ. 110-летию С.С. Кутателадзе и 300-летию РАН (Новосибирск, 20–23 авг. 2024 г.). — Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2024. — С. 206.

55. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». — М.: Минприроды России, 2017. — 760 с.

56. Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Баширов М.М., Алиев Н.С. Тепловые свойства одноатомных спиртов (изобарная теплоемкость) // Теплофизика высоких температур. — 1994. — Т. 32, № 6. — С. 936.

57. Пичугин А.А., Тарасов В.В. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов // Успехи химии. — 1991. — Т. 60, № 11. — С. 2412–2421

58. Псаров С.А. Тепловые эффекты окисления органических веществ в сверхкритической воде: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2006. — 23 с.

59. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1980. — 424 с.

60. Сандквист Я., Ванкевич Р. Сжигание отходов: плюсы и минусы // Твёрдые бытовые отходы. — 2007. — № 2. — С. 51–52.

61. Соловьёва А.О., Усманов Р.А., Мусин Р.З. [и др.] Сверхкритическое водное окисление промышленных стоков с использованием Fe-содержащих катализаторов // Вестник технологического университета. — 2021. — Т. 24, № 3. — С. 60–63.

62. Тарасова А.В., Соловьёва А.О., Хафизов М.И., Лонцаков О.А., Аетов А.У. Исследование процесса «сверхкритического водного окисления» с использованием гетерогенных катализаторов в рамках решения проблемы утилизации промышленных стоков // Вестник технологического университета. — 2019. — Т. 22, № 9. — С. 37–40.

63. Тарзиманов А.А., Габитов Ф.Р., Поникарова И.Н. Теплопроводность различных органических жидкостей при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. — 1998. — Т. 36, № 3. — С. 517–519.

64. Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мифтахова Л.Ф. [и др.] Модернизация экспериментальной установки, реализующей проточный режим осуществления процесса СКВО // Вестник технологического университета. — 2014. — Т. 17, № 1. — С. 244–247.

65. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Т. 1 / пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 274 с.
66. Федяева О.Н., Востриков А.А. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. — 2012. — Т. 7, № 1. — С. 64–88.
67. Хасанова В.К., Шильникова Н.В. Проблема утилизации отходов в России на современном этапе её развития // Вестник технологического университета. — 2012. — Т. 15, № 2. — С. 76–79.
68. Шадрин А.Ю. Экстракция актиноидов растворами комплексонов в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. — 2007. — Т. XII. — С. 20–43.
69. Шамсетдинов Ф.Н., Булаев С.А., Мухаметзянов Г.Х. [и др.] Термодинамические и калорические свойства олеиновой кислоты в широком диапазоне давлений // Вестник технологического университета. — 2011. — Т. 15, № 15. — С. 119-121.
70. A Guide to Glycols. The Dow Chemical Company, 2003. - 120 p.
71. Aetov A.U., Mazanov S.V., Gabitov R.R. [et al.] A Study of the Possibility of Carrying out Chemical Reactions during the Synthesis of Azelaic Acid Di(2-ethylhexyl) Ester Based on Rapeseed Oil under Supercritical Conditions // Russian Journal of Physical Chemistry B. - 2022. - Vol. 16, No. 8. - P. 1-8.
72. Aetov A.U., Usmanov R.A., Gabitov R.R. [et al.] Chemical Transformations of Fatty Acids in the Hydrolysis of Triglycerides. Selective Isolation of Oleic Acid from Rapeseed Oil under Sub- and Supercritical Water Conditions // Russian Journal of Organic Chemistry. - 2024. - Vol. 60, No. 4. - P. 625-631.
73. Aetov A.U., Zaripov Z.I., Usmanov R.A., Gumerov F.M. Disposal of Industrial Waste and Wastewater Using Supercritical Fluid Media // V International Conference "Actual Scientific and Technical Issues of Chemical Safety (ASTICS-2020)" (Moscow, 6-8 October 2020). - Moscow: FRCCP RAS, 2020. - P. 85.

74. Aetov A.U., Mazanov S.V., Gabitova A.R. [et al.] Concentration of Molybdenum Oxides and Salts in a Supercritical Water Medium // Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2019. - Vol. 14, Issue 1. - P. 265-269.

75. Aetov A., Mazanov S., Zaripov Z., Gumerov F. Experimental Study of the Supercritical Water Oxidation Process within the Framework of Solving the Task of Chemical Production Industrial Water Runoff Treatment // Matec Web of Conferences. - 2018. - Vol. 245. - P. 1-4.

76. Aetov A.U., Gumerov F.M., Usmanov R.A. [et al.] Oxidation of Fatty Acids by Hydrogen Peroxide in Aqueous Medium Under Supercritical Fluid Conditions // Mass Spectrometry and Purification Techniques. - 2017. - Vol. 3, Issue 1. - P. 1-4.

77. Aetov A.U., Gumerov F.M., Usmanov R.A., Mazanov S.V. Oxidation of Organic Compounds Industrial Water in Supercritical Fluid Conditions // Kazan OIC Youth Capital 2022, OIC Youth Scientific Congress (Kazan, 20-23 November 2022). - Kazan: Kazan Federal University, 2022. - P. 160-163.

78. Aetov A.U., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Shapovalov Yu.A., Zaripov Z.I., Musin R.Z. Oxidation of Phenol and Acetone in a Model Water Flow in Continuous Mode at High Pressure // The Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2024. - Vol. 26, No. 1. - P. 21-27.

79. Aetov A.U., Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gumerov F.M. Treatment of molybdenum-containing wastewater in supercritical environment // Tsvetnye Metally. - 2020. - No. 7. - P. 68-73.

80. Aetov A.U., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Mazanov S.V., Usmanov R.A. Treatment of wastewater from a petrochemical industry using supercritical fluid technologies // International Scientific Conference Dedicated to the 110th Anniversary of Academician S.D. Mekhtiev "Monomers and Modern Problems of Petrochemistry" (Baku, 19-20 December 2024). - Baku: State Agency of Science and Higher Education, 2024. - P. 233-234.

81. Ahluwalia R., Wanchoo R.K., Sharma S.K. [et al.] Density, viscosity, and surface tension of binary liquid systems: ethanoic acid, propanoic acid, and bu-

tanoic acid with nitrobenzene // Journal of Solution Chemistry. - 1996. - Vol. 25, No. 9. - P. 905-917.

82. Akhtar G., Masoodi F.A., Muzaffar S. Fabrication of ultrafine Himalayan walnut oil Pickering emulsions by ultrasonic emulsification: Technofunctional properties of emulsions and microcapsules // Ultrasonics Sonochemistry. - 2024. - Vol. 111. - P. 107081.

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

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

85. Al-Atta A., Huddle T., Rodríguez Y.G. [et al.] 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 // Chemical Engineering Journal. - 2018. - Vol. 344. - P. 431-440.

86. Allred G.C., Woolley E.M. Heat capacities of aqueous acetic acid, sodium acetate, ammonia, and ammonium chloride // Journal of Chemical Thermodynamics. - 1981. - Vol. 13, No. 2. - P. 155-164.

87. Atilhan M., Aparicio S. PpT measurements and derived properties of liquid 1,2-alkanediols // Journal of Chemical Thermodynamics. - 2013. - Vol. 57. - P. 137-144.

88. Bruno T.J., Ely J.F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications. - Boca Raton: CRC Press, 1999. - P. 163-175.

89. Chen H., Wang G., Xu Y. [et al.] Green process for supercritical water oxidation of sewage sludge with red mud as CO₂ absorbent // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2016. - Vol. 4. - P. 3065-3074.

90. Chung-Sung Tan C.-S., Yarn S.-J., Hau J.-H. Vapor-Liquid Equilibria for the System Carbon Dioxide-Ethylbenzene and Carbon Dioxide-Styrene // Journal of Chemical Engineering. - 1991. - P. 36.

91. Chiu C.S., Deng J.S., Huang S.S., Lin Y.H., Huang G.J. D-limonene nanoemulsion as skin permeation enhancer for curcumin prepared by ultrasonic emulsification // *Journal of Agriculture and Food Research*. - 2024. - Vol. 15. - P. 100932.
92. Civan F., Özaltun D.H., Kıpçak E., Akgün M. The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2015. - Vol. 100. - P. 7-14.
93. Davis P.B., Jones H.C. The viscosities of binary mixtures of the associated liquids, water, formic acid and acetic acid // *Journal of the American Chemical Society*. - 1915. - Vol. 37, No. 5. - P. 1194-1198.
94. Dias I.M., Costa R.S., Silva C.G., Alves M.M., Pereira M.F.R. Treatment of antihypertensive and cardiovascular drugs in supercritical water: An experimental and modeled approach // *Water*. - 2024. - Vol. 16, No. 1. - P. 125.
95. Eker H.H., Bilgili M.S., Sekman E., Top S. Evaluation of the regulation changes in medical waste management in Turkey // *Waste Management & Research*. - 2010. - Vol. 28, No. 11. - P. 1034-1038.
96. He B., Chen D., Wang Y., Liu X., Zhang M. Molecular dynamics simulations on salt deposition and nucleation in supercritical water // *Journal of Molecular Liquids*. - 2024. - P. 126103.
97. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Transformations of pyrite and pyrrhotite in supercritical water // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2017. - Vol. 11, No. 7. - P. 1070-1077.
98. Gaffney A.M., Sofranko J.A. Catalytic Selective oxidation of olefin to glycol. - Washington D.C., 1992. - P. 1273-1279.
99. Gaffney A.M., Sofranko J.A. Oxidation of olefin to glycol: US Patent No. 5,210,336. - 1993.
100. Ge H., Zhang Y., Wang L., Chen X., Li J. Energy, exergy, environmental, and economic evaluation and conceptual design of supercritical water gasifica-

tion of bark integrated with poly-generation // *Energy Conversion and Management*. - 2024. - Vol. 321. - P. 119071.

101. Curme G.O., Johnston F. *Glycols*. - New York: Reinhold, 1952. - P. 251.

102. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I. Additional Condition of Efficiency of the Supercritical Fluid Extraction Process // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. - 2021. - Vol. 55, No. 3. - P. 348-358.

103. Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Mazanov S.V. [et al.] Some Characteristics of Thermodynamic Systems and Their Effect on the Efficiency of the Recovery of Valuable Components of Industrial Wastewater from PAO Kazanorgsintez by Supercritical Fluid Extraction // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2023. - Vol. 17, No. 7. - P. 36-42.

104. Gumerov F.M., Kayumov R.A., Usmanov R.A. [et al.] Waste management in propylene epoxidation process with the use of supercritical fluid media // *American Journal of Analytical Chemistry*. - 2012. - Vol. 3, No. 12A. - P. 950.

105. Gurbulak E. [et al.] Supercritical water oxidation of octol-containing wastewater // *Global NEST Journal*. - 2019. - Vol. 21, No. 2. - P. 172-179.

106. Huddle T. [et al.] 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 // *Chemical Engineering Journal*. - 2018. - Vol. 344. - P. 431-440.

107. Huber M.L., Perkins R.A. Thermal conductivity correlations for minor constituent fluids in natural gas: n-octane, n-nonane and n-decane // *Fluid Phase Equilibria*. - 2005. - Vol. 227, No. 1. - P. 47-55.

108. Yang J., Wang S., Li Y. [et al.] Oxidation-sulfidation attacks on alloy 600 in supercritical water containing organic sulfides // *Materials Letters*. - 2020. - Vol. 263. - P. 1-3.

109. Johnston K., Dixon D.J. *Encyclopedia of Chemical Technology*. - 4th ed. - New York: Wiley, 1996. - P. 872-893.

110. Jones W.J., Bowden S.T., Yarnold W.W. [et al.] The viscosity of solutions of primary alcohols and fatty acids in benzene and in carbon tetrachloride // *Journal of Physical Chemistry*. - 1948. - Vol. 52, No. 4. - P. 753-760.
111. Kamogawa K., Okudaira G., Matsumoto M. [et al.] Preparation of oleic acid/water emulsions in surfactant-free condition by sequential processing using midsonic-megasonic waves // *Langmuir*. - 2004. - Vol. 20, No. 6. - P. 2043-2047.
112. Kawaizumi F., Otake T., Nomura H., Miyahara Y. Heat capacities of aqueous solutions of ethylene glycol, propylene glycol and 1,3-butanediol // *Nippon Kagaku Kaishi*. - 1972. - No. 10. - P. 1733-1776.
113. Khairutdinov V.F., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R. [et al.] Experimental Study and Modeling of the Isothermal VLE Properties of the Supercritical C_3H_8 + Aniline Mixture at High Temperatures and High Pressures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2023. - Vol. 62, No. 51. - P. 2103-22114.
114. Kosari M., Golmohammadi M., Towfighi J., Ahmadi S.J. Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2018. - Vol. 133. - P. 103-113.
115. Kosari M., Golmohammadi M., Towfighi J., Ahmadi S.J. Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2018. - Vol. 133. - P. 103-113.
116. Kritzer P., Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts // *Chemical Engineering Journal*. - 2001. - Vol. 83. - P. 207-214.
117. Leong T.S.H., Manickam S., Martin G.J.O. [et al.] Ultrasonic Production of Nano-Emulsions for Bioactive Delivery in Drug and Food Applications // *Applications of Ultrasonic Emulsification*. - 2018. - P. 23-32. 118.
118. Levelt Sengers J.M.H., Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J. *Supercritical Fluids*. - Dordrecht: Kluwer, 2000. - P. 1-29. 119.

119. Leybros A., Roubaud A., Guichardon P. Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2010. - Vol. 51. - P. 369-375 1.
120. Leybros A. , Guichardon P. Roubaud, A. Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor // *Journal of Supercrit. Fluid.* 2010. - No. 51. - P. 369-375.
121. Li J., Wang S., Li Y. [et al.] Supercritical water oxidation of semi-coke wastewater: Effects of operating parameters, reaction mechanism and process enhancement // *Science of the Total Environment*. - 2020. - Vol. 710. - P.
122. Li Y., Zhang H., Wang X. [et al.] Supercritical water oxidation for the treatment and utilization of organic wastes: Factor effects, reaction enhancement, and novel process // *Environmental Research*. - 2024. - P. 118571.
123. Li W., Leong T.S.H., Ashokkumar M., Martin G.J.O. A study of the effectiveness and energy efficiency of ultrasonic emulsification // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2018. - Vol. 20. - P. 86-96
124. Lockemann C.A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, etc. // *Chemical Engineering and Processing*. - 1994. - Vol. 33, No. 3. - P. 171-187.
125. Macpherson Z., Smith A.L., Johnson R.T., Brown K.W. The dipole moment of supercritical water - local vs. mean-field polarisation contributions // *Molecular Physics*. - 2024. - Vol. 122, No. 21-22. - P.
126. Manzurola E., Apelblat A. Apparent molar volumes of citric, tartaric, malic, succinic, maleic, and acetic acids in water at 298.15 K // *Journal of Chemical Thermodynamics*. - 1985. - Vol. 17, No. 6. - P. 579-584.
127. Martin J.F., Andon R.J.I. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part LII. Molar heat capacity of ethanoic, propanoic, and butanoic acids // *Journal of Chemical Thermodynamics*. - 1982. - Vol. 11, No. 7. - P. 679-688.
128. Martino C.J., Savage P.E. Supercritical Water Oxidation Kinetics and Pathways for Ethylphenols, Hydroxyacetophenones and Other Monosubstituted

Phenols // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1999. - Vol. 38. - P. 1775-1783

129. Martino C.J., Savage P.E. Supercritical water oxidation kinetics, products, and pathways for CH₃- and CHO-substituted phenols // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1997. - Vol. 36. - P. 1391-1400.

130. Matsumura Y., Nunoura T., Urase T., Yamamoto K. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol // Journal of Hazardous Materials. - 2000. - Vol. 73, No. 3. - P. 245-254.

131. Mazanov S.V., Aetov A.U., Gabitova A.R. [et al.] Catalytic transesterification of rapeseed oil under supercritical fluid conditions and physical properties of the reaction product // International Journal of Innovative Research and Scientific Studies. - 2025. - Vol. 8, No. 1. - P. 333-342.

132. Mazanov S.V., Phan Q.M., Aetov A.U. [et al.] Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Oxidation of Organic Pollutants in Industrial Wastewaters: Effect of Operational Parameters // Symmetry. - 2023. - Vol. 15, No. 2. - P. 1-23.

133. Mazanov S.V., Aetov A.U., Usmanov R.A. [et al.] Oxidation of Acetic Acid by Hydrogen Peroxide in the Aqueous Medium in Supercritical Fluid Conditions // Russian Journal of Physical Chemistry B. - 2019. - Vol. 13, Issue 7. - P. 1131-1134.

134. Mazanov S.V., Solovyova A.O., Aetov A.U. [et al.] Production of Biodiesel Fuel from Shea Butter // Technical Physics. - 2024. - Vol. 69, No. 10. - P. 2547-2550.

135. Mazanov S.V., Aetov A.U., Gumerov F.M. Supercritical Water Oxidation of Industrial Waste of Propylene Oxide Production Using Heterogeneous Catalysts // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Novosibirsk, 16-18 May 2021). - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021. - P. 322-323.

136. Mukesh B., Gowrisankar M., Krishna T.S. [et al.] Studies on the importance of thermodynamic and transport properties of liquid mixtures at various

temperatures // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2018. - Vol. 132, No. 2. - P. 1167-1181.

137. Mukhopadhyay M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. - Boca Raton: CRC Press, 2000.

138. Nasser J., Mjalli F.S., Gano Z.S. Molar Heat Capacity of Selected Type III Deep Eutectic Solvents // Journal of Chemical Engineering. - 2016. - Vol. 64, No. 4. - P. 1608-1615.

139. NIST Standard Reference Database. Version 9.0. - U.S.A.: NIST Thermophysical Properties Division, 2010. - [insert URL]

140. Nouredдини H., Teoh B.C., Clements L.D. Densities of vegetable oils and fatty acids // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1992. - Vol. 69, No. 12. - P. 1184-1188.

141. Nouredдини H., Teoh B.C., Clements L.D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1992. - Vol. 69, No. 12. - P. 1189-1191..

142. O'Neil M.J. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. - 14th ed. - Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., 2006. - 1176 p.

143. Parks G.S., Huffman H.M. Studies on glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compounds // Journal of Physical Chemistry. - 1927. - Vol. 31. - P. 1842-1855.

144. Pineiro A., Brocos P., Amigo A. [et al.] Extended Langmuir isotherm for binary liquid mixtures // Langmuir. - 2001. - Vol. 17, No. 14. - P. 4261-4266.

145. Ochieng R., Gebremedhin A., Sarker S. A comparative assessment of sewage sludge valorization via anaerobic digestion and supercritical water gasification: A techno-economic case study in Norway // Journal of Water Process Engineering. - 2024. - Vol. 66. - P. 106016.

146. Qiao Y., Di Z., Ma Y. [et al.] Viscosities of Pure Water, Acetic Acid + Water, and p-Xylene + Acetic Acid + Water at Different Temperature and Pressure // Chinese Journal of Chemical Engineering. - 2010. - Vol. 18, No. 3. - P. 446-454.

147. Ren D.-H., Fang S., Xu X.-J. [et al.] Volumetric properties and viscosities of acetic acid with ethylene glycol and diethylene glycol at temperatures from (303.15-323.15) K // Chemical Engineering Communications. - 2014. - Vol. 201, No. 4. - P. 528-544.

148. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. Techniques of Chemistry. Vol. 2. Organic Solvents. - 4th ed. - New York: John Wiley & Sons, 1985. - 1325 p.

149. Rodgers S. Techno-economic analysis and method development applied to an aerobic gas fermentation and supercritical water gasification process: дис. - University of Nottingham, 2024.

150. Roy M.N., Sinha B., Dakua V.K. Excess molar volumes and viscosity deviations of binary liquid mixtures of 1,3-dioxolane and 1,4-dioxane with butyl acetate, butyric acid, butylamine, and 2-butanone at 298.15 K // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2006. - Vol. 51, No. 2. - P. 590-594.

151. Sabolova E., Schlosser S., Martak J. Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water + solvent systems with trioctylamine as extractant // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2001. - Vol. 46, No. 3. - P. 735-745.

152. Sagdeev D.I. [et al.] Density and viscosity of propylene glycol at high temperatures and high pressures // Fluid Phase Equilibria. - 2017. - Vol. 450. - P. 99-111.

153. Samarov A.A., Riabchunova A.V., Verevkin S.P. Interactions between substituents in the benzene ring. Experimental and theoretical study of methoxy substituted acetophenones // Journal of Chemical Thermodynamics. - 2022. - Vol. 173. - P. 106847

154. Savage P.E., Dunn J.B., Yu J.L. Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water // Combustion Science and Technology. - 2006. - Vol. 178. - P. 443-465.

155. Savage P.E., Yu J.L., Dunn J.B. Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water // Combustion Science and Technology. - 2006. - No. 178. - P. 443-465.

156. Shamsetdinov F.N., Zaripov Z.I., Abdulagatov I.M. [et al.] Experimental study of the thermal conductivity of ammonia + water refrigerant mixtures at temperatures from 278 K to 356 K at pressures 20 MPa // International Journal of Refrigeration. - 2013. - Vol. 36, No. 4. - P. 1347-1368.

157. Shanableh A., Gloyna E.F. Supercritical water oxidation - wastewaters and sludges // Water Science and Technology. - 1991. - Vol. 23, No. 1. - P. 389-398.

158. Singh S., Bahadur I., Redhi G.C. [et al.] Density and speed of sound of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulphate with acetic or propionic acid at different temperatures // Journal of Molecular Liquids. - 2014. - Vol. 199. - P. 518-523.

159. Safifah S., Mudzakir A., Nandiyanto A.B.D. How to calculate paired sample t-test using SPSS software: From step-by-step processing for users to the practical examples in the analysis of the effect of application anti-fire bamboo teaching materials on student learning outcomes // Indonesian Journal of Teaching in Science. - 2022. - Vol. 2, No. 1. - P. 81-92.

160. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. Heat Capacity and Measurements of Vapor Pressure, Density along the Saturation Line for ϵ -Caprolactam, Pyrazine, 1,2-Propanediol, Triethylene Glycol, Phenyl Acetylene, and Diphenyl Acetylene // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2002. - Vol. 47. - P. 689-699.

161. Stranathan J.D., Strong J. Viscosities, electrical conductivities, and specific volumes of acetic acid - stannic chloride solutions // Journal of Physical Chemistry. - 1927. - Vol. 31, No. 9. - P. 1420-1428.

162. Kim S.S., Yu J.H. [et al.] Effects of high-fidelity simulation education on medical students' anxiety and confidence // PLoS ONE. - 2021. - Vol. 16, No. 5. - P. e0251078.

163. Suarez F., Romero C.M. Apparent molar volume and surface tension of dilute aqueous solutions of carboxylic acids // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2011. - Vol. 56, No. 5. - P. 1778-1786.

164. Sun T., Ly D., Teja A.S. Densities of acetic acid + water mixtures at high temperatures and concentrations // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 1995. - Vol. 34, No. 4. - P. 1327-1331.
165. Takahashi F., Sun Z., Fukushi K. [et al.] Catalytic oxidation of acetic acid over sodium titanate synthesized hydrothermally in supercritical water // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2012. - Vol. 61. - P. 126-133.
166. Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A. [et al.] Pilot Unit for Permanent Transesterification of Vegetable Oils in Supercritical Methanol or Ethanol Media // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2011. - Vol. 5, No. 8. - P. 1216-1227.
167. Valeri D., Meirelles A.J.A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. - 1997. - Vol. 74, No. 10. - P. 1221-1226
168. Van der Held E.F.M., Van Drunen F.G. A method of measuring the thermal conductivity of liquids // *Physica*. - 1949. - Vol. 15, No. 10. - P. 865-881.
169. Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C. Supercritical water oxidation of thiodiglycol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2005. - Vol. 44. - P. 9014-9019.
170. Vlu M., Gowrisankar M. [Title missing] // *Physics and Chemistry of Liquids*. - 2017. - Vol. 55, No. 2. - P. 196-217.
171. Wanchoo R.K., Narayan J. Some physical properties of binary liquid systems: (2-butanone + n-propionic acid or n-butyric acid) // *Physics and Chemistry of Liquids*. - 1994. - Vol. 27, No. 3. - P. 159-167.
172. Weast R.C., Astle M.J., Beyer W.H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. - 66th ed. - Boca Raton: CRC Press, 1990. - 2712 p.
173. Webley P.A., Tester J.W., Holgate H.R. Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530°C-700°C at 246 bar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 1991. - Vol. 30. - P. 1745-1754.

174. Wilson E. [Title missing] // Chemical & Engineering News. - December 2000. - Vol. 78. - P. 34-36.

175. Yang Jianqiao, Wang Shu Zhong, Lei Jie [et al.] Corrosion Behavior of Candidate Materials for Supercritical Water Oxidation Reactor for Sewage Sludge Processing Plants // Solid State Phenomena. - 2018. - Vol. 278. - P. 107-111.

176. Yang C., Ma P., Tang D., Jun F. Excess Molar Volume, Viscosity and Heat Capacity for the Mixture of 1,2-Propanediol-Water at Different Temperatures // Chinese Journal of Chemical Engineering. - 2003. - Vol. 11. - P. 175-180.

177. Yang H.H., Eckert C.A. Homogeneous catalysis in the oxidation of parachlorophenol in supercritical water // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1988. - Vol. 27. - P. 2009-2014

178. Yoo K.-P., Fukuzato R. Current status of commercial development and operation of SCF technology in China, Japan, Korea and Taiwan // Proceedings of the 8th International Symposium on Supercritical Fluids (Kyoto, Japan, 2006). - Kyoto, 2006. - P. 1-3.

179. Zábranský M., Růžička V. Jr., Domalski E.S. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement II // Journal of Physical and Chemical Reference Data. - 2010. - Vol. 39, No. 1. - P. 42-66.

180. Zarei H.A. Densities, excess molar volumes and partial molar volumes of the binary mixtures of acetic acid + alkanol (C_1 - C_4) at 298.15 K // Journal of Molecular Liquids. - 2007. - Vol. 130. - P. 74-78.

181. Zaripov Z.I. Experimental study of the isobaric heat capacity of liquid organic compounds with a molecular weight up to 4000 a.u.m. // Teplomasoobmen i Teplofizicheskie Svoistva Veshchestv: Sbornik Nauchnykh Trudov. - 1982. - P. 73.

182. Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V. [et al.] Heat Capacity of Fish Oil at High Temperatures and Pressures // The Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2024. - Vol. 26, No. 3. - P. 185-192.

183. Zaripov Z.I., Abdulagatov I.M., Azizov N.D. Heat Capacity of Phenol and Its Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressures // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2024. - Vol. 98, No. 2. - P. 186-193.

184. Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. [et al.] Isobaric heat capacity of the binary liquid (water + 1,2-propanediol) mixtures at high-temperatures and high-pressures // Journal of Chemical Thermodynamics. - 2021. - Vol. 152. - P. 1-15.

185. Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. [et al.] Isobaric heat capacity of 1,2-propanediol at high temperatures and high pressures // Journal of Molecular Liquids. - 2020. - No. 307. - P. 1-9

186. Zaripov Z.I., Burtsev S.A., Bulaev S.A., Mukhamedzyanov G.Kh. The Heat Capacity and Thermal Diffusivity of Aqueous Solutions of Alkali Metal Salts in a Wide Pressure Range // Journal of Physical Chemistry. - 2004. - Vol. 78, No. 5. - P. 697-700.

187. Zaripov Z.I., Aetov A.U., Gumerov F.M. [et al.] The Regularities of Change of Organic Compounds Oxidation Activation Energy in Aqueous Medium Under Supercritical Fluid Condition // International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. - 2020. - Vol. 8, No. 1. - P. 182-194.

188. Zemánková K., Troncoso J., Romani L. Excess volumes and excess heat capacities for alkanediol + water systems in the temperature interval (283.15-313.15) K // Fluid Phase Equilibria. - 2013. - Vol. 356. - P. 1-10.

189. Zhang G., Hua I. Supercritical water oxidation of nitrobenzene // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2003. - Vol. 42. - P. 285-289.

190. Zhang X., Savage P.E. Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water // Catalysis Today. - 1998. - Vol. 40. - P. 333-342

191. Zorebski E., Dzida M., Piotrowska M. Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293-318) K and Pressures up to 101 MPa // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2008. - Vol. 53. - P. 136-144

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. АКТЫ О ВНЕДРЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

АЖ «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»

ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

420061, г.Казань, ул. Н. Ершова, д. 29, а/я 113

тел/факс: (843) 272-41-74, 272-05-45

АО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»

РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН

р/с 40702810800020000274, к/с 30101810000000000805

БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казани

ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190

АКТ

об использовании результатов научной деятельности АЕТОВА АЛМАЗА УРАЛОВИЧА

Разработанная оригинальная экспериментальная установка и предложенные методики исследования процесса утилизации промышленных водных отходов в сверхкритических флюидных условиях, включающие новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам молибденсодержащих водных стоков и их компонентов, имеют ключевое значение для моделирования и масштабирования технологии. Результаты, полученные сотрудником федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Аетовым Алмазом Ураловичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук, позволяют осуществить переход от пилотной установки к промышленному уровню.

В ходе исследований были получены следующие важнейшие результаты:

1. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости и коэффициенту теплопроводности молибденсодержащих водных стоков и их компонентов;
2. Технологические закономерности процесса окисления молибденсодержащих стоков в сверхкритических флюидных условиях;
3. Кинетика реакции окисления с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя;
4. Разработка уникальной экспериментальной установки и методов исследования, включая анализ, обобщение и прогнозирование данных.

Эти достижения формируют научно-техническую основу для промышленной реализации технологии, обеспечивая эффективную и экологически безопасную утилизацию промышленных отходов. Работа представляет собой значимый вклад в развитие современных методов переработки водных стоков и открывает перспективы для внедрения инновационных решений в химической и экологической отраслях.

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

Заместитель генерального директора
АО «Татнефтехиминвест-холдинг»



И.З. Салихов

Общество с ограниченной ответственностью "К-ТОЧКА"
422470, Татарстан Респ, м.р-н Дрожжановский, с.п. Стародрожжановское,
с. Старое Дрожжаное, ул. Зеленая, д. 25.
ИНН 1673005050/ ОГРН 1231600054432/ КПП 167301001
<http://k-tochka.online/>

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
ООО «К-Точка»
Н. С. Гаврилов
«10» февраля 2025г.

АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ

комплексной технологии утилизации промышленных отходов,
представленного окислением водного стока
в сверхкритических флюидных условиях

Настоящим актом подтверждается, что в ООО «К-Точка» принят к внедрению технологический процесс переработки фенолсодержащих промышленных отходов на основе сверхкритических флюидных технологий, разработанный представителем ФГБОУ ВО КНИТУ Аетовым Алмазом Ураловичем.

В рамках выполнения научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы по договору между ООО «К-Точка» с ФГБОУ ВО КНИТУ № 41-23 от 01.04.2024 г., автором разработки Аетовым А.У. был предоставлен результат, который включал в себя:

- создание комплексной технологии утилизации промышленных отходов, представленного окислением водного стока в СКФ условиях, охватывающий изучение процесса и экспериментальное исследование теплофизических свойств, а также изучение технологических закономерностей в рамках нового способа процесса переработки органических компонентов;
- моделирование комбинированной экстракционной и окислительной составляющих комплексной технологии;
- масштабирование и оптимизация комбинированной экстракционной и окислительной составляющих комплексной технологии;

- создание комплексной технологии утилизации крупнотоннажного фенолсодержащего промышленного водного стока, включающей в себя этапы экстракционного извлечения ценных компонентов стока и сверхкритического водного окисления оставшихся после экстракции углеводородов стока.

Качество оказанных услуг было проверено заказчиком в лице ООО «К-Точка» и соответствовало условиям договора. Результат оказания услуг заказчиком был принят, претензий к качеству и срокам выполнения работ не имелось.

В рамках выполнения работ Аетовым А. У. была разработана и апробирована технология по переработке фенолсодержащих промышленных отходов на основе сверхкритических флюидных технологий. Для заказчика был рекомендован оптимальный режим с точки зрения минимизации энергозатрат на проведение процесса.

Актуальность задачи утилизации промышленных водных отходов крайне высока. Существующие способы обезвреживания промышленных отходов (захоронение, термическое обезвреживание и другие) не всегда совершенны, как с точки зрения экологической эффективности, так и экономической целесообразности.

Предлагаемая технология, разработанная Аетовым А. У., и проведенные им исследования способствуют решению острых экологических вопросов на промышленных объектах города Казани и Республики Татарстан.

Генеральный директор,
ООО «К-Точка»



Гаврилов Н.С.

ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим»

Юридический адрес: 107564, Г.Москва, вн.тер.
г. Муниципальный Округ Богородское,
ул Краснобогатырская, дом 38, строение 2,
этаж 2 ПОМЕЩ. №2
ИНН/КПП 1655010900/771801001
ОГРН 1021602853975
ОКПО 27823698 ОКВЭД 28.29.1



Почтовый адрес: 420049, г. Казань,
ул. Шалапина, д. 14/83
Тел.: (843) 570-23-18, факс: 570-23-28
E-mail: info@ingehim.ru, ingehim@kstu.ru
Web: <http://www.ingehim.ru>

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы
старшего преподавателя кафедры Теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ
Аетова Алмаза Ураловича
в деятельность ООО «ИВЦ «Инжехим»

По результатам, полученным в диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата наук Аетова А.У., ООО «ИВЦ «Инжехим» использованы разработки старшего преподавателя кафедры Теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ на производстве. В частности, применительно к предприятиям органического синтеза. На таких предприятиях наиболее сложным с позиций минимизации воздействия на окружающую среду, является утилизация жидких отходов. В большинстве случаев подобные отходы – это многокомпонентные, химически неоднородные смеси веществ, с различными физическими, химическими и биологическими (в частности, антибактериальными) свойствами. В связи с трудностью выделения, содержащихся в сточных водах полезных и способных к вовлечению в производственный рецикл компонентов, такие сточные воды обычно подвергаются термическому обезвреживанию. Подобный подход к утилизации не только расточителен и затратен, но и приводит к загрязнению окружающей среды. Как следствие, выявление новых и экологически «чистых» направлений глубокой переработки химических отходов является важной научно-технической задачей.

В рамках диссертационной работы Аетова А.У. исследовано влияния различных факторов на эффективность окисления в сверхкритических водных условиях компонентов водного щелочного стока, образующегося на стадии эпексидирования пропилена, а также изучены теплофизические свойства систем. Проведенные исследования и предлагаемая технология являются решением актуальных экологических проблем на промышленных предприятиях Республики Татарстан, а также других регионов Российской Федерации. ООО Инженерно-Внедренческий Центр «Инжехим» высоко оценивает результаты Аетова А.У., полученные и описанные в его диссертационной работе.

Директор, д.т.н., проф.



Фарахов Мансур Инсафович



ООО «ФЕРРИ БАТТ»
420087, Россия, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. А. Кутуя, д. 159, оф. 301-302
ИНН/КПП: 1660309781/166001001
ОГРН: 1181690021985
Тел/факс: (843) 208-60-20
E-mail: info@ferryvatt.ru
<https://ferryvatt.ru/about/contacts/>



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ФЕРРИ БАТТ»
Я.О. Желонкин
№ 25-4/25
« 4 » марта 2025г.

АКТ

об использовании результатов научно-исследовательской деятельности

Аетова Алмаза Ураловича

Экспериментальные данные, представленные в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах Аетова Алмаза Ураловича в рамках создания новых методов утилизации и/или переработки промышленных водных отходов, включающие исследования теплофизических свойств систем и закономерностей процесса окисления в сверхкритических флюидных условиях, имеют ключевое значение для:

- моделирования технологического процесса;
- масштабирования технологии от пилотной установки до промышленного уровня;
- оптимизации конструктивных параметров аппаратуры.

Проведённые Аетовым Алмазом Ураловичем исследования сверхкритического водного окисления применительно к утилизации молибденсодержащих отходов ПАО «Нижнекамскнефтехим», а также анализ теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в процессе, обладают высокой научной новизной и практической актуальностью.

Полученные экспериментальные результаты значительно расширяют базу справочных данных по теплофизическим свойствам органических соединений и характеристикам промышленных водных отходов. Настоящий актом ООО «ФЕРРИ БАТТ» подтверждает научную ценность и прикладную значимость проведённых исследований, что открывает перспективы для их внедрения в промышленных масштабах.

Директор по управлению проектами,
Кандидат технических наук

Саликеев С.И.



**Общество с ограниченной
ответственностью «Компакт»**

420100, РТ, г. Казань, ул. Рашида Вагапова, д 9, оф. 1;
тел. 8917-880-81-16 / e-mail: 1660282508@mail.ru;
ИНН 1660282508 / КПП 166001001 / ОГРН 1161690164239

Утверждаю

Директор ООО «КОМПАКТ»

А. Р. Хамитов



М.П. «3» октября 2024 г.

АКТ

**об использовании результатов научной и инновационной деятельности
Аетова Алмаза Ураловича**

1. Автор: младший научный сотрудник кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ Аетов Алмаз Уралович.
2. Источник предложения: диссертационная работа Аетова Алмаза Ураловича на соискание ученой степени кандидата технических наук.
3. Название объекта внедрения: программы для ЭВМ, предназначенные для расчета эффективности реакции окисления промышленных водных отходов (свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023662299, №2024685904, №2024686953).
4. Наименование организации, где используются результаты исследования: ООО «КОМПАКТ», ИНН 1660282508/ КПП 166001001. Результаты исследования используются при разработке компьютерного программного обеспечения, созданных в целях дальнейшей переработки и утилизации неопасных водных отходов.
5. Заключение об эффективности внедрения: использование результатов Аетова А.У. позволяет:
 - повысить качество предоставляемых услуг организацией ООО «КОМПАКТ»;



**Общество с ограниченной
ответственностью «Компакт»**

420100, РТ, г. Казань, ул. Рашида Вагапова, д 9, оф. 1;
тел. 8917-880-81-16 / e-mail: 1660282508@mail.ru;
ИНН 1660282508 / КПП 166001001 / ОГРН 1161690164239

- сократить затраты на проведение работ;
- повысить качество проектирования и масштабирования результатов лабораторных исследований на промышленные объемы, что требует знание теплофизических свойств термодинамических систем, которые участвуют в технологическом процессе.

Функциональные возможности, представленных программ:
прогнозирование химического потребления кислорода и эффективности реакции окисления промышленных водных отходов в зависимости от температуры процесса и избытка кислорода воздуха.

Руководитель проекта,
ООО «КОМПАКТ»



Каюмов С.Ф.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО КНИТУ

Д. И. Султанова

«25» 02 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы
Аетова Алмаза Ураловича
в образовательный процесс федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Результаты научно-исследовательской работы старшего преподавателя кафедры теоретических основ теплотехники Аетова Алмаза Ураловича, полученные в рамках решения проблемы утилизации промышленных сточных вод с применением сверхкритических флюидных сред, внедрены в учебный процесс.

Разработанная технология и полученные экспериментальные данные кинетических характеристик и теплофизические свойства термодинамических систем используются на кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ при проведении занятий студентам магистратуры по направлению 13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника, программа подготовки: Научно-технологические и цифровые методы в теплоэнергетике.

Директор Института химического
и нефтяного машиностроения
д.т.н., проф.

А. В. Бурмистров

Приложение 2. ПАТЕНТЫ РФ И СВИДЕТЕЛЬСТВО О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2782099

**Способ обезвреживания водных отходов, содержащих
углеводороды**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Казанский национальный исследовательский
технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ")
(RU)*

Авторы: *Аетов Алмаз Уралович (RU), Габитов Радиф
Ракибович (RU), Гумеров Фарид Мухамедович (RU), Мазанов
Сергей Валерьевич (RU), Усманов Рустем Айтуганович (RU)*

Заявка № **2022112140**
Приоритет изобретения **05 мая 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **21 октября 2022 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **05 мая 2042 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077614c40f03a94e6bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 24.05.2022 по 26.05.2023

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 171030

Реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2016147862

Приоритет полезной модели 06 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 17 мая 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 06 декабря 2026 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивалиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 185703

**Реактор проточного типа для осуществления реакции
сверхкритического водного окисления**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Казанский национальный исследовательский
технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ")
(RU)*

Авторы: *Габитов Радиф Ракибович (RU), Аетов Алмаз
Уралович (RU), Мазанов Сергей Валерьевич (RU), Усманов
Рустем Айтуганович (RU), Гумеров Фарид Мухамедович
(RU)*

Заявка № 2018133794

Приоритет полезной модели 24 сентября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 14 декабря 2018 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 24 сентября 2028 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2809858

Способ вытеснения третичной нефти

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Гумеров Фарид Мухамедович (RU), Зарипов Зуфар Ибрагимович (RU), Хайрутдинов Венер Фаилевич (RU), Аетов Алмаз Уралович (RU)*

Заявка № 2023118483

Приоритет изобретения 13 июля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 19 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 13 июля 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe7853164ba196183b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023662299

Расчет эффективности процесса окисления промышленного водного стока

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») (RU)*

Авторы: *Аетов Алмаз Уралович (RU), Гумеров Фарид Мухамедович (RU), Бронская Вероника Владимировна (RU), Игнашина Татьяна Вячеславовна (RU)*



Заявка № 2023619359

Дата поступления 15 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 07 июня 2023 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат: 401644016 2023.06.07 10:00:00
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с: 2023.06.07 10:00:00 до: 2024.06.07 10:00:00

Ю.С. Зубов

Приложение 3. ПРОТОКОЛ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Комплексная лаборатория «НаноАналитика»
Адрес: 420107, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50

ПРОТОКОЛ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА № 10-Хр-19 от 14.02.2019 г. на 5 листах (лист 1)

Заказчик: ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра ТОТ, Аетов А.У. (НИР)

Объект испытаний: водные стоки и продукты реакции окисления НКНХ

Число проб: 4

Дата получения проб: январь 2019 г.

Метод анализа: высокоэффективная жидкостная хроматография

Тип прибора: хроматограф жидкостной Flexar, свидетельство №5853478 до 19.08.2019 г.

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 x 4.6 мм x 5 мкм

Пробоподготовка: Экстракция органических компонентов ацетонитрилом

Наименование	Лаб. №	Содержание, мг/л					
		Фенол	Метилфенил-карбинол	Ацето-фенон	Толуол	Стирол	Этилбензол
1-сток НКНХ	34	1256,640	1449,319	2598,225	0,030	92,588	0,046
1-СКВО	35	10,139	17,204	20,391	< 0,010	2,506	< 0,010
2-СКВО	36	< 1,000	< 1,000	1,940	< 0,010	1,550	< 0,010
3-СКВО	37	1,462	2,800	3,019	< 0,010	1,539	< 0,010

Примечание: Калибровочные вещества для проведения количественного анализа предоставлены Заказчиком. Хроматограммы представлены в Приложении №1.

Нормативная документация:

1. Инструкция по эксплуатации прибора.

Отбор проб: Пробы отобраны Заказчиком. Акт приёма проб № 10-Хр-19 от 18.01.2019 г.

Исполнители: Саяхов Р.И.

Дополнительные сведения: Протокол отпечатан в 2х экземплярах. 1-й экземпляр передан Заказчику, 2-й экземпляр передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения лаборатории (копии протокола не действительны). Результаты распространяются только на представленные к исследованию образцы.

Заведующий лабораторией

Саяхов Р.И.



Приложение 4. ЛИЦЕНЗИОННОЕ СОГЛАШЕНИЕ ASPEN HYSYS



Aspen Technology, Inc. 20 Crosby Drive Bedford, Massachusetts 01730 USA Tel: +1-781-221-5500 option 0 Fax: +1-781-221-8364	Aspen Technology, Inc. 20 Кросби Драйв Бедфорд, Массачусетс 01730, США Тел.: +1-781-221-5500 добавочный номер 0 Факс: +1-781-221-8364
Aspen® University Program Software License Agreement (Rev. 5/2019)	Лицензионное соглашение о предоставлении программного обеспечения Aspen® University Program (Rev. 5/2019)
CUSTOMER: Kazan National Research Technological University	ЗАКАЗЧИК: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Address: 68 Karl Marx Street Kazan 420015 Russian Federation	Адрес: Карла Маркса, 68 Казань 420015 Российская Федерация
Contract ID #: 116976	Идентификационный № соглашения: 116976
Opportunity ID #: OPP-175633	Идентификационный № возможности: OPP-175633
Start Date: Upon Shipment of Licensed Software	Дата начала: При отгрузке лицензированного программного обеспечения
License Term: 3 years from Start Date	Срок действия лицензии: 3 года с Даты начала соглашения
Licensed Software: aspenONE® for Universities	Лицензионное программное обеспечение: aspenONE® for Universities
User Limit: 150 Users/Product	Лимит пользователей: 150 пользователей для одного продукта
Site: Kazan, Russian Federation	Место осуществления лицензируемого вида деятельности: Казань, Российская Федерация
License Fee (USD): \$6,000.00	Лицензионный сбор (доллары США): \$6,000.00
1. AGREEMENT	1. СОГЛАШЕНИЕ
Aspen Technology, Inc. ("AspenTech") and the institution specified above ("Customer") hereby enter into this Aspen University Program Software License Agreement ("Agreement") with respect to the aspenONE® for Universities software suite.	Настоящим компания Aspen Technology, Inc. (далее — AspenTech) и ФГБОУ ВО «КНИТУ» (далее — Заказчик) заключают данное Лицензионное соглашение о предоставлении программного обеспечения Aspen University Program (далее — Соглашение) в отношении пакета программного обеспечения aspenONE® for Universities.
2. DEFINITIONS	2. ОПРЕДЕЛЕНИЯ
The following definitions apply to this Agreement.	В настоящем Соглашении используются указанные ниже определения.
"Defect" means a material error in program logic or documentation attributable to AspenTech that prevents the performance of a principal computing function as set forth in AspenTech's published specifications for the Software.	Дефект — существенная ошибка в алгоритме программы или документации, которая возникла по вине компании AspenTech и препятствует выполнению основной вычислительной функции, как указано в опубликованных спецификациях компании AspenTech по Программному обеспечению.
"Designated Representative" means the Responsible Professor, System Contact Person and Technical Contact Person, each of whom is employed by Customer and specified in Exhibit A. Designated Representatives, or any substitutes for such specified individuals who may be identified by Customer to AspenTech in writing and who are employed by Customer.	Назначенный представитель — Ответственный профессор, Системный специалист и Технический специалист, каждый из которых нанят Заказчиком и указан в «Приложении А — Назначенные представители», либо любые заместители таких указанных лиц, сведения о которых предоставляются компании AspenTech Заказчиком в письменном виде.

<p>“License Fee” means the fee specified above that is payable by Customer to AspenTech in consideration of the license herein granted.</p>	<p>Лицензионный сбор — указанный выше сбор, который Заказчик выплачивает компании AspenTech в качестве вознаграждения за предоставление лицензии.</p>
<p>“License Term” means the initial license term specified above and each successive term, if any, during which the license herein granted will be valid unless terminated as provided herein.</p>	<p>Срок действия лицензии — первоначально установленный срок действия лицензии, указанный выше, а также каждый дополнительный срок действия лицензии, если таковой имеется, в течение которых действует лицензия, предоставленная по настоящему Соглашению, до момента ее расторжения в соответствии с положениями настоящего Соглашения.</p>
<p>“Proprietary Information” means the Software, any confidential information provided by AspenTech in connection with the Software including documentation, and any benchmarking data or other results of use or testing of the Software which are indicative of its performance, operation, efficacy, reliability or quality.</p>	<p>Информация, являющаяся собственностью раскрывающей стороны — Программное обеспечение, любая конфиденциальная информация, предоставленная компанией AspenTech в связи с Программным обеспечением, включая документацию, а также любые сравнительные данные или иные результаты использования либо тестирования Программного обеспечения, которые содержат данные о его производительности, работе, эффективности, надежности или качестве.</p>
<p>“Responsible Professor” means the Designated Representative who is a professor or department chair and who serves as the primary Customer contact with respect to this Agreement.</p>	<p>Ответственный профессор — Назначенный представитель, который является профессором или заведующим кафедрой и выполняет функции основного контактного лица со стороны Заказчика в отношении настоящего Соглашения.</p>
<p>“User” means one individual running one instance of a product in the aspenONE for Universities software suite on one computer at one given moment in time.</p>	<p>Пользователь — один человек, который запускает одну копию продукта в пакете программного обеспечения aspenONE for Universities на одном компьютере в конкретный момент времени.</p>
<p>“Site” means Customer’s physical facility or office at the location specified above.</p>	<p>Место осуществления лицензируемого вида деятельности — помещение или офис Заказчика в месте, указанном выше.</p>
<p>“Software” means the current version as of the Start Date of the aspenONE for Universities software suite in object code form, including any accompanying documentation, manuals, updates, releases, databases, enhancements and instructions, and any authorized copies thereof. Software also includes programs in any related license key, and any programs AspenTech may add to the aspenONE for Universities software suite during the License Term.</p>	<p>Программное обеспечение — текущая версия пакета программного обеспечения aspenONE for Universities на Дату начала в виде объектного кода, включая любую сопроводительную документацию, руководства, обновления, выпуски, базы данных, усовершенствования и инструкции, а также любые их заверенные копии. Программное обеспечение также включает программы в любом связанном лицензионном ключе и любые программы, которые AspenTech может добавить в набор программного обеспечения aspenONE for Universities в течение срока действия лицензии.</p>
<p>“SMS” (software maintenance and support) means technical support via telephone, email or the AspenTech Online Support Center as described at https://esupport.aspentech.com; Software updates and releases and associated user documentation offered on a when-and-if available basis; and commercially reasonable efforts by AspenTech to remedy Defects by: (i) providing a bug fix, patch or workaround procedure; and/or (ii) incorporating a permanent Defect correction in the next update or release of the Software.</p>	<p>SMS (software maintenance and support, техническое обслуживание и поддержка программного обеспечения) — техническая поддержка по телефону, электронной почте или через Центр онлайн-поддержки компании AspenTech, как описано на https://esupport.aspentech.com; обновления и выпуски Программного обеспечения, а также сопутствующая пользовательская документация, предлагаемые по мере возможности; коммерчески обоснованные усилия компании AspenTech по устранению Дефектов путем (i) исправления программных ошибок, предоставления патчей или процедуры обхода и/или (ii) устранения Дефекта в следующем обновлении или выпуске Программного обеспечения.</p>

<p>“System Contact Person” means the Designated Representative who is the primary Customer point of contact with respect to computer or Software installation matters.</p>	<p>Системный специалист — Назначенный представитель, который является основным контактным лицом со стороны Заказчика по вопросам, связанным с компьютерами или установкой Программного обеспечения.</p>
<p>“Technical Contact Person” means the Designated Representative who is the primary user of the Software and the primary Customer point of contact with respect to use of the Software.</p>	<p>Технический специалист — Назначенный представитель, который является основным пользователем Программного обеспечения и основным контактным лицом со стороны Заказчика по вопросам использования Программного обеспечения.</p>
<p>“User Limit” means the maximum number of Users specified above who are permitted to use a Software product.</p>	<p>Лимит пользователей — указанное выше максимальное количество пользователей, которым разрешено использовать Программный продукт.</p>
<p>3. LICENSE</p>	<p>3. ЛИЦЕНЗИЯ</p>
<p>3.1 AspenTech will deliver one copy of the Software to Customer and any license key(s) required for the Software to function. At AspenTech's discretion, delivery may be either electronic or physical. Electronic delivery will be EXW (Ex Works) AspenTech's facility when AspenTech makes the Software available to Customer and Customer has either taken possession of the Software or has the ability to take possession of the Software. Physical delivery will be FCA (Free Carrier) AspenTech's facility. Software is deemed delivered and accepted upon shipment, and Customer is responsible for installation. Software must be installed on a network computer license server under Customer's control at the Site specified above. Customer may permit authorized Users to download the Software, provided that such Users must configure the Software with the name of Customer's license server in order to obtain a license key required to use the Software.</p>	<p>3.1 Компания AspenTech обязуется предоставить Заказчику одну копию Программного обеспечения и все лицензионные ключи, необходимые для его работы. По усмотрению компании AspenTech оно может быть как доставлено в электронном виде, так и вручено лично. Электронная доставка будет осуществляться франко завод (EXW, Ex Works) с производственного объекта компании AspenTech («ЭспенТек») путем предоставления компанией AspenTech («ЭспенТек») Клиенту доступа к Программному обеспечению и/или вступления Клиента во владение Программным обеспечением, либо получением им возможности вступить во владение Программным обеспечением. Физическая доставка будет осуществляться франко-перевозчик (FCA, Free Carrier) с производственного объекта компании AspenTech («ЭспенТек»). Программное обеспечение считается доставленным и принятым после отправки, а Заказчик отвечает за его установку. Программное обеспечение должно быть установлено на лицензионном сетевом сервере, который находится под контролем Заказчика в Месте осуществления лицензируемого вида деятельности, указанном выше. Заказчик может разрешить авторизованным Пользователям загружать Программное обеспечение при условии, что такие Пользователи должны указать в настройках Программного обеспечения наименование лицензионного сервера Заказчика, чтобы получить лицензионный ключ, необходимый для использования Программного обеспечения.</p>
<p>3.2 Subject to the terms and conditions hereof, AspenTech grants and Customer accepts a non-exclusive, non-transferable, non-sublicensable license for simultaneous use of each Software product subject to the User Limit solely by Designated Representatives and any Customer employee or student who is authorized by the Responsible Professor and under his or her direct supervision and solely for the purpose of: (i) providing at least one course of instruction where participants are required to use the Software; (ii) providing a group of research students equivalent exposure to the Software; (iii) performing research; or (iv) publishing the results of research subject to the restrictions in Section 6 of this Agreement. Customer is responsible for ensuring that persons who are authorized herein to use the Software only use it in</p>	<p>3.2 В соответствии с положениями и условиями настоящего Соглашения компания AspenTech предоставляет, а Заказчик принимает неисключительную, непередаваемую, несублицензируемую лицензию для одновременного использования каждого Программного продукта в соответствии с Лимитом пользователей исключительно Назначенными представителями и любым сотрудником или студентом Заказчика, которые уполномочены на это Ответственным профессором и работают под его или ее непосредственным руководством, и исключительно с целью: (i) провести хотя бы один курс обучения, когда участникам необходимо использовать Программное обеспечение; (ii) предоставить группе аспирантов одинаковый доступ к</p>

<p>accordance with this Agreement, specifically including the restrictions and nondisclosure obligations set forth at Sections 3.4 and 3.5.</p>	<p>Программному обеспечению; (iii) провести исследование; (IV) опубликовать результаты исследования с учетом ограничений, указанных в Разделе 6 настоящего Соглашения. Заказчик несет ответственность за обеспечение того, чтобы лица, которым разрешено использовать Программное обеспечение, использовали его только в соответствии с настоящим Соглашением, в частности с учетом ограничений и обязательств по неразглашению, указанных в Разделах 3.4 и 3.5.</p>
<p>3.3 SMS is included in the Software license; however, AspenTech will only accept support requests from Designated Representatives. To receive SMS, Customer must designate a system administrator who is familiar with the Software. For AspenTech to troubleshoot in real time Software performance problems identified by Customer, Customer must provide AspenTech remote access to Customer's system via an electronic medium approved by AspenTech. AspenTech has no responsibility to provide SMS to the extent prevented by Customer's failure to provide such access.</p>	<p>3.3 SMS включено в лицензию на Программное обеспечение, однако компания AspenTech обязуется принимать заявки на поддержку только от Назначенных представителей. Для получения SMS Заказчик должен назначить системного администратора, который знаком с Программным обеспечением. Для того чтобы компания AspenTech могла в режиме реального времени устранить проблемы производительности Программного обеспечения, выявленные Заказчиком, последний должен предоставить компании AspenTech удаленный доступ к своей системе через электронный носитель, одобренный компанией AspenTech. AspenTech не несет ответственности за предоставление SMS в той мере, в которой Заказчик не может предоставить такой доступ.</p>
<p>3.4 Customer may not use the Software as part of a consortium or in connection with other commercial or academic partners without AspenTech's express prior written consent. Customer may not engage a third party to perform benchmarking or security testing on the Software unless that third party enters into a written nondisclosure agreement directly with AspenTech.</p>	<p>3.4 Заказчик не может использовать Программное обеспечение в составе консорциума или в связи с иными коммерческими либо академическими партнерами без предварительного письменного согласия компании AspenTech. Заказчик не может привлекать третье лицо для проведения сравнительного анализа или тестирования безопасности Программного обеспечения, если только это третье лицо не заключит письменное соглашение о неразглашении непосредственно с компанией AspenTech.</p>
<p>3.5 Title to, ownership of, and all rights in patents, copyrights, trade secrets and other intellectual property rights in Software do not transfer to Customer and shall remain in AspenTech and/or AspenTech's third party vendors and licensors. Customer shall protect Proprietary Information to the same degree Customer protects its own proprietary information but with no less than a reasonable degree of care and in any event shall not disclose it or permit access thereto to any contractor, consultant or other third party without the prior written consent of AspenTech. If such consent is granted, such third parties shall not be regarded as licensees of AspenTech or sublicensees of Customer. Unless AspenTech expressly provides its authorization in accordance with Section 6 of this Agreement, Customer shall not disseminate any information regarding the features, functionality or performance of the Software to parties not specifically permitted to use the Software under this Agreement.</p>	<p>3.5 Права собственности и все права на патенты, авторские права, коммерческие тайны и другие права на интеллектуальную собственность в Программном обеспечении не передаются Заказчику и остаются у компании AspenTech и/или у ее сторонних поставщиков и лицензиаров. Заказчик обязуется обеспечить ту же защиту Информации, являющейся собственностью раскрывающей стороны, которую он применяет в отношении собственной конфиденциальной информации, по крайней мере проявив разумную степень осторожности, а также обязуется ни в коем случае не разглашать ее или давать доступ к ней любому подрядчику, консультанту или иной третьей стороне без предварительного письменного согласия компании AspenTech. Если такое согласие предоставлено, такие третьи стороны не должны считаться лицензиатами компании AspenTech или сублицензиатами Заказчика. Если компания AspenTech прямо не предоставит свое разрешение в соответствии с Разделом 6 настоящего Соглашения, Заказчик не имеет права распространять какую-либо информацию о функциях, функциональных возможностях или производительности Программного обеспечения среди сторон, у которых нет разрешения использовать Программное обеспечение в соответствии с настоящим Соглашением.</p>

<p>3.6 Software may contain license management technology that must be activated in order for the Software to function and may include a hardware lock device, license administration software, and/or a license authorization key to control access to the Software and identify and deter any use of the Software in violation of this Agreement. Customer shall not take any action to modify or avoid or defeat the purpose of any such license management technology. Use of the Software without any required lock device or authorization key is prohibited. AspenTech reserves the right to embed a software security mechanism within the Software to collect, store and transmit to AspenTech or its agent, data relating to the usage of an unauthorized or illegal copy of the Software, including, without limitation, information about the device(s) and location(s) where an unauthorized or illegal copy of the Software is used, the number of times it has been copied, and specific User information such as the username or email address of the User of an unauthorized or illegal copy of the Software. Customer consents to such collection and transmission of data, as well as its use if an unauthorized or illegal copy is detected. Customer shall not: (i) separate any embedded third-party software or its components from the Software; (ii) use any such third-party software or its components independently of the Software; (iii) develop and link Customer's programs with any third-party libraries or classes provided with Software; or (iv) develop or use any runtime configuration tools not provided with Software for the purpose of configuring any third-party runtime components embedded in Software.</p>	<p>3.6 Программное обеспечение может содержать технологию управления лицензиями, которая должна быть активирована для работы Программного обеспечения. Она может включать в себя устройство аппаратной защиты, программное обеспечение по управлению лицензиями и/или ключ авторизации лицензии для управления доступом к Программному обеспечению, а также для выявления и предотвращения любого его использования в нарушение настоящего Соглашения. Заказчик не имеет права предпринимать какие-либо действия, чтобы изменить, избежать или обойти механизм любой такой технологии управления лицензиями. Использование Программного обеспечения без какого-либо необходимого устройства блокировки или ключа авторизации запрещено. Компания AspenTech оставляет за собой право встроить механизм обеспечения безопасности программного обеспечения в Программное обеспечение для сбора, хранения и передачи компании AspenTech или ее агенту данных об использовании несанкционированно или незаконной копии Программного обеспечения, включая, помимо прочего, информацию об устройстве(ах) и месте(ах), в которых используется несанкционированная или незаконная копия Программного обеспечения, о количестве раз, когда оно было скопировано, а также информацию о Пользователе, например имя Пользователя или адрес электронной почты Пользователя, который использует несанкционированную или незаконную копию Программного обеспечения. Заказчик дает согласие на такой сбор и передачу данных, а также на их использование в случае обнаружения несанкционированной или незаконной копии. Заказчик не имеет права: (i) отделять любое встроеное стороннее программное обеспечение или его компоненты от Программного обеспечения; (ii) использовать любое такое стороннее программное обеспечение или его компоненты независимо от Программного обеспечения; (iii) разрабатывать и связывать свои программы с любыми сторонними библиотеками или классами, предоставляемыми с Программным обеспечением; (iv) разрабатывать или использовать любые инструменты конфигурации времени выполнения, не поставляемые с Программным обеспечением, с целью настройки любых сторонних компонентов времени выполнения, встроены в него.</p>
<p>4. RENEWAL AND TERMINATION</p>	<p>4. ВОЗОБНОВЛЕНИЕ И ПРЕКРАЩЕНИЕ ЛИЦЕНЗИИ</p>
<p>4.1 The license herein granted will be in effect for the License Term specified above subject to termination or renewal as specified herein.</p>	<p>4.1 Лицензия, предоставляемая по настоящему Соглашению, действует в течение Срока действия лицензии указанного выше, с учетом ее прекращения или возобновления, как указано в настоящем Соглашении.</p>
<p>4.2 Either party may terminate this Agreement in writing for convenience upon written notice to the other party effective upon the end of the latest License Term.</p>	<p>4.2 Любая из сторон может расторгнуть настоящее Соглашение посредством письменного уведомления другой стороны, которое вступает в силу по истечении последнего Срока действия лицензии.</p>
<p>4.3 Either party may terminate this Agreement upon 30 days' written notice if the other party materially breaches its obligations under this Agreement and fails to cure the breach by the end of the notice period.</p>	<p>4.3 Любая из сторон может расторгнуть настоящее Соглашение, уведомив об этом за 30 дней в письменной форме, если другая сторона существенно нарушит свои обязательства по настоящему Соглашению и не сможет устранить нарушение до окончания срока уведомления.</p>

<p>4.4 At any time no more than two weeks after the end of the current License Term, the Customer may renew such License Term for the then-current version of the Software upon request to the Aspen University Program at customer@aspentech.com or by completing and submitting an AspenTech University Order online at http://esupport.aspentech.com/s_universityorderrequest, provided that AspenTech reserves the right to decline such a renewal for any reason.</p>	<p>4.4 В любое время не позднее чем через две недели после окончания Срока действия лицензии Заказчик может продлить такой Срок для текущей версии Программного обеспечения, отправив запрос в Aspen University Program на адрес электронной почты customer@aspentech.com или заполнив и отправив заявку на обучение в AspenTech University онлайн на адрес http://esupport.aspentech.com/s_universityorderrequest при условии, что компания AspenTech оставляет за собой право отказать в таком продлении по любой причине.</p>
<p>4.5 Upon termination or expiration of this Agreement, Customer's right to use the Software and Proprietary Information will end, and Customer shall promptly: (i) return to AspenTech all Software and Proprietary Information and all copies thereof; (ii) erase all Software from the memory of Customer's computer(s) and storage devices or render it non-readable; (iii) return any hardware security keys provided by AspenTech; and (iv) upon AspenTech's request, certify in writing that Customer has satisfied its obligations hereunder.</p>	<p>4.5 После расторжения или истечения срока действия настоящего Соглашения право Заказчика использовать Программное обеспечение и Информацию, являющуюся собственностью раскрывающей стороны, прекращается, и он обязан незамедлительно: (i) вернуть AspenTech все Программное обеспечение и Информацию, являющуюся собственностью раскрывающей стороны, а также все их копии; (ii) полностью удалить Программное обеспечение из памяти своего компьютера(ов) и устройств памяти, либо сделать его нечитаемым; (iii) вернуть все аппаратные ключи безопасности, предоставленные компанией AspenTech; (iv) по запросу компании AspenTech письменно подтвердить, что он выполнил свои обязательства по настоящему Соглашению.</p>
<p>5. INVOICING AND PAYMENT</p>	<p>5. ВЫСТАВЛЕНИЕ СЧЕТОВ И ОПЛАТА</p>
<p>5.1 AspenTech will issue an invoice for the entire License Fee upon signature of this Agreement by both parties or upon AspenTech's acceptance of a request to renew pursuant to Section 4.4 and will ship the Software unless the License Term is longer than one year, in which case AspenTech will ship the Software upon receipt of payment in full.</p>	<p>5.1 Компания AspenTech выставляет счет на весь Лицензионный сбор после подписания настоящего Соглашения обеими сторонами или после одобрения компанией запроса на продление лицензии в соответствии с Разделом 4.4 и перешлет Программное обеспечение, а если Срок действия лицензии не превышает одного года, то компания AspenTech обязуется перелать Программное обеспечение после получения оплаты в полном объеме.</p>
<p>5.2 Unless otherwise specified above, all License Fees are payable only in U.S. Dollars. Customer shall pay all invoices in full within 30 days of the invoice date without setoff, counterclaim or other defense.</p>	<p>5.2 Если не указано иное, все Лицензионные сборы оплачиваются только в долларах США. Заказчик должен оплатить все счета в полном объеме в течение 30 дней с даты их выставления без использования зачета, встречного требования или иных средств защиты.</p>
<p>5.3 All amounts to be invoiced hereunder will be exclusive of taxes or duties, and unless Customer is tax exempt, Customer is responsible for any such taxes or duties that may apply, including, but not limited to, sales and use taxes; excise taxes; value added taxes; consumption taxes; or goods and services taxes. Any applicable sales taxes may be invoiced separately. If AspenTech is required to collect any taxes from Customer, Customer shall pay such invoiced taxes, and AspenTech will remit amounts collected to the appropriate taxing jurisdiction. If Customer is required to withhold tax on any amounts payable hereunder, Customer shall be responsible for the payment of such tax and shall pay AspenTech the full amount invoiced without any deduction for such withholding tax.</p>	<p>5.3 Все суммы, подлежащие оплате по настоящему Соглашению, не включают налогов или пошлин, и если Заказчик не освобожден от уплаты налогов, то он несет ответственность за уплату любых таких налогов или пошлин, которые могут применяться, включая, помимо прочего, налог с продаж и налог за пользование, акцизы, налоги на добавленную стоимость, налоги на потребление, налоги на товары и услуги. Любые применимые налоги с продаж могут выставляться к оплате отдельно. Если компании AspenTech требуется собрать какие-либо налоги с Заказчика, последний должен оплатить такие налоги, а компания AspenTech обязуется перевести полученные суммы в соответствующую налоговую юрисдикцию. Если Заказчик должен удерживать налог на какие-либо суммы, подлежащие уплате по настоящему Соглашению, он несет ответственность за уплату такого налога и оплачивает компании AspenTech всю сумму, указанную в счете, без каких-либо вычетов в счет такого удерживаемого налога.</p>

6. PUBLICATION	6. ПУБЛИКАЦИЯ
<p>6.1 Persons authorized to use the Software under Section 3.2 may reference the Software in presentations at a conference, or in an academic or professional journal published in any manner or method, including orally, electronically or visually, by Customer or a not-for-profit academic, scientific or professional organization, provided that: (i) Customer emails a description of the content and its intended use to customer@aspentech.com at least 30 days prior to presentation or publication; and (ii) the content does not include any description of how the Software functions or the features, functionality or performance of the Software. Customer is responsible for ensuring that the person who creates the content of the presentation or publication complies with the obligations set forth at Sections 3.5 and 8.1.</p>	<p>6.1 Лица, которым Заказчик или некоммерческая академическая, научная или профессиональная организация разрешили использовать Программное обеспечение в соответствии с Разделом 3.2, могут ссылаться на Программное обеспечение в презентациях на конференции или в академических либо профессиональных журналах, опубликованных любым способом или методом, в том числе устно, в электронной форме либо визуальном, при условии, что: (i) Заказчик отправит описание содержимого и его предполагаемого использования на адрес электронной почты customer@aspentech.com не менее чем за 30 дней до презентации или публикации; (ii) контент не содержит какого-либо описания функционирования Программного обеспечения или его функций, функциональных возможностей либо производительности. Заказчик несет ответственность за то, что лицо, которое создаст презентацию или публикацию, должно выполнять обязательства, указанные в Разделах 3.5 и 8.1.</p>
<p>6.2 Use or publication that is not permitted under Section 6.1 is prohibited unless specifically permitted in a writing signed by an authorized AspenTech representative and unless Customer acknowledges in writing that: (i) any such permission is non-exclusive and limited to specific content in a particular use or publication; and (ii) any such use or publication must include a prominent legend indicating that any trademarks or Proprietary Information incorporated in the content are reprinted with AspenTech's permission, subject to AspenTech's reservation of all its rights.</p>	<p>6.2 Использование или публикация, которые не разрешены в соответствии с Разделом 6.1, запрещены, за исключением случаев, когда получено специальное письменное разрешение за подписью уполномоченного представителя компании AspenTech, а также если Заказчик подтверждает в письменной форме, что: (i) любое такое разрешение не является исключительным и ограничивается конкретным контентом, который будет использован определенным образом или в определенной публикации; (ii) любое такое использование или публикация будет включать упоминание о том, что любые товарные знаки или Информация, являющаяся собственностью раскрывающей стороны, которые включены в контент, воспроизводятся с разрешения компании AspenTech при условии сохранения последней всех своих прав.</p>
7. DISCLAIMER; EXCLUSION; LIMITATION OF LIABILITY	7. ОТКАЗ ОТ ГАРАНТИЙ, ИСКЛЮЧЕНИЕ, ОГРАНИЧЕНИЕ ОТВЕТСТВЕННОСТИ
<p>7.1 THE SOFTWARE IS LICENSED "AS IS." ASPENTECH DISCLAIMS ALL WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY AND FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ASPENTECH DOES NOT WARRANT THAT THE OPERATION OF SOFTWARE WILL BE UNINTERRUPTED OR ERROR-FREE.</p>	<p>7.1 ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЛИЦЕНЗИРУЕТСЯ «КАК ЕСТЬ». КОМПАНИЯ ASPENTECH ОТКАЗЫВАЕТСЯ ОТ ВСЕХ ГАРАНТИЙ, ЯВНЫХ ИЛИ ПОДРАЗУМЕВАЕМЫХ, ВКЛЮЧАЯ СРЕДИ ПРОЧЕГО ГАРАНТИЮ ПРИГОДНОСТИ ДЛЯ ТЕХ ЦЕЛЕЙ, ДЛЯ КОТОРЫХ ПРОДУКЦИЯ ТАКОГО РОДА ОБЫЧНО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ, И ГАРАНТИЮ ПРИГОДНОСТИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОВАРА В СООТВЕТСТВИИ С КОНКРЕТНЫМИ ЦЕЛЯМИ. КОМПАНИЯ ASPENTECH НЕ ГАРАНТИРУЕТ, ЧТО РАБОТА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ БУДЕТ БЕСПЕРЕБОЙНОЙ ИЛИ БЕЗОШИБОЧНОЙ.</p>

<p>7.2 IN NO EVENT WILL ASPENTECH BE LIABLE TO CUSTOMER FOR SPECIAL, INDIRECT, PUNITIVE, EXEMPLARY, INCIDENTAL OR CONSEQUENTIAL DAMAGES, OR ANY DAMAGES ARISING FROM THE LOSS OF USE, DATA OR PROFITS. ASPENTECH WILL NOT BE LIABLE FOR DAMAGES OR ANY OTHER CLAIM, WHETHER IN TORT, CONTRACT, NEGLIGENCE, OR OTHERWISE, ARISING FROM EVENTS THAT OCCURRED MORE THAN ONE YEAR PRIOR TO INSTITUTION OF A LEGAL PROCEEDING PREDICATED THEREON. IN NO EVENT WILL ASPENTECH'S LIABILITY HEREUNDER EXCEED THE AMOUNT OF LICENSE FEES PAID BY CUSTOMER.</p>	<p>7.2 НИ ПРИ КАКИХ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАХ КОМПАНИЯ ASPENTECH НЕ НЕСЕТ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ПЕРЕД ЗАКАЗЧИКОМ ЗА ФАКТИЧЕСКИЕ И КОСВЕННЫЕ УБЫТКИ, УБЫТКИ, ПРИСУЖДАЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ НАКАЗАНИЯ, ШТРАФНЫЕ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ОСОБЫМИ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАМИ ДЕЛА ИЛИ ПОБОЧНЫЕ УБЫТКИ ЛИБО ЛЮБЫЕ УБЫТКИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ИЗ-ЗА УТРАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ, ДАННЫХ ИЛИ ПРИБЫЛИ. КОМПАНИЯ ASPENTECH НЕ НЕСЕТ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ЗА УЩЕРБ ИЛИ ЛЮБОЙ СУДЕБНЫЙ ИСК, КОТОРЫЙ ВОЗНИКАЕТ ИЗ СОГЛАШЕНИЯ, НЕОСТОРОЖНОСТИ ИЛИ ПО ИНЫМ ОСНОВАНИЯМ, ВЫТЕКАЮЩИЙ ИЗ СОБЫТИЙ, КОТОРЫЕ ПРОИЗОШЛИ БОЛЕЕ ЧЕМ ЗА ОДИН ГОД ДО ВОЗБУЖДЕНИЯ СУДЕБНОГО РАЗБИРАТЕЛЬСТВА ПО НАСТОЯЩЕМУ СОГЛАШЕНИЮ. НИ В КОЕМ СЛУЧАЕ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ КОМПАНИИ ASPENTECH НЕ ПРЕВЫШАЕТ РАЗМЕРА ЛИЦЕНЗИОННОГО СБОРА, ОПЛАЧЕННОГО ЗАКАЗЧИКОМ.</p>
<p>7.3 SOFTWARE MAY CONTAIN FUNCTIONALITY SUPPLIED BY THIRD PARTIES, INCLUDING DEVELOPERS, VENDORS, SUPPLIERS, CONTRACTORS, OR CONSULTANTS. IN NO EVENT WILL SUCH THIRD PARTIES BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, SPECIAL, PUNITIVE, EXEMPLARY, INCIDENTAL OR CONSEQUENTIAL DAMAGES, OR ANY DAMAGES ARISING FROM THE AGREEMENT. SUCH THIRD PARTIES ARE BENEFICIARIES OF THE LICENSE TO SUCH SOFTWARE GRANTED TO CUSTOMER UNDER THIS AGREEMENT. THIRD PARTY SOFTWARE COMPONENTS IN THE ASPENTECH SOFTWARE OR OTHERWISE SUPPLIED BY ASPENTECH MAY NOT BE USED INDEPENDENTLY OF THE ASPENTECH SOFTWARE.</p>	<p>7.3 ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПРЕДОСТАВЛЯЕМЫЕ ТРЕТЬИМИ ЛИЦАМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ РАЗРАБОТЧИКАМИ, ПРОДАВЦАМИ, ПОСТАВЩИКАМИ, ПОДРЯДЧИКАМИ ИЛИ КОНСУЛЬТАНТАМИ. НИ ПРИ КАКИХ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАХ ТАКИЕ ТРЕТЬИ ЛИЦА НЕ НЕСУТ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ЗА ЛЮБЫЕ ПРЯМЫЕ, КОСВЕННЫЕ, ФАКТИЧЕСКИЕ УБЫТКИ, УБЫТКИ, ПРИСУЖДАЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ НАКАЗАНИЯ, ШТРАФНЫЕ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ОСОБЫМИ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАМИ ДЕЛА ИЛИ ПОБОЧНЫЕ УБЫТКИ ЛИБО ЛЮБЫЕ УБЫТКИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ИЗ СОГЛАШЕНИЯ. ТАКИЕ ТРЕТЬИ ЛИЦА ЯВЛЯЮТСЯ ВЫГОДОПРИОБРЕТАТЕЛЯМИ ЛИЦЕНЗИИ НА ТАКОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ, ПРЕДОСТАВЛЯЕМОЕ ЗАКАЗЧИКУ ПО НАСТОЯЩЕМУ СОГЛАШЕНИЮ. КОМПОНЕНТЫ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРЕТЬИХ ЛИЦ В ПРОГРАММНОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ КОМПАНИИ ASPENTECH ИЛИ ИНОМ ПРОДУКТЕ, ПОСТАВЛЯЕМОМ КОМПАНИЕЙ, НЕ МОГУТ ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ НЕЗАВИСИМО ОТ ЕЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ.</p>
<p>8. GENERAL</p>	<p>8. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ</p>
<p>8.1 Proprietary Information may not be used, downloaded, exported, reexported or transferred in-country to any destination or user or for any use, directly or indirectly, prohibited by U.S.A. export laws or regulations, including but not limited to use related to nuclear or chemical/biological warfare or missile activities. The obligations of this Section 8.1 shall survive any expiration or termination of this Agreement.</p>	<p>8.1 Информация, являющаяся собственностью раскрывающей стороны, не может быть использована, загружена, экспортирована, реэкспортирована или перелана внутри страны в любой пункт доставки или любому пользователю либо для любого использования, которые прямо или косвенно запрещены законами или правилами экспорта США, включая, помимо прочего, использование, связанное с ведением военных действий с использованием ядерного или химического/биологического оружия либо ракет. Обязательства по настоящему Разделу 8.1 остаются в силе даже после истечения срока действия или расторжения настоящего Соглашения.</p>

<p>8.2 Unless otherwise required by law or government regulation applicable to Customer: (i) the validity and performance of this Agreement shall be governed by the laws of the State of Delaware, U.S.A., without regard to its rules on conflicts of law; and (ii) Customer hereby submits to the non-exclusive jurisdiction of the state and federal courts of the Commonwealth of Massachusetts, U.S.A. The parties exclude application to this Agreement of the United Nations Convention on Contracts for the International Sale of Goods.</p>	<p>8.2 Если иное не предусмотрено законодательством или постановлением правительства, которое применяется к Заказчику: (i) срок действия и исполнение настоящего Соглашения регулируются законами штата Делавэр, США, без учета коллизионных норм; (ii) Заказчик настоящим подчиняется неисключительной юрисдикции судов штата и федеральных судов штата Массачусетс, США. Стороны исключают применение к настоящему Соглашению Конвенции ООН о договорах международной купли-продажи товаров.</p>
<p>8.3 In the event that any provision of this Agreement is determined to be unenforceable, then: (i) the unenforceability of that provision will have no effect on the remaining terms and conditions of this Agreement; and (ii) the parties will substitute a new, enforceable provision that most closely approximates the meaning and intent of the unenforceable provision. This Agreement, including any appendices signed by both parties: (i) constitutes the complete and exclusive statement of the terms and conditions between the parties with respect to the matters set forth herein; (ii) is intended by the parties as a final expression of their agreement with respect to the terms thereof; and (iii) supersedes all other agreements, purchase orders, negotiations, representations, tender documents, and proposals, written or oral. AspenTech expressly rejects any terms that are additional to, or different from, those set forth herein, including any terms of any Customer purchase order that are additional to, or different from the terms of this Agreement.</p>	<p>8.3 Если какое-либо положение настоящего Соглашения будет признано не имеющим юридической силы: (i) это не повлияет на остальные условия настоящего Соглашения; (ii) стороны обязуются заменить его на новое, имеющее юридическую силу положение, которое наиболее близко соответствует его смыслу и цели. Настоящее Соглашение, включая любые приложения, подписанные обеими сторонами: (i) представляет собой полное и исключительное изложение условий между сторонами в отношении вопросов, изложенных в настоящем Соглашении; (ii) рассматривается сторонами как окончательное выражение их согласия относительно его условий; (iii) заменяет все другие соглашения, заказы на поставку, переговоры, заверения, тендерные документы и предложения, сделанные в письменной или устной форме. Компания AspenTech явно рассматривает как неприемлемые любые условия, которые являются дополнительными или отличными от условий, изложенных в настоящем Соглашении, включая любые условия любого заказа на покупку, полученного от Заказчика, которые являются дополнительными или отличными от условий настоящего Соглашения.</p>
<p>8.4 Customer shall not: (i) assign, sublicense or otherwise transfer all or part of the Software or Proprietary Information; (ii) grant others rights in all or part of the Software or Proprietary Information; or (iii) otherwise assign, transfer, or delegate this Agreement or any of Customer's rights or obligations hereunder. Any purported assignment to a third party without AspenTech's prior written consent is void. Any change in direct or indirect control or majority ownership of Customer will also be deemed an assignment or transfer and will constitute a breach of this Agreement.</p>	<p>8.4 Заказчик не должен: (i) переуступать, сублицензировать или иным образом передавать все Программное обеспечение или Информацию, являющуюся собственностью раскрывающей стороны, либо их части; (ii) предоставлять другие права на все Программное обеспечение или Информацию, являющуюся собственностью раскрывающей стороны, либо их части; (iii) иным образом переуступать, передавать или делегировать настоящее Соглашение либо любые права или обязанности Заказчика по нему. Любая предполагаемая передача прав третьей стороне без предварительного письменного согласия компании AspenTech является недействительной. Любое изменение в прямом или косвенном контроле либо контрольном пакете акций Заказчика также считается переуступкой или перелачей прав и будет считаться нарушением настоящего Соглашения.</p>
<p>8.5 Any notice given under this Agreement must be sent in writing to the other party's business address set forth above, or to such other address most recently designated by such party to the other party in writing. Customer shall promptly notify AspenTech of any change in Customer's billing address. Notices directed to AspenTech must be sent "Attn: Aspen University Program Specialist."</p>	<p>8.5 Любое уведомление, направляемое в соответствии с настоящим Соглашением, должно быть отправлено в письменном виде на официальный адрес другой стороны, указанный выше, или на такой другой адрес, о котором в последний раз эта сторона известила другую сторону в письменном виде. В случае изменения адреса для выставления счетов Заказчик должен незамедлительно уведомить об этом компанию AspenTech. Уведомления, направляемые компании AspenTech, должны быть адресованы следующим образом: Attn: Aspen University Program Specialist.</p>
<p>8.6 The restrictions and obligations set forth in Sections 3.5, 3.6, 4.5, 5.6, 7, 8.1 and 8.2 shall survive termination of this Agreement.</p>	<p>8.6 Ограничения и обязательства, изложенные в Разделах 3.5, 3.6, 4.5, 5.6, 7, 8.1 и 8.2 действуют даже после расторжения настоящего Соглашения.</p>

9. EXECUTION	9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПОДПИСАНИЕ СОГЛАШЕНИЯ
9.1 Signature of this Agreement by both parties shall establish conclusive evidence of the arrangement between them, regardless of whether Customer also issues a purchase order with respect to this Agreement.	9.1 Подписание настоящего Соглашения обеими сторонами является убедительным доказательством договоренности между ними, независимо от того, делает ли Заказчик заказ на покупку в отношении предмета настоящего Соглашения.
9.2 Any purchase orders issued by Customer must contain a specific reference to this Agreement and must be identified to AspenTech by purchase order number on or before the date of Customer's signature below or the date of a renewal request, as applicable.	9.2 Любые заказы на покупку от Заказчика должны содержать конкретную ссылку на настоящее Соглашение и должны быть идентифицированы для компании AspenTech по номеру заказа на покупку в день или до даты подписания Заказчиком настоящего Соглашения либо в день или до даты запроса на продление, в зависимости от обстоятельств.
9.3 If requested by Customer, AspenTech will reference a purchase order number in invoices issued hereunder; however, AspenTech expressly rejects any terms or conditions in any Customer purchase order that are additional to, or different from, the terms of this Agreement.	9.3 По запросу Заказчика компания AspenTech обязуется указывать номер заказа на покупку в выставленных счетах; тем не менее компания AspenTech явно отказывается от выполнения любых условий в любом заказе на покупку от Клиента, которые являются дополнительными или отличными от условий настоящего Соглашения.
9.4 If AspenTech signs and returns to Customer a Customer purchase order or copy thereof, the parties agree that such AspenTech signature is provided solely as an accommodation to Customer for Customer's internal administrative purposes and does not signify AspenTech's acceptance of any terms that are additional to, or different from, those set forth in this Agreement.	9.4 Если компания AspenTech подписывает и возвращает Заказчику заказ на покупку или его копию, то стороны соглашаются, что такая подпись предоставляется исключительно для удобства Заказчика с целью соблюдения его внутренних административных процедур и не означает, что компания AspenTech принимает какие-либо условия, которые являются дополнительными или отличными от изложенных в настоящем Соглашении.
9.5 The exchange of counterpart signature pages between the parties constitutes execution and delivery of this Agreement. Neither party will be bound to this Agreement unless and until both parties have executed and delivered a counterpart. Executed signature pages sent by email scan, facsimile or otherwise by photocopy are valid means of delivery.	9.5 Обмен страницами подписи контрагентов означает, что настоящее Соглашение было заключено, а стороны обменялись его экземплярами. Ни одна из сторон не обязана соблюдать условия настоящего Соглашения, если и до тех пор пока обе стороны не подпишут и не обменяются экземплярами Соглашения. Подписанные страницы подписи, отправленные по электронной почте, факсу или иным способом с помощью ксерокопии, считаются доставленными надлежащим образом.
IN WITNESS WHEREOF, the authorized representative of each party hereby executes this Agreement by signing below on the blank provided for such party.	В ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЧЕГО уполномоченный представитель каждой из сторон настоящим заключает данное Соглашение, подписав ниже бланк, предоставленный такой стороне.

KAZAN NATIONAL RESEARCH TECHNOLOGICAL UNIVERSITY	 КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(Authorized Signature)	(Подпись уполномоченного лица)
(Name - Print or Type) Yury M. Kazakov	(Ф. И. О. — указать печатными буквами или ввести на компьютере) Казаков Ю.М.
(Title - Print or Type) Acting Rector	(Должность — указать печатными буквами или ввести на компьютере) Врио ректора
(Date) <i>12.04.2021</i>	(Дата) <i>12.04.2021</i>
ASPEN TECHNOLOGY, INC.	ASPEN TECHNOLOGY, INC.
(Authorized Signature)	(Подпись уполномоченного лица)
(Name - Print or Type)	Ф. И. О. — указать печатными буквами или ввести на компьютере)
(Title - Print or Type)	(Должность — указать печатными буквами или ввести на компьютере)
(Date)	(Дата)
Upon Customer's execution of this Agreement:	После подписания Заказчиком настоящего Соглашения:
• Please email or fax a copy of the Agreement and any purchase order to the Aspen University Program Specialist at customercare@aspentech.com or Fax: +1 (781) 221-8364.	• пожалуйста, отправьте копию Соглашения и любого заказа на покупку специалисту по Aspen University Program на адрес электронной почты customercare@aspentech.com или номер факса +1 (781) 221-8364;
• If Customer requires a signed original of this Agreement, please mail two signed originals and the original of any related purchase order to Aspen Technology, Inc., Attn: Aspen University Program Specialist, 20 Crosby Drive, Bedford, Massachusetts 01730 U.S.A.	• если Заказчику требуется подписанный оригинал настоящего Соглашения, отправьте по почте два подписанных оригинала и оригинал любого соответствующего заказа на покупку в Aspen Technology, Inc. по следующему адресу: Attn: Aspen University Program Specialist, 20 Crosby Drive, Bedford, Massachusetts 01730 U.S.A.

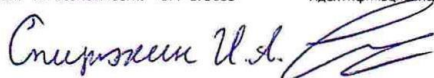


Exhibit A - Designated Representatives	Приложение А—Назначенные представители
Customer may substitute one or more of the following three Designated Representatives at any time upon written notice to AspenTech, Attn: Aspen University Program Specialist, 20 Crosby Drive, Bedford, Massachusetts 01730 U.S.A.	Заказчик может заменить одного или нескольких из следующих трех Назначенных представителей в любое время после письменного уведомления компании AspenTech, отправленного по адресу: Attn: Aspen University Program Specialist, 20 Crosby Drive, Bedford, Massachusetts 01730 U.S.A.
Responsible Professor	Ответственный профессор
Name: Nadir Ziyatdinov	Ф. И. О.: Зиятдинов Надир Низамович
Tel: 7 8432314194	Тел.: 7 8432314194
Email: nnziat@kstu.ru	Адрес электронной почты: nnziat@kstu.ru
System Contact Person	Системный специалист
Name: Denis Pervuhin	Ф. И. О.: Первухин Денис Дмитриевич
Tel: 7 8432314194	Тел.: 7 8432314194
Email: avylon@kstu.ru	Адрес электронной почты: avylon@kstu.ru
Technical Contact Person	Технический специалист
Name: Nadir Ziyatdinov	Ф. И. О.: Зиятдинов Надир Низамович
Tel: 7 8432314194	Тел.: 7 8432314194
Email: nnziat@kstu.ru	Адрес электронной почты: nnziat@kstu.ru

Идентификационный № возможности: OPP-175633

Идентификационный № соглашения: 116976

Страница 12 из 12





Приложение 5. ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

Таблица 1

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	19413	17838	12278	10303
723,15	16716	16375	8475	7388
773,15	11868	10358	6408	4661
823,15	2365	1940	1036	691

Таблица 2

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	18598	17435	11803	9577
698,15	17473	16150	10047	8412
723,15	16040	14938	8275	7242
748,15	13185	12030	7135	5483
773,15	12358	11043	6718	4945
798,15	5240	5040	3437	2173
823,15	2183	1888	1017	678

Таблица 3

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	18650	17226	11365	8733
723,15	15470	13516	8000	6921
773,15	8340	7810	5175	3533
823,15	1973	1880	1020	685

Таблица 4

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3

	Длительность реакции t, мин			
Т, К	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	17022	16303	9587	7423
698,15	15555	13708	8025	6420
723,15	14383	11345	6415	5455
748,15	10937	9138	5447	4272
773,15	9800	8427	5133	3835
798,15	4570	4277	2733	1217
823,15	1777	1688	1052	653

Таблица 5

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5

	Длительность реакции t, мин			
Т, К	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	17022	16303	9587	7423
698,15	15555	13708	8025	6420
723,15	14383	11345	6415	5455
748,15	10937	9138	5447	4272
773,15	9800	8427	5133	3835
798,15	4570	4277	2733	1217
823,15	1777	1688	1052	653

Таблица 6

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	17673	16743	9986	7425
723,15	14946	11610	6873	5848
773,15	7935	6963	4865	3013
823,15	1815	1690	1040	681

Таблица 7

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	16570,0	16136	9361	7486
723,15	13863	11198	5923	4955
773,15	7198	6831	4046	3091
823,15	1773	1700	1050	676

Таблица 8

Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4

	Длительность реакции t, мин			
T, K	1,8	2,91	4,08	4,83
673,15	16443	16083	9125	7353
698,15	14978	13535	7485	6055
723,15	13701	10958	5803	4730
748,15	10246	8606	4981	3911
773,15	9006	7836	4666	3405
798,15	4243	3996	2488	1851
823,15	1750	1683	1036	636

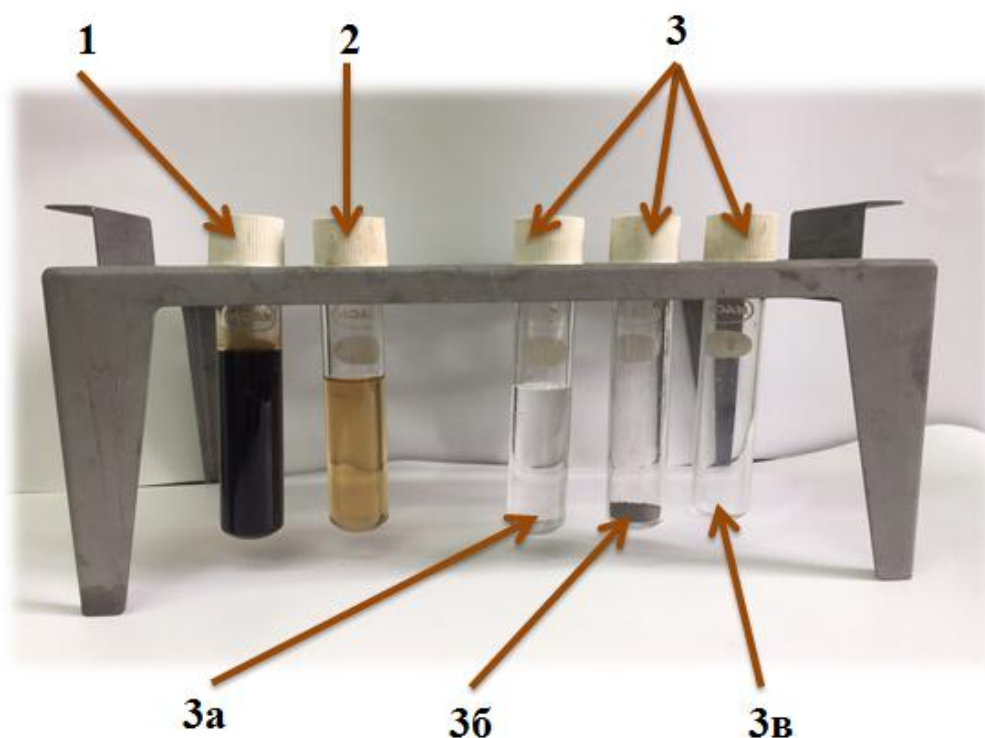


Рисунок 1 - Визуальное изображение исследуемого водного стока и продуктов реакции:

1 – молибденсодержащий водный сток; 2 – разбавленный водный сток; 3 – продукты реакции (3а – жидкая фаза (очищенный сток); 3б – твердая фаза с содержанием молибдена; 3в – газовая фаза).

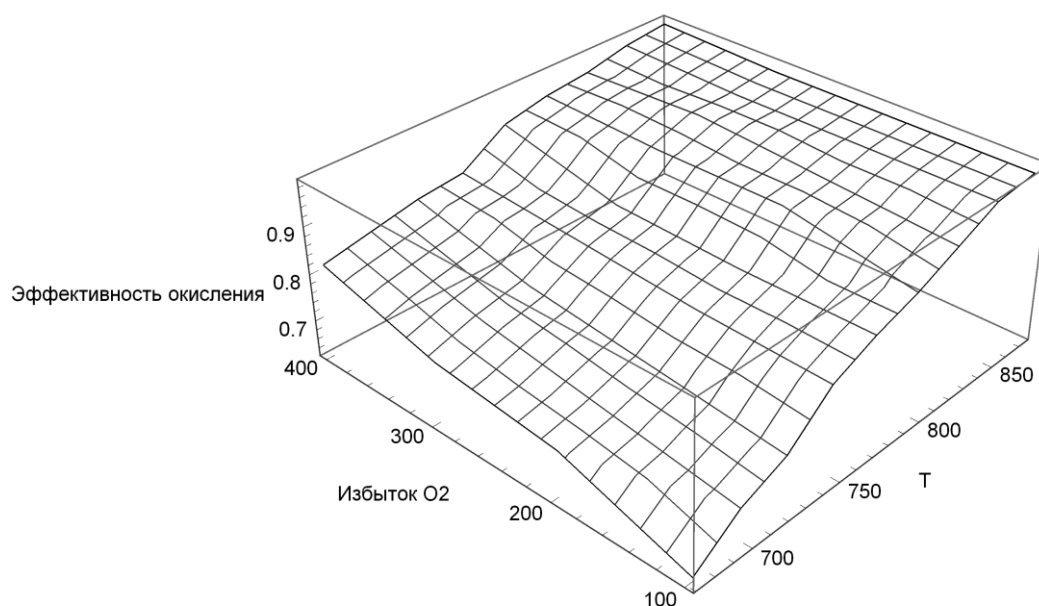


Рисунок 2 – Прогнозирование эффективности утилизации молибдесодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха с помощью языков программирования Си, Си++, Java



Рисунок 3 – Мобильная установка проточного типа для реализации процесса СКВО уровня TRL 5: 1 - пульт управления; 2 – компрессор воздушный; 3 – охладитель; 4 - реактор с индукционным нагревом.

Таблица 9

Параметры утилизации молибденсодержащего водного стока
процесса эпексидирования пропилена методом СКВО

Поток	Паровая фракция	Температура, К	Давление, МПа	Мольный расход, кг-моль/ч	Массовый расход, кг/ч
1	0	298,15	0,101	114,8548	2923
2	1	298,15	0,1	35,5625	1138
10	0,22	420,81	25	150,4173	4061
11	0,62	573,15	24,98	150,4173	4061
14	1	656,38	24,96	163,6283	4060,95
15	0	313,15	24,96	163,6283	4060,95
16	1	1525,98	25	35,5625	1138
17	0,17	292,69	0,1013	163,6283	4060,95

Продолжение таблицы 9

18	1	292,69	0,1013	28,01456	1254,576
19	0	292,69	0,1013	135,6137	2806,375
21	0	973,15	24,98	0	0
5	1	973,15	24,98	163,6283	4060,95
3	0	28,18	25	114,8548	2923

Таблица 10

Рабочая книга оборудования (см. рис. 5.19)

Элемент схемы	Оборудование	Computational Level*
P-100	Насос	1500
V-101	Сепаратор	1500
MIX-100	Смеситель	1500
E-101	Теплообменник	1500
E-102	Охладитель	1500
K-100	Компрессор	1500
VLV-100	Клапан	1500
GBR-100	Реактор Гиббса	1500

* - уровень вычис., количество вычислений, которые влияют на точность и скорость расчетов в симуляции.

Таблица 11

Параметры утилизации молибденсодержащего водного стока
процесса эпексидирования пропилена
комбинированной сверхкритической технологией (см. рис. 5.20)

Поток	Паровая фракция	Температура, К	Давление, МПа	Мольный расход, кг-моль/ч	Массовый расход, кг/ч
1	0	298,15	0,101	114,8548	2923
2	1	298,15	0,1	35,5625	1138
3	0	299,11	7,5	114,8548	2923

Продолжение таблицы 11

4	0	313,15	7,5	114,8548	2923
5	1	954,08	24,5	11,3761	500
6	0	308,18	24	21,66989	1354,82
7	0	363,51	24,1	104,561	2068,18
8	1	275,86	0,1	8,439779	370,7746
9	0	275,86	0,1	13,23011	984,0455
10	0,311582	489,62	24,1	140,1235	3206,18
11	0,540996	573,15	24,08	140,1235	3206,18
14	1	803,18	24,06	141,6591	3206,166
15	0,251725	313,15	24,06	141,6591	3206,166
16	1	1525,98	25	35,5625	1138
17	0,267969	300,27	0,1013	141,6591	3206,166
18	1	300,27	0,1013	37,96023	1337,631
19	0	300,27	0,1013	103,6989	1868,535
20	1	1054,88	24,08	141,6591	3206,166
21	0	1054,88	24,08	0	0
12	1	293,15	0,1	2,936294	129,2254
13	1	954,04	24,5	11,37607	500
22	1	280,32	0,1	11,37607	500
23	0	363,51	24,1	104,561	2068,18

Результаты экономического анализа* в Aspen Process Economic Analyzer

Общие капитальные затраты, (млн руб.)	277
Общие эксплуатационные расходы, (млн руб.)	240
Общая стоимость сырья, (млн руб./год)	0
Общий объем продаж продукта, (млн руб./год)	95
Общая стоимость коммунальных услуг, (млн руб./год)	3,4
Желаемая норма прибыли, (%/год)	20
Период окупаемости, (год)	5,5
Стоимость оборудования, (млн руб.)	175
Общая установленная стоимость, (млн руб.)	520

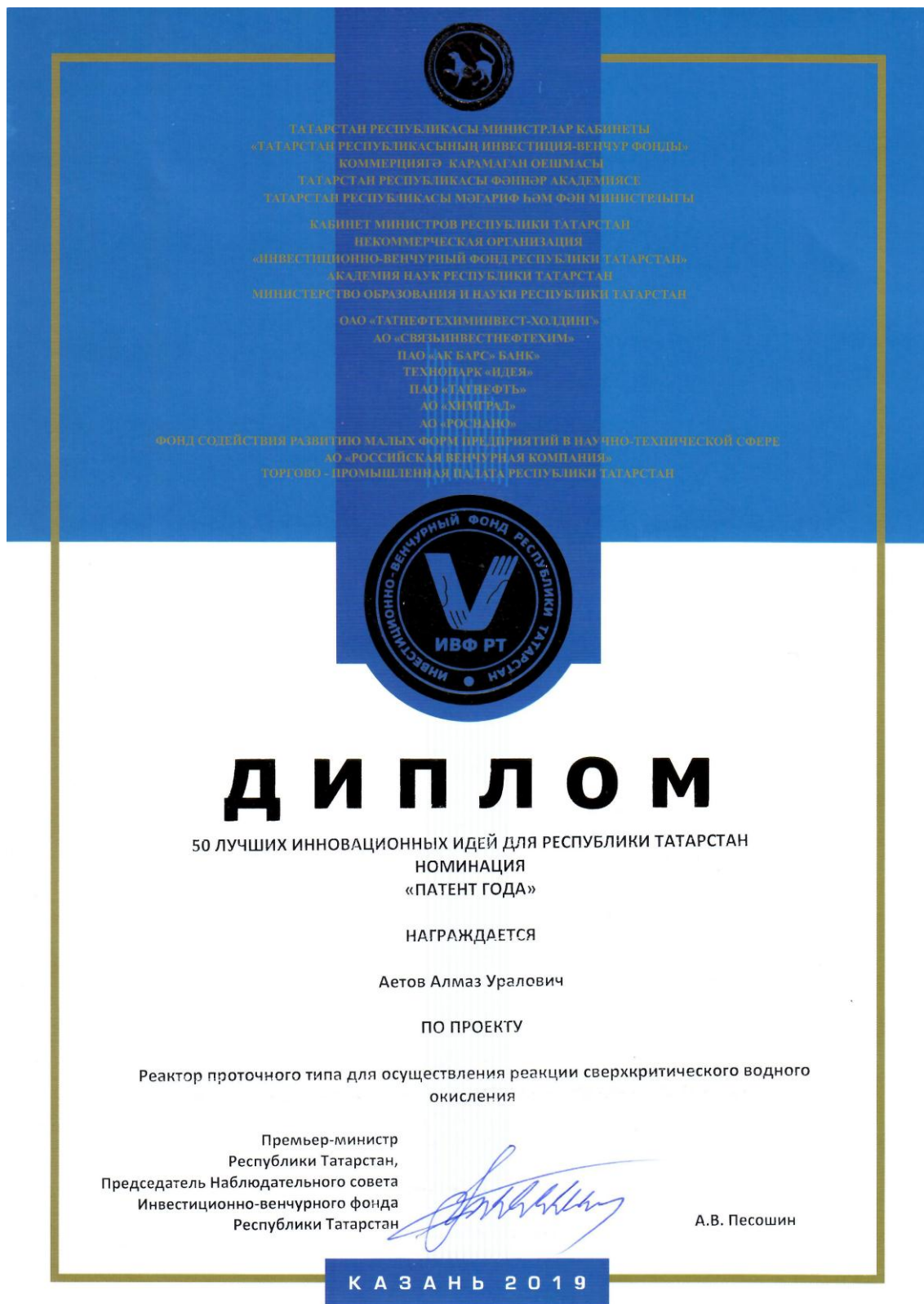
*-результаты приведены относительно курса 1 \$ = 79,92 Р от ЦБ РФ

Характеристика способов утилизации и очистки отходов

Методы	Преимущества	Недостатки	Стоимость, руб./кг
Термическое сжигание	Эффективность	<ul style="list-style-type: none"> - Минимальная эффективность при утилизации очень токсичных соединений и стоков, в которых могут присутствовать тяжелые металлы, а также фосфор; - Большое количество выбросов в окружающую среду NO и высокотоксичных веществ 	100
Захоронение на полигонах	<ul style="list-style-type: none"> - Широкий спектр; - Эффективность 	Захоронение на «кладбищах» приводит к отчуждению больших загрязнений и экологических последствий: загрязнение почвы, включая грунтовые воды	50
Очистка биологическая	Экологичность	Сложность реализации из-за селективности метода и дороговизны конструкций	Более 200
Переработка химическая	<ul style="list-style-type: none"> - Широкий спектр; - Эффективность 	Малая эффективность	60
Сверхкритическое водное окисление	<ul style="list-style-type: none"> - Экологичность; - Широкий спектр; - Эффективность; - Экономическая составляющая (см. Глава 1, пункт 1.2) 	<ul style="list-style-type: none"> - Температура ($T > 647,15 \text{ K}$); - Давление ($P > 22,1 \text{ МПа}$) 	24

*-результаты приведены относительно курса 1 \$ = 79,92 Р от ЦБ РФ

Приложение 6. НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫЕ НАГРАДЫ И ДОСТИЖЕНИЯ



ДИПЛОМ



ПОБЕДИТЕЛЯ
ЯРМАРКИ ПРОЕКТОВ
StartUP.Land Industrial



**Аетов
Алмаз**

ПРОЕКТ

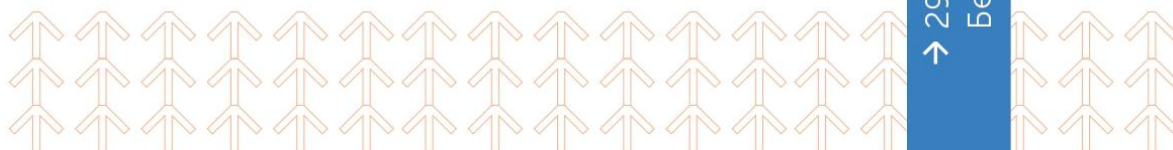
**«Переработка промышленных отходов
и сточных вод с использованием
сверхкритических флюидных сред»**

Алдаев Д.Н.
генеральный директор
АО «Корпорация «Развитие»

Щеглов А.Ф.
основатель Ассоциации
частных инвесторов
«Белые Крылья»

→ 29 июля
Белгород

2020





А Р В Э
АССОЦИАЦИЯ РАЗВИТИЯ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ



МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.Э. Баумана



**ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ
ЭНЕРГИЯ ПЛАНЕТЫ
2022**

ДИПЛОМ

награждается

**АЕТОВ
АЛМАЗ УРАЛОВИЧ**

автор проекта

«Альтернативный метод утилизации
промышленных водных отходов с использованием
сверхкритических флюидных сред»

ЗА 2 МЕСТО

в номинации

«ГИДРОЭНЕРГЕТИКА И ДРУГИЕ ВИДЫ ВИЭ В РОССИИ»

Всероссийского конкурса с международным участием
«Возобновляемая энергия планеты-2022»

Председатель Оргкомитета конкурса,
директор АРВЭ

А.Б. Жихарев

ФОНД СОДЕЙСТВИЯ
ИННОВАЦИЯМ

ДИПЛОМ

победителя программы «УМНИК»

АЕТОВ

Алмаз Уралович

2019



Генеральный директор

С.Г. Поляков

Договор о предоставлении гранта будет заключен только после публикации списка победителей на сайте Фонда www.fasie.ru





АРВЭ
АССОЦИАЦИЯ РАЗВИТИЯ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

РЭА
МИНЭНЕРГО РОССИИ

ДИПЛОМ

III степени

награждается

Алмаз Аетов

автор проекта

*«Разработка инновационных методов
переработки и/или утилизации промышленных
отходов широко спектра на основе
сверхкритических флюидных технологий»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»*

в номинации

Технологии и технические решения

энергоперехода

Всероссийского конкурса

«Возобновляемая энергия планеты-2025»

Председатель Оргкомитета конкурса,
директор Ассоциации развития
возобновляемой энергетики

А.Б. Жихарев





МИНОБРНАУКИ
РОССИИ



ВСЕРОССИЙСКОЕ
ОБЩЕСТВО
ИЗОБРЕТАТЕЛЕЙ И
РАЦИОНАЛИЗАТОРОВ



ИЗОБРЕТАТЕЛЬ ГОДА

всероссийский
конкурс

Алмаз Аетов

призёр в номинации

«Изобретатель года – 2025»

категория

«Молодой изобретатель»

направление

Новые материалы и химия

Заместитель Министра науки
и высшего образования Российской Федерации,
заместитель председателя
Попечительского Совета VOIR

К.И. Мотилевский

Заместитель председателя Комитета
Государственной Думы по науке
и высшему образованию,
председатель Центрального Совета VOIR

В.М. Кононов