



еNano

ЭЛЕКТРОННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
для наноиндустрии



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ

Группа РОСНАНО



МЕМБРАННЫЙ
ЦЕНТР

Семинар «Передовые инновационные технологии в водоподготовке и очистке стоков»

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ВОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Спикер - Свитцов Алексей Александрович

Москва, 2017г.

Различные методы переработки отходов



загрязнения

органические

неорганические

- Огневой способ окисления
- Каталитическое мокрое окисление
- Озоновое окисление
- Сверхкритическое водное окисление
- Биологическое окисление
- Очистка воды в мембранных биореакторах (МБР)

- Фильтрационная очистка
- Мембранные очистки
- Сорбционная очистка

Гидротермальные процессы

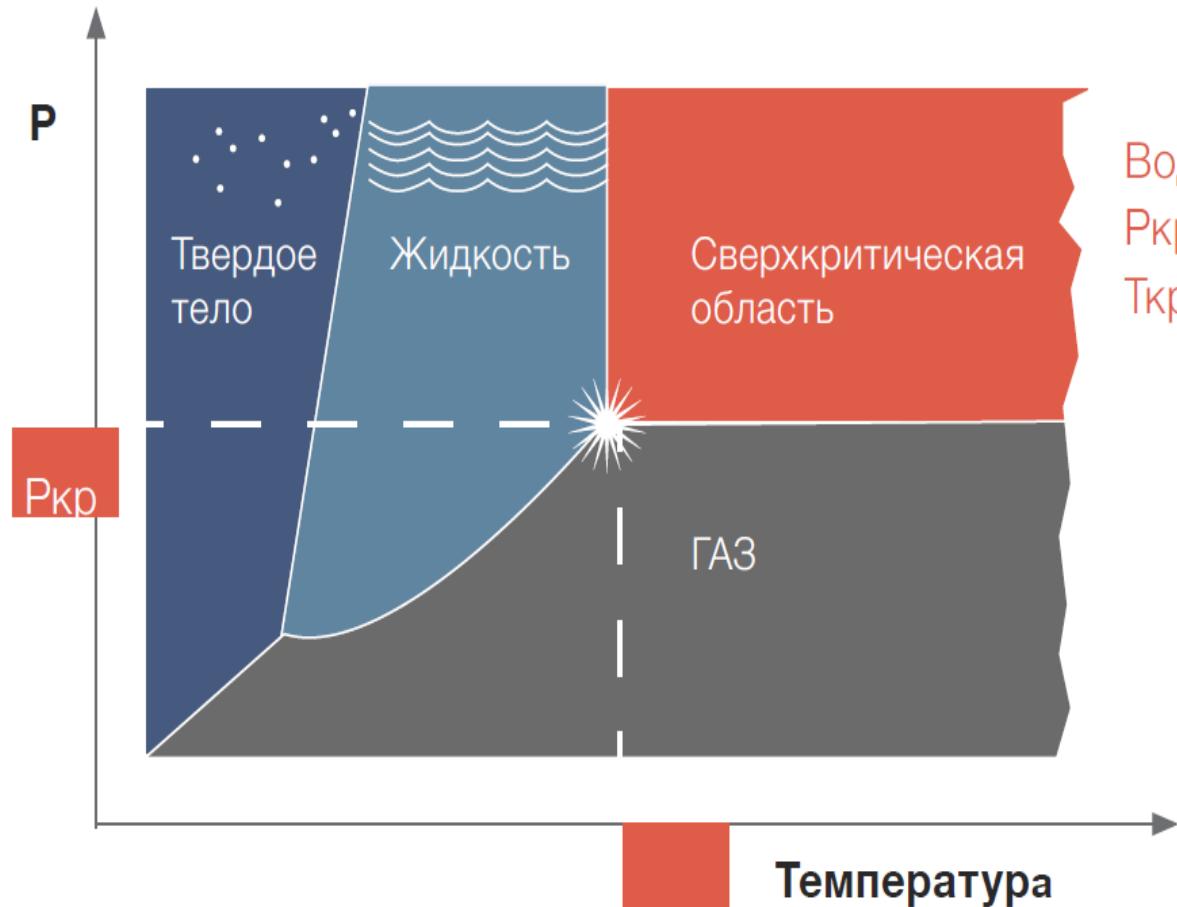


В общем случае под гидротермальными понимаются химические и физические процессы в водных средах при высоких давлениях и температурах. Особое место занимают химические процессы в сверхкритических водных средах ($T_{кр}=374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=217,6\text{ атм}$), так как в природе существует громадный естественный сверхкритический реактор. Это земные недра, в которых вода находится в сверхкритических условиях (на глубине более 50 км) и активно идут химические процессы с ее участием.

В последние годы активно исследуются гидротермальные процессы окисления органических и неорганических веществ в околокритических и сверхкритических водных средах.

Сверхкритическое состояние воды

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПРАТУРЫ



Вода
 $P_{кр} = 217,6$ атм
 $T_{кр} = 374,2$ °C

Сверхкритическая вода
(СКВ):

- из неполярной → полярная;
- окисляющая способность → возрастает;
- процессы окисления идут до конца (CO_2 , H_2O , N_2)

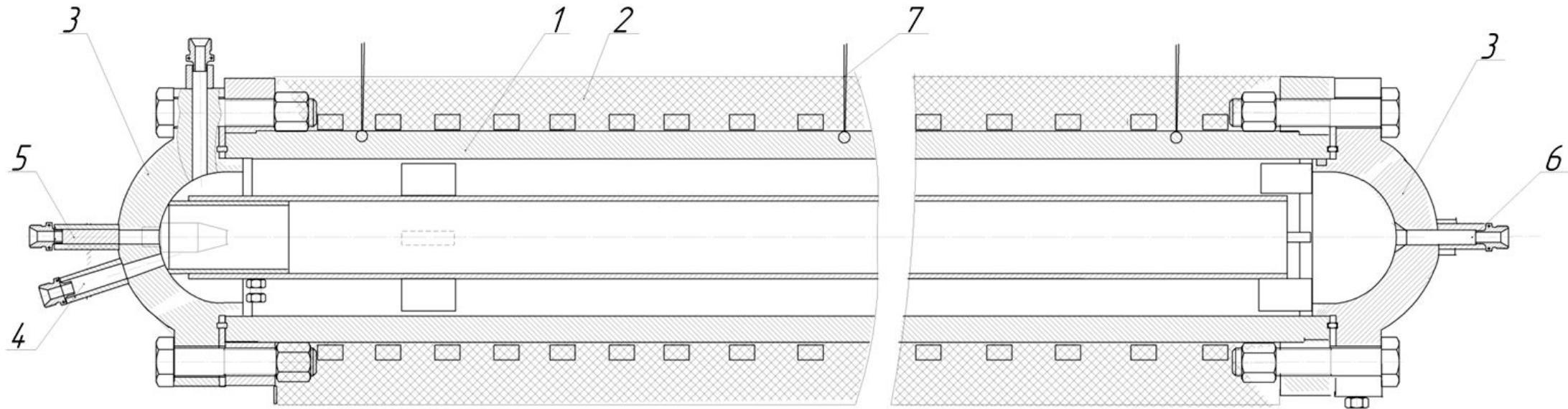
Изменение свойств жидкостей в сверхкритическом состоянии

Параметр	Вода в докритическом состоянии	Перегретый пар в докритическом состоянии	Флюид в сверхкритическом состоянии
Температура, °с	370	370	380
Давление, ат	210	15	220
Плотность, кг/м ³	1000	5,2	322
Коэф. диффузии, м ² с ⁻¹	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$0,77 \cdot 10^{-5}$
Ионное произведение – IgKw	12	6	8
Растворимость О ₂ , кг/м ³	$8 \cdot 10^{-3}$	∞	∞

Обезвреживание органических веществ и отходов АПК в сверхкритической воде

- Для обезвреживания и переработки отходов используется метод их гидротермальной окислительной деструкции при сверхкритических параметрах воды (свыше 375 °С и 220 атм)
- Высокая скорость, одностадийность и полнота процесса обезвреживания обеспечивает эффективность переработки отходов
- Процесс обезвреживания производится в замкнутом технологическом цикле с выводом во внешнюю среду только продуктов окончательного обезвреживания

Общий вид трубчатого реактора СКВО

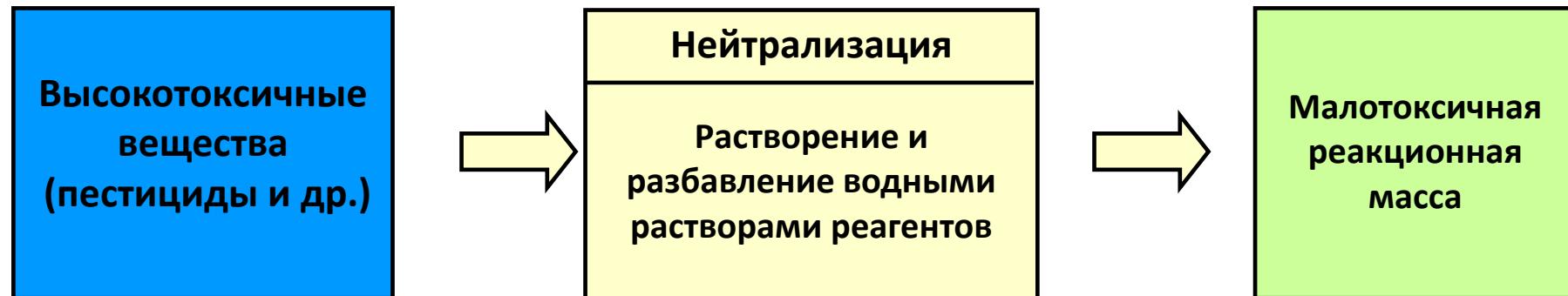


1 – корпус; 2 – теплоизоляция; 3 – крышки; 4 – штуцер
ввода реакционной смеси;
5 – штуцер вывода парогазовых продуктов; 6 – штуцер
вывода твердых продуктов;
7 – нагревательные элементы.

Концепция обезвреживание высокотоксичных веществ

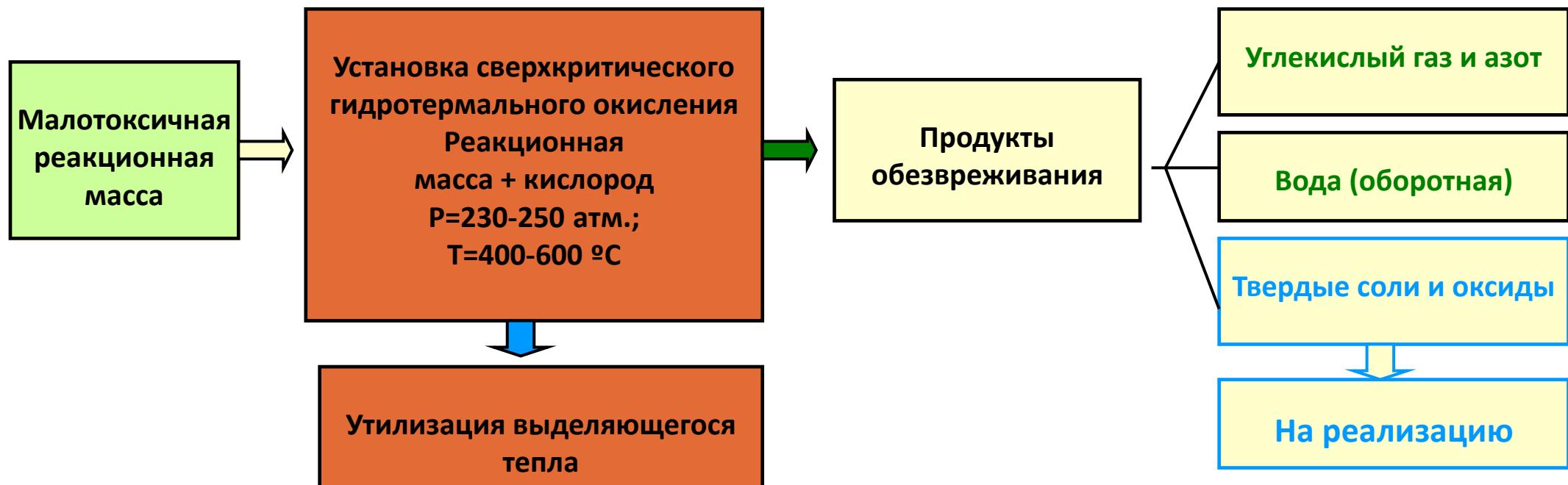
I ЭТАП

Частичное обезвреживание высокотоксичных веществ (нейтрализация)

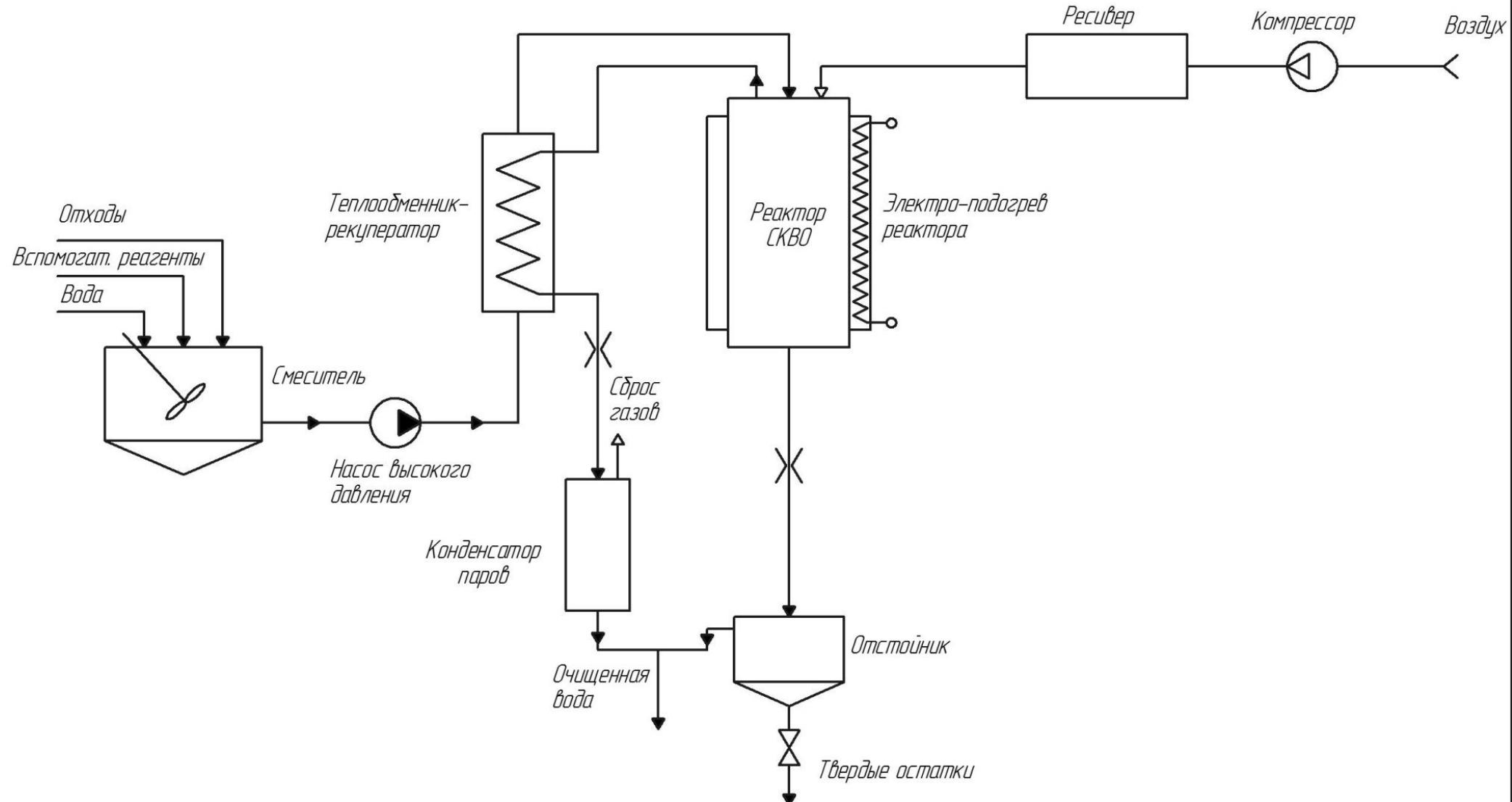


II ЭТАП

Полное обезвреживание высокотоксичных веществ (гидротермальное окисление)



Технологическая схема установки СКВО

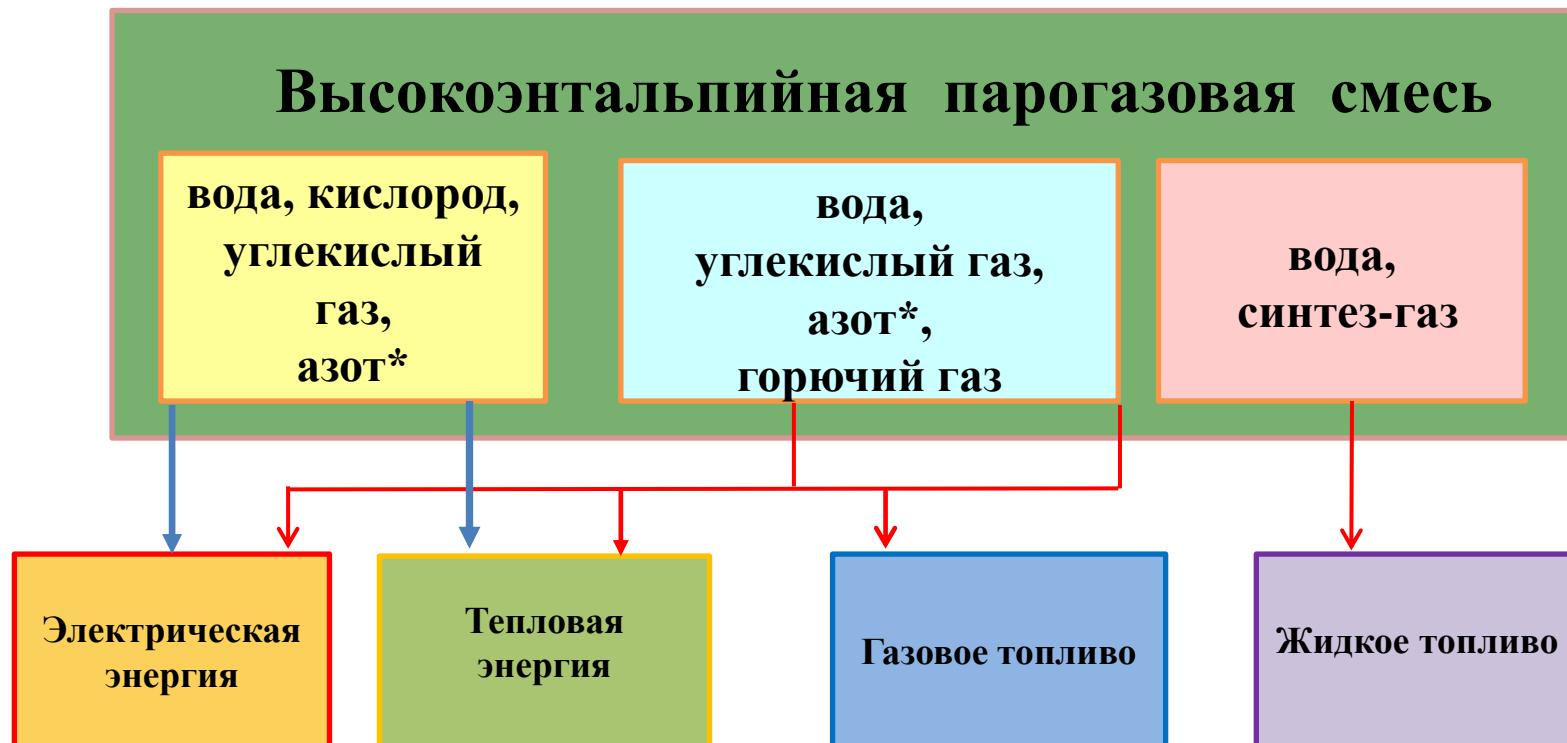


Результаты очистки различных стоков

Наименование токсичного вещества	ХПК, мгO ₂ /л		Содержание в газовой среде, г/м ³		
	в исходной смеси	в конденсате	CO (ПДК20мг/м ³)	NO ₄ (ПДК5мг/м ³)	Углеводороды (ПДК300 мг/м ³)
Пестицид алдрин	210000	20	0,12	0,27	13,7
Пестицид линдан	195000	19	0,12	0,28	13,6
Пестицид хлордан	205000	20	0,19	0,26	13,9
Пестицид ДДТ	220000	19	0,11	0,30	15,1
Пестицид гептахлор	185000	18	0,09	0,21	12,3
Пестицид гексахлорбензол	191000	19	0,15	0,28	15,4
Масло трансформаторное	210000	20	0,11	0,23	13,3
Пентахлордифенил	191000	19	0,17	0,22	13,1
Полихлордибензофуран	202000	20	0,17	0,21	13,1
Четыреххлористый углерод	180000	21	0,14	0,14	12,5
Дихлорэтан	197000	18	0,13	0,24	12,7
Фенол	207000	19	0,18	0,27	13,1
Шлам нефтеотделителей	202000	20	0,14	0,23	13,5
Стоки фармпроизводства	19700	16	-	-	-
Стоки хим.лабораторий	213000	19	0,16	0,23	13,2
Стоки производства бутиловых спиртов	102000	28	-	-	-
Стоки производства 2-этилгексанола	80000	35	-	-	-
Модель ЖРО (ПАВ+ЭДТА+маш.масло)	34000	не обн.	-	-	-
Водный р-р ПАВ (ОП-10)	6500	не обн.	-	-	-
Стоки завода органического синтеза	680000	24	-	-	-
Стоки свиноводческие	33500	15	-	-	-
Жидкий концентрат навоза после метантенков	385000	35	-	-	-

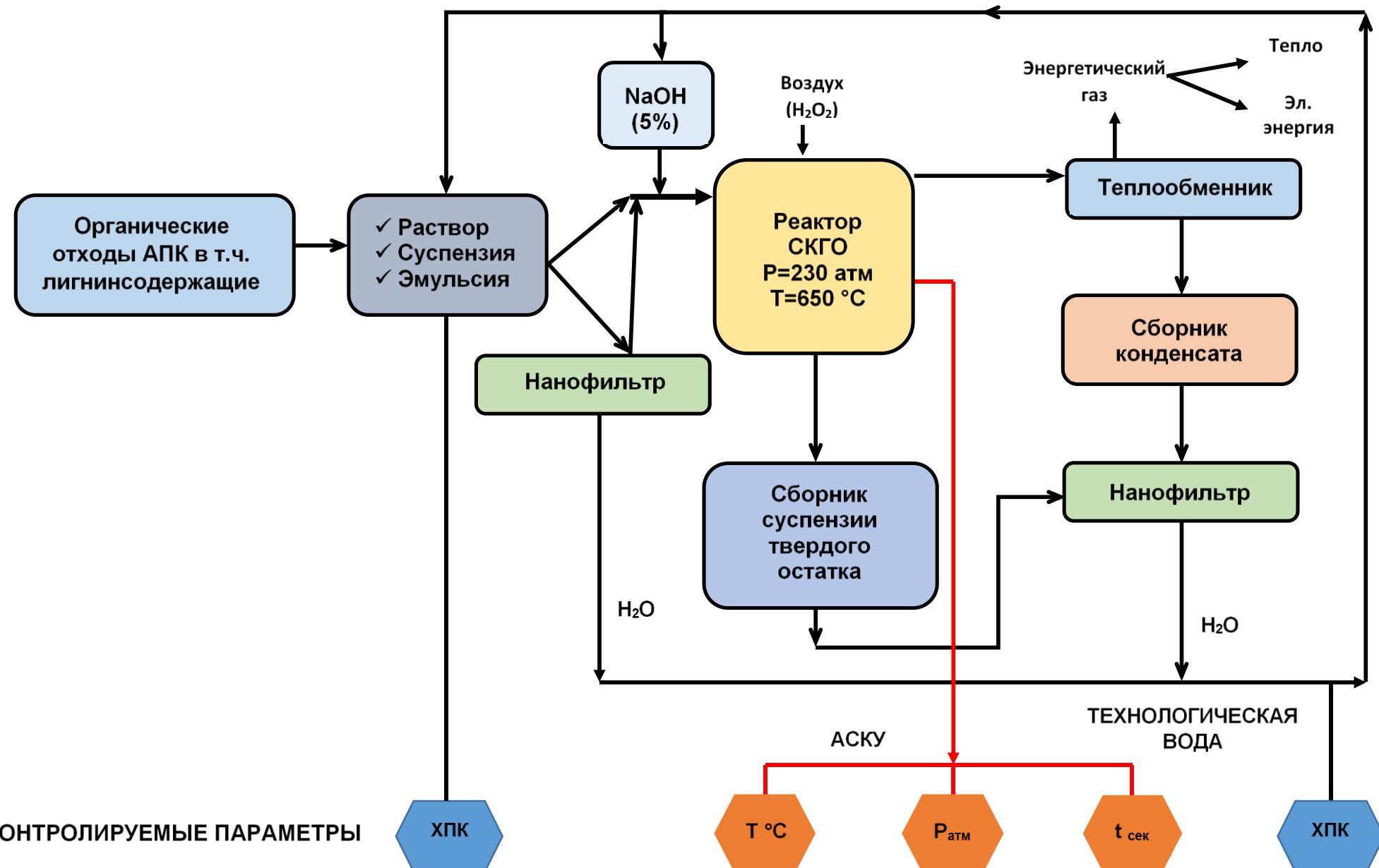
Область применения

Гидротермальная деструкция органических веществ и отходов
АПК

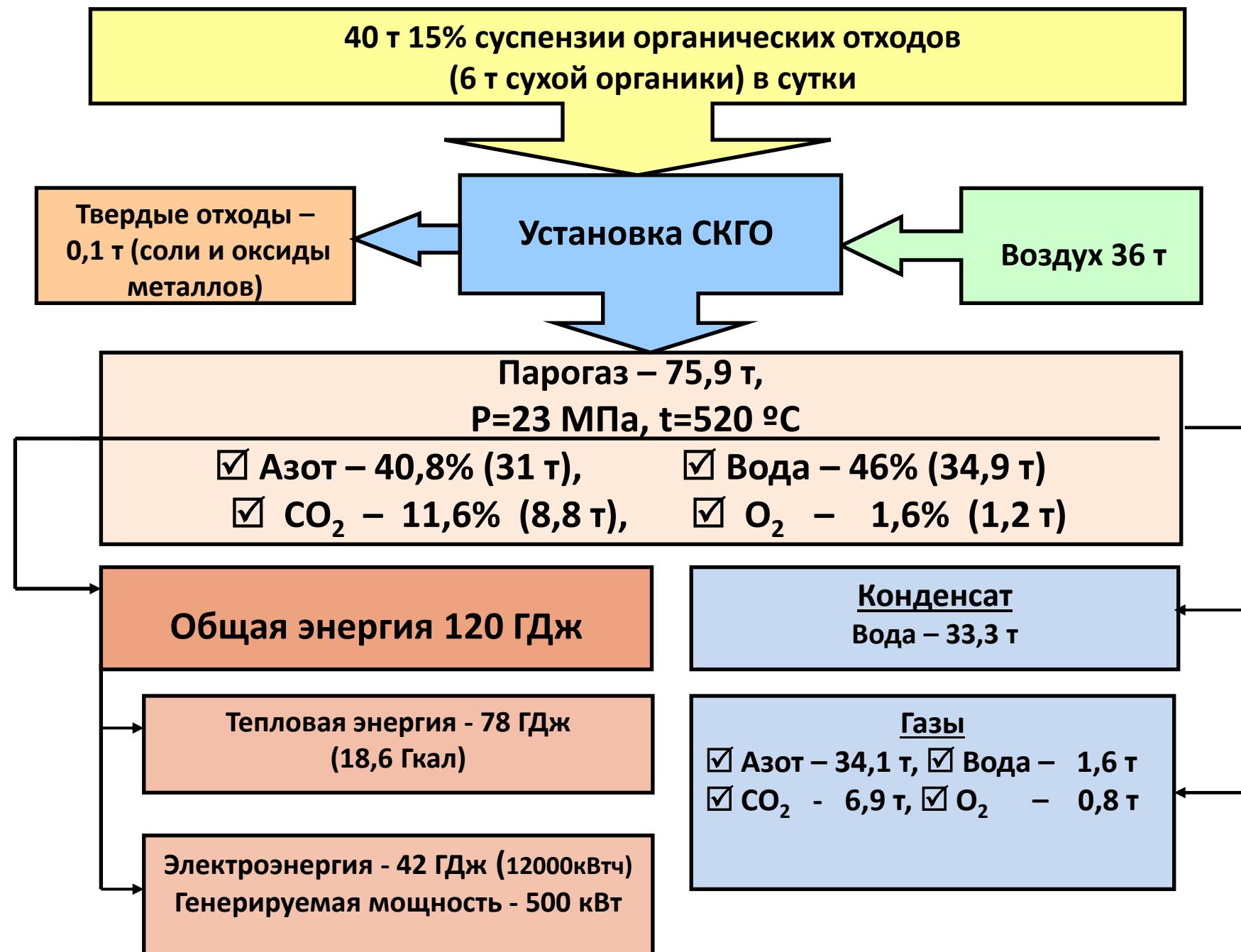


* - азот отсутствует при использовании в качестве окислителя перекиси водорода

Технологическая схема комплексной гидротермальной переработки отходов АПК



Гидротермальное окисление органических отходов



Общий вид экспериментальной установки



УСТАНОВКА СКГО-10



Заключение:



1. Установки СКВО компактны, малоэнергоемки.
2. При достаточном содержании органики в стоках они являются эффективными теплогенераторами.
3. К нефтяным шламам можно подмешивать любые другие стоки, в том числе бытовые, необходимо только гомогенизировать смесь. Размер частички – твердой или капельной не должен превышать 150 нм.
4. Минеральные неокисленные компоненты стоков процессу не вредят, к ним тоже относится ограничение по размеру частиц для устойчивой работы высоконапорных насосов.
5. Газообразные выбросы серосодержащих и азотсодержащих компонентов исключены. Сера окисляется до иона SO_4 и в виде сульфата остается в воде. Азот выходит в виде молекулярного азота N_2 .
6. Метод СКВО универсален и может использоваться для любых органосодержащих стоков.



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

ПРИКАЗ

г. МОСКВА

10.04.2015

№ 297

Об утверждении заключения экспертной комиссии
государственной экологической экспертизы проекта
технической документации установки для уничтожения
галогенорганических и органических веществ без
кислотообразующих компонентов сверхкритическим
гидротермальным окислением СКГО-10-ЭЭТ

В соответствии с Федеральным законом от 23.11.1995 № 174-ФЗ «Об экологической экспертизе» приказываю:

1. Утвердить прилагаемое заключение экспертной комиссии государственной экологической экспертизы проекта технической документации установки для уничтожения галогенорганических и органических веществ без кислотообразующих компонентов сверхкритическим гидротермальным окислением СКГО-10-ЭЭТ, образованной приказом Росприроднадзора от 14.01.2015 № 2.
2. Установить срок действия заключения, указанного в п.1 настоящего приказа, пять лет.

Временно исполняющий
обязанности Руководителя

А.М.Амирханов



Спасибо за внимание!

ООО «Мембранный центр»
www.membranecenter.ru