

УДК 662.659:544.42

DOI: 10.15372/KhUR2023443

EDN: TONHLE

Окисление осадка сточных вод в потоке водокислородного флюида при равномерном увеличении температуры

О. Н. ФЕДЯЕВА, А. А. ВОСТРИКОВ, Д. О. АРТАМОНОВ, А. В. ШИШКИН, М. Я. СОКОЛ

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

(Поступила 23.05.22; после доработки 15.06.22)

Аннотация

Представлены результаты исследования окисления осадка сточных вод (ОСВ) при прокачке через его слой водокислородного флюида в режиме равномерного (1.5 К/мин) увеличения температуры (T) до 733 К. Получены температурные зависимости выхода летучих и жидких продуктов, а также данные по содержанию минеральных компонентов в зольном остатке и воде, собранной на выходе из реактора. Из временных зависимостей температуры стенки реактора, мощности омических нагревателей и степени выгорания углерода следует, что большая часть органического вещества ОСВ окисляется при $T < 602$ К. Согласно данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, увеличение продолжительности и температуры окисления приводит к снижению содержания гидроксильных и амидных групп и росту доли ароматических соединений в жидких продуктах. Летучие продукты, полученные при $T > 673$ К, содержат только неорганические вещества – CO_2 , CO , N_2 и NH_3 . Установлено, что основная масса азота в виде ионов NH_4^+ переходит в водную фазу, а элементы Si, Ca, Al, Fe, P, S, K, Na и Mg концентрируются в зольном остатке.

Ключевые слова: осадок сточных вод, водокислородный флюид, окисление, тепловыделение

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в Российской Федерации образуется 7–8 млн т осадков сточных вод (ОСВ) [1]. Большая часть обезвоженных осадков хранится на иловых полях, что из-за непрерывного увеличения их объема требует отчуждения все большего количества территорий. Применению ОСВ в качестве удобрений препятствует высокое содержание в них тяжелых металлов, чьим источником являются сточные воды промышленных предприятий. Для утилизации ОСВ используют термические, биотермические и химические методы [2, 3]. Биотермическая переработка ОСВ происходит в течение длительного времени и нуждается в поддержании опреде-

ленного температурного режима, что связано с дополнительными энергозатратами. Результаты исследований [3–5] показывают, что сжигание и термическое разложение ОСВ позволяют снизить объем накопленных осадков. Однако эти процессы сопровождаются образованием и эмиссией в окружающую среду полициклических ароматических углеводородов, диоксинов, оксидов серы и азота, а также летучих токсичных элементов – As, Hg, Cd и Pb.

Окисление ОСВ в сверхкритической воде (СКВ, температура $T > 647$ К, давление $P > 22.1$ МПа), являющейся наиболее дешевым и экологически чистым растворителем газов и органических веществ, рассматривается в качестве одного из перспективных методов ути-

лизации ОСВ [3, 6, 7]. Важно отметить, что в этом случае не требуется их обезвреживание, а использование замкнутых реакционных систем предотвращает эмиссию опасных веществ в атмосферу. Кроме того, основным продуктом окисления азотсодержащих соединений в СКВ является N_2 [8], другие гетероатомы – галогены, сера и фосфор, входящие в состав органических соединений, переходят в соответствующие минеральные кислоты [9–13], которые при помощи оснований можно выделить в виде солей из-за их малой растворимости в СКВ [14, 15].

В работе [16] изучено влияние коэффициента избытка окислителя (OR) на превращение ОСВ в водном растворе H_2O_2 (723 и 813 К, 25 МПа, $OR \leq 2.5$, время реакции $\tau = 2.5$ мин). Установлено [16], что при повышении температуры до 813 К и величины OR до 2.0 степень выгорания углерода и удаления органического азота достигает 99.8 и 99.7 % соответственно. Из результатов исследования превращения ОСВ (влажность $W = 87$ %, зольность в расчете на сухую массу $A^d = 27.0$ %, эмпирическая формула органического вещества $CH_{1.41}N_{0.13}S_{0.008}O_{0.48}$) в СКВ, в том числе с добавлением H_2O_2 (673–823 К, $\tau = 20$ мин, $OR \leq 4$), следует [17], что аммиак, фенолы и пиридины являются наиболее устойчивыми к окислению интермедиатами. Исходя из полученных результатов, авторы [17] предложили использовать двухстадийный процесс, в котором на первой стадии ОСВ подвергается газификации при 723 К, а на второй – окислению при 873 К и $OR = 1$. При изучении окисления ОСВ ($W = 92$ %, $A^d = 35.5$ %, эмпирическая формула $CH_{1.82}N_{0.15}S_{0.035}O_{0.37}$) в СКВ/ O_2 флюиде (723 и 773 К, $\tau = 7$ мин, $OR \leq 1.3$) установлено [18], что эффективность выгорания органического вещества при 773 К и $OR = 1.3$ не превышает 90 %. С помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии показано, что в составе водорастворимых продуктов преобладают диэтилфталат и фенолы. В работе [19] исследовано влияние операционных параметров (573–773 К, 11–30 МПа, $\tau = 1$ –10 мин, концентрация ОСВ $C_{ОСВ} = 2$ %, $OR \leq 2$) на состав продуктов окисления ОСВ в водном растворе H_2O_2 . Показано [19], что доля азота в составе аммиака уменьшается от 66.4 до 35.2 % при увеличении времени реакции от 1 до 10 мин (723 К, $OR = 1.5$); степень выгорания углерода при 773 К и $OR = 2$ составляет ≈ 85 %. При исследовании окисления ОСВ в СКВ/ O_2 флюиде (853 К, 25 МПа, $\tau = 10$ мин, $OR = 1.1$) обнаружено [20], что многократное порционное введение O_2 в реакцион-

ную систему способствует более полному выгоранию органического вещества (99.6 %) по сравнению с однократным введением всего количества O_2 (98.8 %). Исходя из результатов изучения окисления высушенного ОСВ в водном растворе H_2O_2 (673–823 К, 18–28 МПа, $\tau = 1$ –30 мин, $C_{ОСВ} = 2$ –12 %, $OR = 1$ –8) авторы [21] заключили, что оптимальными условиями для утилизации ОСВ являются: 823 К, 25 МПа, $C_{ОСВ} = 8$ –10 %, $OR = 5$, $\tau = 10$ мин. Отметим, что исследования [16–21] проведены с использованием автоклавов. По-видимому, это обусловлено техническими проблемами реализации проточных режимов конверсии ОСВ, связанными с закупориванием транспортных магистралей осаждающимися минеральными компонентами и образующимся науглероженным остатком [22, 23].

Из анализа литературных данных следует, что параметрами, определяющими полноту превращения ОСВ в водокислородном флюиде, являются коэффициент избытка окислителя, температура и время реакции. Данные по составу продуктов парциального окисления органических компонентов ОСВ в водокислородном флюиде представлены в ограниченном количестве, а механизмам трансформации его минеральных компонентов внимания почти не уделено. Цель данной работы – выявить особенности превращения органических и минеральных компонентов ОСВ при прокачке через его слой водокислородного флюида в режиме равномерного увеличения температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом настоящего исследования служит ОСВ, выдержанный более 10 лет на иловых полях г. Новосибирска. Результаты технического и элементного анализа исследуемого образца ОСВ, а также рассчитанные из этих данных высшая теплота сгорания и эмпирическая формула органического вещества приведены в табл. 1. Элементный состав минеральных компонентов ОСВ приведен в табл. 2.

Влажность и зольность определяли согласно ГОСТ 11022-95 и 27314-91 соответственно. Элементный состав определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Содержание кислорода вычисляли по разности между 100 % и содержанием минеральных компонентов (зольностью) и элементов С, Н, N и S. Точность определения массового содержания каж-

ТАБЛИЦА 1

Результаты технического и элементного анализа осадка сточных вод (ОСВ)

Образец	W, мас. %	A ^d , мас. %	S _t ^d , мас. %	Элементный состав, мас. %					Эмпирическая формула	Q ^{daf} , кДж/г
				C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}		
ОСВ	3.5	65.2	1.4	48.1	6.7	6.2	3.8	35.2	CH _{1.67} N _{0.11} S _{0.032} O _{0.55}	20.1

Примечание. W – влажность; A^d – зольность в расчете на сухую массу; S_t^d – содержание общей серы в сухом топливе; C^{daf}, H^{daf}, N^{daf}, S^{daf} и O^{daf} – содержание элементов в сухом беззольном топливе; Q^{daf} – высшая теплота сгорания.

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав осадка сточных вод (ОСВ) и зольного остатка, полученного при его окислении в потоке H₂O/O₂ флюида

Образец	Содержание элементов в сухом веществе, мас. %											
	Si	Ca	Al	Fe	P	S	K	Na	Mg	Ti	Zn	Cr
ОСВ	16.89	4.03	3.84	3.02	1.48	1.03	0.89	0.77	0.68	0.249	0.180	0.176
Зольный остаток	26.13	5.79	5.69	4.28	2.20	1.51	1.31	1.11	1.01	0.353	0.254	0.248
Образец	Содержание элементов в сухом веществе, мас. %											
	Cu	Ba	Mn	Zr	Ni	Sr	Cl	W	Pb	V	Cd	Sb
ОСВ	0.114	0.070	0.060	0.054	0.027	0.021	0.017	0.016	0.011	0.008	0.003	0.003
Зольный остаток	0.170	0.100	0.080	0.077	0.043	0.029	0.060	0.029	0.019	0.011	0.004	0.004

дого из элементов составляет 0.1 %. Высшую теплоту сгорания (Q^{daf}, ккал/кг) рассчитали по формуле Нивела [24]:

$$Q^{\text{daf}} = 81.05C^{\text{daf}} + 316.4H^{\text{daf}} + 29.9O^{\text{daf}} + 23.9S_t^{\text{d}} - 3.5A^{\text{d}} \quad (1)$$

где C^{daf}, H^{daf} и O^{daf} – содержание углерода, водорода и кислорода соответственно в расчете на сухое беззольное состояние, %; S_t^d – содержание общей серы в сухом топливе, %; A^d – содержание золы в сухом топливе, %. Выбор формулы (1) для расчета величины Q^{daf} основан на заключении авторов работы [24], где показано, что при использовании формулы Нивела можно получить наименьшее отклонение расчетных значений высшей теплоты сгорания от опытных данных.

Элементный состав минеральных компонентов ОСВ и зольного остатка определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра ARL Optim'X (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) по методике OptiQuant (ARL, Thermo Fisher Scientific). Относительная погрешность определения составляет 5–7 %.

Исследование окисления ОСВ в потоке воздуха проведено с помощью термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Германия). Использованы корундовые тигли с крышкой, масса навески ≈ 20 мг, расход воздуха 50 см³/мин, скорость нагрева до 1273 К составляла 10 К/мин.

Исследование окисления ОСВ в потоке водокислородного флюида проведено с помощью экспериментальной установки, показанной на рис. 1.

Основным элементом установки является трубчатый реактор (внутренний диаметр $d_{\text{in}} = 24$ мм, длина $l = 70$ см), изготовленный из нержавеющей стали. Нагрев реактора (1) осуществляли тремя омическими нагревателями (H₁–H₃) и регулировали с помощью термопрограмматора и трех хромель-алюмелевых термопар (T₁–T₃). Временные зависимости мощности нагревателей H₁–H₃ и температуры T₁–T₃ регистрировали в цифровом виде. Давление измеряли мембранным тензодатчиком (5) с точностью 0.03 МПа. Дистиллированную воду подавали в реактор с помощью плунжерного насоса НДР-400 (Россия) (13) через демпфирующие емкости (11). Расход воды регулировали вентилем (15) и измеряли расходомером Krohne (Германия) (14) с погрешностью, не превышающей 2.5 %. Кислород подавали в реактор из цилиндрической емкости ($d_{\text{in}} = 40$ мм, $l = 199$ см), которую после вакуумирования заполняли кислородом из стандартного баллона (8). Дополнительное сжатие O₂ в емкости (7) осуществляли с помощью плавающего поршня (6) под давлением воды, подаваемой из демпфирующей емкости (11). Расход O₂ регулировали и измеряли расходомером Bronkhorst (Нидерланды) (9) с погрешностью, не превышающей 0.3 %. Смешение воды и кислорода происходило в нижней части реактора под перегородкой (3), изготовленной из пористой нержавеющей стали и установленной на высоте 70 мм от дна реактора. Такая же перегородка, установленная в верхней части реактора, предотвращала вынос твердых частиц.

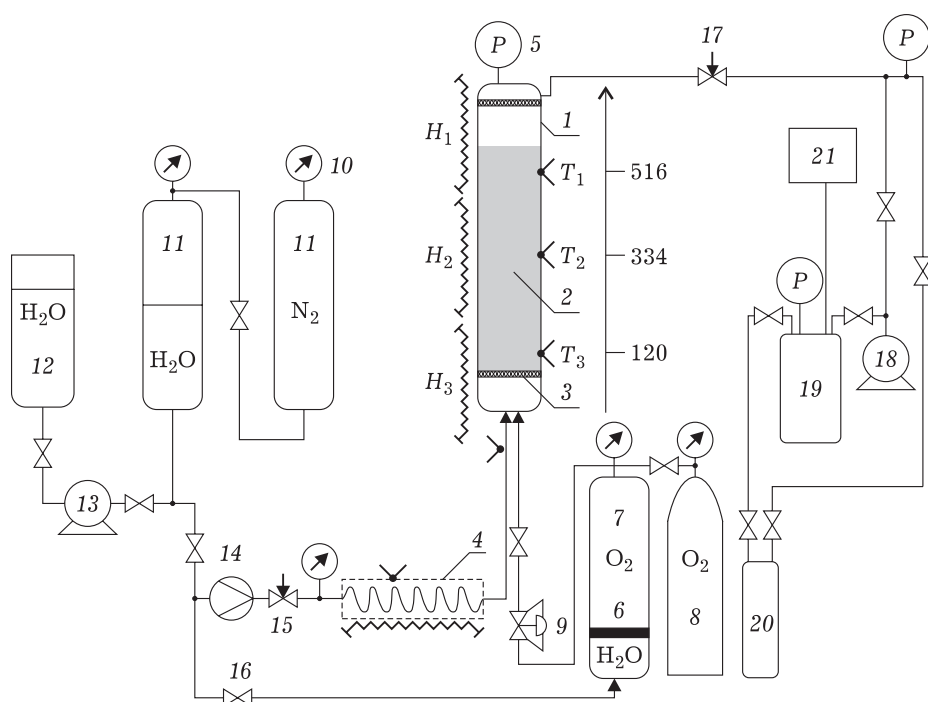


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – образец осадка сточных вод; 3 – перегородка из пористой нержавеющей стали; 4 – теплообменник; 5 – мембранный датчик давления; 6 – поршень; 7 – емкость высокого давления с O_2 ; 8 – баллон с O_2 ; 9 – газовый расходомер; 10 – манометр; 11 – демпфирующие емкости; 12 – емкость с дистиллированной водой; 13 – плунжерный насос; 14 – жидкостный расходомер; 15, 17 – регулировочный вентиль; 16 – запорный вентиль; 18 – форвакуумный насос; 19 – форкамера; 20 – съемный проботоотборник; 21 – блок масс-спектрометрической диагностики; T_1 – T_3 – термодатчики; H_1 – H_3 – омические нагреватели. На вертикальной оси справа показано положение термодатчиков (мм) относительно дна реактора.

Порядок проведения эксперимента был следующим. Определенное количество ОСВ ($m_{ss} = 215.5$ г) загружали на пористую перегородку (3), после чего реактор герметизировали, опрессовывали азотом и вакуумировали. Затем реактор и теплообменник синхронно нагрели до 523 К в течение 35 мин. После этого скорость нагрева реактора и теплообменника установили равной 1.5 К/мин и начали прокачивать воду с расходом $G_w = 5$ г/мин через нижний торец реактора. Спустя 10 мин после начала прокачки воды в реактор подали кислород с расходом $G_o = 0.7$ г/мин и открыли вентиль стока реактантов (17) через канал в верхней части реактора в проботоотборник 1 (см. рис. 1). Для предотвращения конденсации воды давление реакционной смеси в реакторе при $T < 647$ К поддерживали ниже, чем давление насыщенного водяного пара [25]. Затем при заданной температуре сток реактантов переключили на проботоотборник 2 и увеличили расход воды до $G_w = 7$ г/мин. Остальные пробы отбирали аналогично. При до-

стижении 733 К подачу воды и кислорода в реактор прекратили, отключили нагрев омических нагревателей и сбросили газовую смесь из реактора в проботоотборник 6. После охлаждения реактора из него извлекли зольный остаток и определили его массу (m_R). Величины температуры (T^*) и давления (P), при которых происходила замена проботоотборников, продолжительность отбора пробы (t), расход воды (G_w) и кислорода (G_o), выход и состав жидких и летучих горючих продуктов приведены в табл. 3. Здесь и далее номер пробы соответствует номеру проботоотборника.

Выход зольного остатка (Y_R , %) рассчитали по формуле

$$Y_R = [m_R / (10^{-4} m_{ss} (100 - W) A^d)] \cdot 100 \quad (2)$$

Состав летучих продуктов определили с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС7303 (Экспериментальный завод научного приборостроения, Россия) по методике [26]. Количество компонентов смеси рассчитали по уравнению состояния идеального газа, исходя из

ТАБЛИЦА 3

Условия эксперимента, выход и элементный состав жидких и летучих горючих продуктов, полученных при окислении осадка сточных вод в потоке H_2O/O_2 флюида

Проба	T^* , К	P , МПа	t , мин	G_W , г/мин	G_O , г/мин	Жидкие продукты		Летучие горючие продукты	
						Y_{LP} , мас. %	Эмпирическая формула	Y_{VCP} , мас. %	Эмпирическая формула
1	≤ 583	3.9–8.2	40	5	0.7	9.19	$CH_{1.62}N_{0.06}S_{0.017}O_{0.08}$	8.11	$CH_{2.16}N_{0.024}S_{0.003}O_{0.31}$
2	583–613	8.2–11.1	20	7	0.7	1.10	$CH_{1.52}N_{0.05}S_{0.008}O_{0.10}$	0.81	$CH_{0.63}N_{0.014}S_{0.003}O_{0.74}$
3	613–643	11.1–15.1	20	7	0.7	0.14	$CH_{1.43}N_{0.04}S_{0.005}O_{0.08}$	0.31	$CH_{0.20}N_{0.014}S_{0.003}O_{0.91}$
4	643–673	15.1–23.6	20	7	0.7	0.04	–	0.05	$CH_{1.00}N_{0.043}S_{0.002}O_{0.66}$
5	673–703	23.6–30.0	20	7	0.7	0.03	–	0.04	$CH_{0.10}N_{0.033}O_{1.00}$
6	703–733	30.0	20	7	0.7	0.01	–	0.49	$CH_{0.10}N_{0.033}O_{1.00}$

Примечание. T^* соответствует заданному увеличению температуры реактора со скоростью 1.5 К/мин; G_W и G_O – расходы воды и кислорода соответственно; Y_{LP} и Y_{VCP} – выходы жидких и летучих горючих продуктов соответственно.

известных величин объема форкамеры масс-спектрометра и измеренных величин давления и концентраций.

Степень выгорания углерода (Y_C , %) и выход летучих горючих продуктов (Y_{VCP} , %) рассчитали соответственно по формулам

$$Y_C = [12n_{CO_2}/(10^{-2}m_{OM}C^{daf})] \cdot 100 \quad (3)$$

$$Y_{VCP} = [(\sum n_j M_j)/m_{OM}] \cdot 100 \quad (4)$$

где n_{CO_2} – количество CO_2 , моль; n_j и M_j – количество (моль) и молекулярная масса j -го компонента соответственно; $m_{OM} = 10^{-4}m_{SS}(100-W)(100-A^d)$ – органическая масса ОСВ.

После дегазации жидких продуктов и воды при масс-спектрометрическом анализе провели их разделение. Жидкие продукты экстрагировали этилацетатом. Остаточную воду из этилацетата удаляли пропусканием через слой безводного Na_2SO_4 . После испарения этилацетата в ротационном испарителе определили массу жидких продуктов (m_{LP}). Отметим, что наличие низкокипящих веществ в этих продуктах обусловило потерю части вещества при отгонке этилацетата и последующей сушке образцов до постоянной массы. Выход жидких продуктов (Y_{LP} , %) рассчитали по формуле

$$Y_{LP} = (m_{LP}/m_{OM}) \cdot 100 \quad (5)$$

ИК-спектры жидких продуктов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Инфралюм-FT-801” (Люмэкс-Сибирь, Россия). Образец ОСВ прессовали в виде таблеток с KBr, жидкие продукты наносили на подложку из ZnSe.

Содержание ионов в воде, собранной в пробоотборниках, измеряли методом капиллярного электрофореза с помощью прибора “Капель-105М” (Люмэкс, Россия). Среднеквадратичная погрешность определения не превышает 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление осадков сточных вод в потоке воздуха

Как видно из табл. 1, органическое вещество ОСВ характеризуется высоким содержанием кислорода и азота (атомные отношения О/С и N/С равны 0.55 и 0.11 соответственно). Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 2), в его состав входят гидроксильные (3600–3150 и 1270 cm^{-1}) и амидные (1645 cm^{-1}) группы, углеводородная составляющая представлена алифатическими (2970–2800 cm^{-1}) и ароматическими (1600 и 780 cm^{-1}) структурными фрагментами. Полоса при 660 cm^{-1} указывает на наличие в ОСВ сульфат-ионов. В составе минеральных компонентов ОСВ преобладают кремний, кальций, алюминий, железо и фосфор (см. табл. 2). Содержание меди, цинка и никеля в ОСВ в десятки раз превышает их предельно допустимые концентрации в почве – 3.0, 23.0 и 4.0 мг/кг соответственно [27].

На рис. 3 представлены результаты термогравиметрического анализа ОСВ в потоке воздуха. Анализ температурных зависимостей скорости потери массы и удельного теплового потока позволяет выделить три стадии превращения ОСВ: I – удаление влаги и летучих компонентов при $T < 462$ К, сопровождающееся поглощением тепла с максимумами при 384 и 429 К; II – термическое разложение и окисление органических веществ при 462–993 К, сопровождающееся выделением тепла с максимумами при 627 и 721 К; III – термическое разложение минеральных компонентов при $T > 1083$ К, протекающее без выделения/поглощения тепла. Величина потери массы при нагреве ОСВ до 1273 К оказалась равна 68.1 %, что незначительно превышает значе-

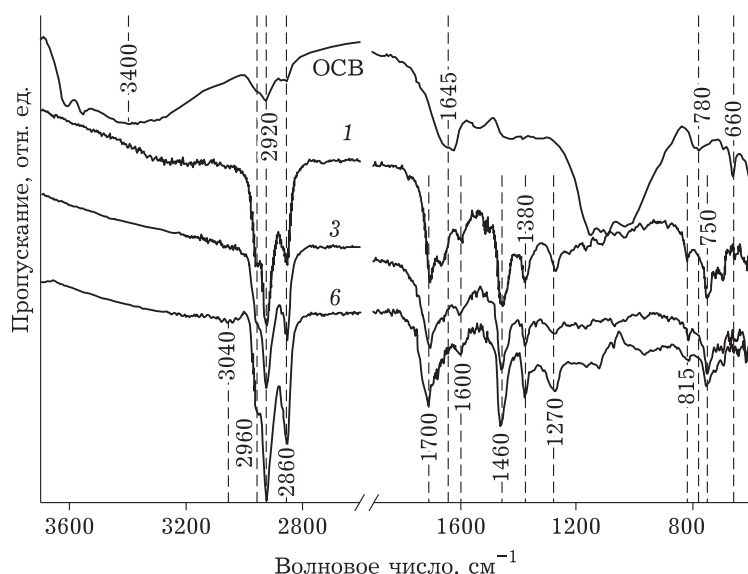


Рис. 2. ИК-спектры осадка сточных вод (ОСВ) и жидких продуктов, полученных при его окислении в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида. Номера кривых соответствуют номерам проб в табл. 2.

ние A^d (см. табл. 1), по-видимому, из-за разложения минеральных компонентов при $T > 1103$ К. В работах [28, 29] показано, что в интервале температур 473–873 К скорость потери массы ОСВ в потоке воздуха характеризуется наличием двух максимумов при 573 и 773 К, соответствующих превращению биodeградируемого вещества и высокомолекулярных соединений. Однако на рис. 3 видно, что скорость потери массы образцом ОСВ имеет два максимума при 573 и 720 К. Установленное нами смещение второго максимума в низкотемпературную область может быть следствием как частичного разложения высокомолекулярных соединений при выдержке ОСВ

на иловых полях, так и высокого содержания в нем переходных металлов (см. табл. 2), проявляющих каталитические свойства в процессах окисления.

Окисление осадков сточных вод в потоке водокислородного флюида

Исходя из величин внутреннего диаметра реактора ($d_{\text{in}} = 24$ мм) и насыпной плотности ОСВ ($\rho_b = 0.85$ г/см³) легко оценить, что высота слоя ОСВ в реакторе составляла около 56 см, т. е. с учетом высоты пористой перегородки верхняя граница слоя ОСВ находилась на 11 см

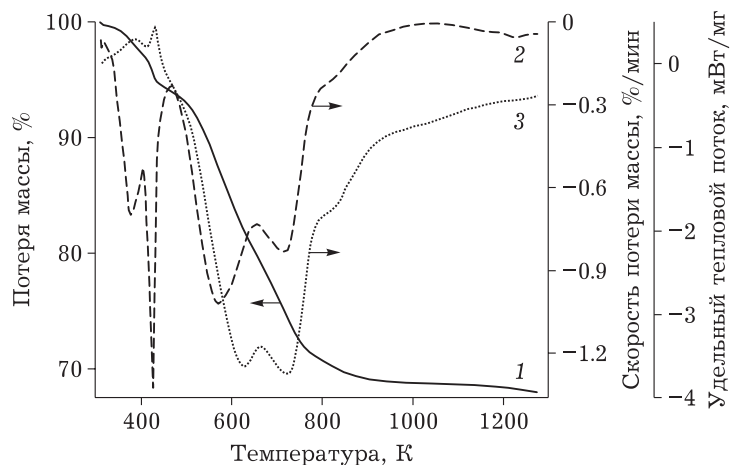


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы (1), скорости потери массы (2) и удельного теплового потока (3) при окислении осадка сточных вод в потоке воздуха.

выше термопары T_1 . На рис. 4 показаны временные зависимости температуры термопар T_1 – T_3 и мощности омических нагревателей H_1 – H_3 при окислении ОСВ в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида. На зависимостях $T_i(t)$ и $H_i(t)$ видно, что с течением времени t область горения перемещалась из нижней в среднюю и верхнюю части слоя ОСВ. Спустя 1 мин после подачи O_2 в реактор (при $T_3 = 539.5 \text{ K}$) из-за тепловыделения при горении ОСВ мощность нижнего нагревателя H_3 начала снижаться, и при $t = 11.2$ мин нагреватель H_3 отключился (см. рис. 4, в). Автоматическое включение нагревателя H_3 произошло на 13-й минуте; максимальный прирост температуры T_3 при выключенном нагревателе H_3 не превышал 1.5 K . Средний (H_2) и верхний (H_1) нагреватели отключились спустя 6.8 и 23.5 мин ($t = 16.8$ и 33.5 мин) соответственно после подачи O_2 в реактор (см. рис. 4, б и а соответственно), когда температура термопар T_2 и T_1 превысила заданные значения ($T_2^* = 548 \text{ K}$ и $T_1^* = 573 \text{ K}$). Максимальный прирост температуры термопар T_2 и T_1 относительно заданных величин составил 21 K ($t = 24.5$ мин) и 12 K ($t = 42.0$ мин) соответственно. По мере истощения горючих веществ в слое ОСВ и снижения тепловыделения прирост температуры термопар T_2 и T_1 уменьшался, и при достижении заданных величин $T_2^* = 587 \text{ K}$ и $T_1^* = 602 \text{ K}$ ($t = 42.8$ и 52.8 мин) нагреватели H_2 и H_1 автоматически включились. Перемещение фронта горения вдоль вертикальной оси реактора объясняется тем, что из-за высокого содержания минеральных компонентов (см. табл. 1) слой ОСВ почти не оседал в результате выгорания органических веществ. Из сравнения зависимостей $H_i(t)$ следует (см. рис. 4), что наибольшую мощность для поддержания заданной температуры реактора потреблял нижний нагреватель H_3 ввиду больших затрат тепла на нагрев реагентов, поступающих в реактор через его нижний торец.

Величины количества кислорода, собранного в пробоотборниках 1–6, и степени выгорания углерода при окислении ОСВ в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида показаны на рис. 5. Видно, что при отборе пробы 1 почти весь O_2 (остаточное количество $n_{\text{O}_2} = 2$ мкмоль), поступавший в реактор, расходовался на окисление ОСВ. Степень выгорания углерода, рассчитанная исходя из количества CO_2 в пробе 1, оказалась равна $Y_C = 38.3 \%$. Принимая во внимание механизмы превращения органических веществ в субкритической воде [30, 31], можно предположить, что источ-

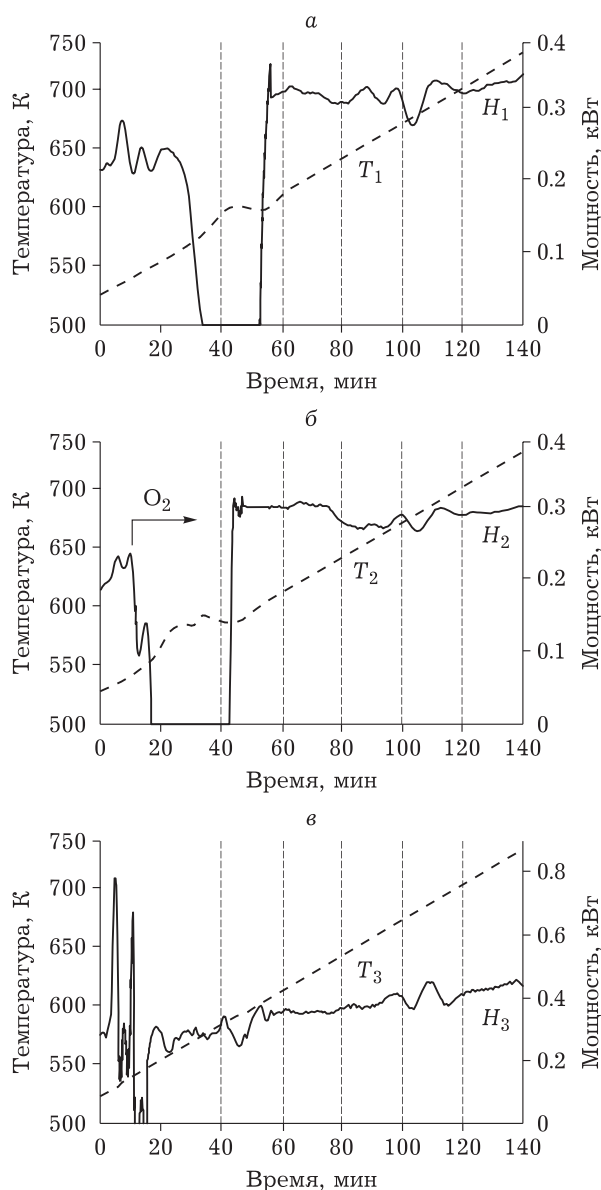
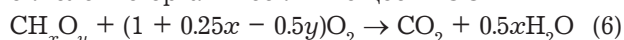
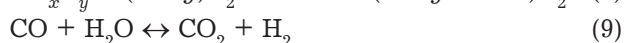


Рис. 4. Временные зависимости температуры термопар (T_1 – T_3) и мощности омических нагревателей (H_1 – H_3) при окислении осадка сточных вод в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида. Время $t = 0$ мин соответствует началу подачи водяного пара в реактор; угловая стрелка показывает начало подачи O_2 в реактор; вертикальными пунктирными линиями обозначено время замены пробоотборников.

ником CO_2 в этих условиях было не только окисление органических веществ ОСВ



но и реакции декарбоксилирования, парового риформинга и конверсии водяного газа



На это, в частности, указывает высокое давление реакционной смеси до начала подачи

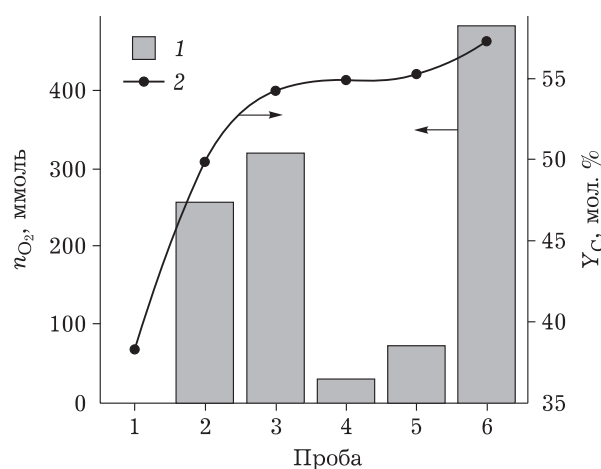


Рис. 5. Зависимости количества кислорода (1) в пробах 1–6 и степени выгорания углерода (2) при окислении осадка сточных вод в потоке H_2O/O_2 флюида.

воды (3.9 МПа) и большое количество H_2 и CO в пробе 1 (табл. 4). При отборе проб 2 и 3 прирост величины Y_C уменьшался, а количество непрореагировавшего O_2 увеличивалось из-за уменьшения массы горючих веществ. Минимальный прирост величин Y_C и минимальное количество O_2 зарегистрированы в пробах 4 и 5, что вызвано заполнением реактора водой (см. величины изменения давления в табл. 3) и, соответственно, малым стоком растворенных в СКВ продуктов

окисления в пробоотборники. Несмотря на отсутствие регистрируемого тепловыделения при отборе пробы 6 (см. рис. 4), окисление органических компонентов ОСВ продолжалось вплоть до сброса реакционной смеси из реактора при 733 К. Это привело к увеличению степени выгорания углерода до $Y_C = 57.3\%$ (см. рис. 5). Отметим, что скорость выгорания углерода в условиях настоящей работы определялась, прежде всего, расходом кислорода, подаваемого в реактор. При этом часть органических веществ выносилась из слоя ОСВ потоком водяного пара в виде жидких и летучих продуктов.

Наибольший выход жидких и летучих горючих продуктов и наибольшее атомное отношение H/C в них зарегистрированы в пробе 1 (см. табл. 3). В последующих пробах выход этих продуктов непрерывно снижался ввиду выгорания органических веществ. Согласно данным ИК-спектроскопии (см. рис. 2), в состав жидких продуктов входят ароматические (3040, 1600, 815 и 750 cm^{-1}) и алифатические (2970–2800, 1460 и 1380 cm^{-1}) структурные фрагменты, $C-O$ (1270 cm^{-1}) и $C=O$ (1700 cm^{-1}) функциональные группы. По сравнению с исходным ОСВ в продуктах снижается содержание связанных водородной связью OH -групп (широкая полоса в интервале 3600–3150 cm^{-1}) и амидных групп

ТАБЛИЦА 4

Состав и количество летучих продуктов, полученных при окислении осадка сточных вод в потоке H_2O/O_2 флюида

Продукты	Количество продуктов в пробоотборнике, ммоль					
	1	2	3	4	5	6
H_2	82.27	0	0	0	0	0
N_2	13.10	5.765	2.069	0.887	1.506	2.574
NH_3	3.722	0.286	0.085	0.052	0.031	0.406
CO_2	1110.8	334.0	129.8	17.99	9.32	60.35
CO	77.44	17.33	7.531	0.995	0.923	12.40
CH_4	28.38	1.793	0.074	0.242	0	0
Алканы C_2-C_6	16.77	0.261	0.054	0.021	0	0
Алкены C_2-C_8	13.51	0.042	0	0	0	0
Ароматические углеводороды C_6-C_9	6.116	0.425	0.059	0.027	0	0
Карбоновые кислоты C_2-C_4	7.103	0.120	0.011	0.001	0	0
Фураны C_2-C_4	0.288	0.002	0	0	0	0
Фенолы C_6-C_7	0.448	0.004	0.001	0.004	0	0
Алифатические амины C_3-C_7	0.086	0.004	0.001	0	0	0
Пиридины и пирролы C_5-C_7	1.099	0	0	0	0	0
N,O-содержащие C_2-C_6	2.287	0.048	0.030	0.015	0	0
Алкилтиолы и алкилсульфиды C_1-C_4	0.621	0.034	0.006	0	0	0
Тиофены C_4-C_6	0.175	0.043	0.018	0.002	0	0

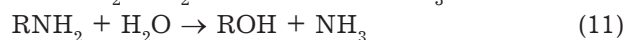
ТАБЛИЦА 5

Содержание ионов в воде, собранной в пробоотборниках

Проба	$V_w, \text{см}^3$	Содержание ионов, мг/дм ³									
		NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_2^-	NO_3^-	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}
1	202	16443	302	69.1	42.0	20.4	2.78	17.9	16.3	7.49	103
2	143	4638	54.5	6.96	4.52	0.91	1.13	5.84	65.1	4.30	204
3	149	1027	4.84	2.16	2.38	0.34	0.17	3.50	40.2	0.74	26.4
4	127	341	2.75	2.45	3.55	0.25	0.16	2.27	40.3	0.55	19.0
5	175	151	5.55	5.92	1.72	0.13	0	2.28	55.4	0.34	88.1
6	230	65	0.70	0.76	1.03	0.08	0.08	1.01	29.2	0.70	14.8

(1645 см^{-1}), но увеличивается содержание карбонильных групп (1700 см^{-1}). При увеличении температуры и времени окисления качественный состав соединений, содержащихся в жидких продуктах проб 1–6, слабо изменяется. Уменьшение атомного отношения Н/С в продуктах проб 2 и 3 (элементный состав продуктов проб 4–6 не определяли из-за их малого количества) по сравнению с пробой 1 и увеличение относительной интенсивности полос при 3040 и 1600 см^{-1} в продуктах пробы 6 указывают на незначительное повышение в них доли ароматических соединений.

Как видно в табл. 4, в составе летучих продуктов пробы 1 наряду с H_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 и СО идентифицированы предельные, непредельные и ароматические углеводороды, О-, N- и S-содержащие органические вещества. В отличие от газификации этого образца ОСВ в СКВ при $T \leq 1023 \text{ К}$ и $P = 30 \text{ МПа}$ [32], сероводород в продуктах, полученных в настоящей работе, не обнаружен. Это объясняется как низкой скоростью гидролиза алкилтиолов и алкилсульфидов в субкритической воде [33], так и окислением образующегося H_2S [34]. Наличие N_2 во всех пробах вызвано, по-видимому, окислением N-содержащих органических соединений и аммиака [8, 35], включая каталитические процессы. Согласно [30, 31], источником NH_3 служат реакции гидролиза амидов и аминов



активно протекающие в субкритической области температуры. В пробах 5 и 6, полученных при 673–733 К, обнаружены только неорганические вещества – CO_2 , СО, N_2 и NH_3 . Наличие NH_3 в этих пробах согласуется с заключением авторов [17] о том, что аммиак является наиболее устойчивым к окислению интермедиатом.

Присутствие аммиака в летучих продуктах согласуется с результатами измерения содер-

жания ионов аммония в водной фазе. Как видно в табл. 5, наибольшее содержание ионов NH_4^+ зарегистрировано в пробе 1. Увеличение температуры и времени окисления приводит к снижению содержания этих ионов. Из материального баланса следует, что в составе ионов аммония, летучих и жидких продуктов содержится соответственно 74.6, 16.4 и 8.6 % атомов азота от его количества в исходном ОСВ; в состав ионов NO_2^- и NO_3^- входит около 0.04 % атомов азота. Отметим, что в отличие от азота элементы, идентифицированные в минеральных компонентах ОСВ, сконцентрированы (от 86 до 94 %) в зольном остатке (см. табл. 2). Выход зольного остатка оказался меньше 100 % ($Y_R = 96.6 \%$), что обусловлено выносом части минеральных компонентов потоком воды.

Динамика изменения содержания ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- и F^- в пробах воды аналогична таковой для ионов NH_4^+ (см. табл. 5) и объясняется, прежде всего, уменьшением растворимости солей в воде по мере увеличения температуры, особенно при $T > 647 \text{ К}$ [14, 15]. Тенденции разнонаправленного изменения содержания ионов SO_4^{2-} в водной фазе позволяют предположить, что часть этих ионов образовалась в результате окисления S-содержащих органических соединений и/или H_2S . Несмотря на высокое содержание фосфора в исходном ОСВ (см. табл. 2), фосфат-ионы в пробах воды не обнаружены, вероятно, из-за образования малорастворимых фосфатов кальция, алюминия и железа.

Как отмечено выше, в CO_2 перешло 57.3 % углерода, содержащегося в ОСВ. Из данных, приведенных в табл. 3, легко рассчитать, что в летучих горючих и жидких продуктах оказалось 12.0 и 16.1 % углерода соответственно. Оставшаяся часть углерода (14.6 %) входила, по-видимому, в состав низкокипящих веществ, потерянных при отгонке этилацетата и сушке

до постоянной массы, карбонатов и водорастворимых низших карбоновых кислот (см. табл. 4). Органический углерод в зольном остатке не обнаружен. Из сравнения результатов окисления ОСВ в потоке воздуха (см. рис. 3) и водокислородного флюида (см. рис. 4 и 5) следует, что наличие воды в реакционной системе способствует увеличению скорости удаления органических веществ из ОСВ. Очевидно, что это является следствием не только их окисления и выноса потоком воды, но и подавления реакций рекомбинации радикальных фрагментов [30, 36], приводящих к образованию науглероженного остатка, для полного окисления которого требуется более высокая температура.

С практической точки зрения важно отметить, что высокое содержание нерастворимых минеральных компонентов в ОСВ может стать препятствием для его стабильной подачи в реакционную систему. С подобной проблемой столкнулись авторы [37] при отработке режимов утилизации нефтяного шлама в СКВ/ O_2 флюиде (793–853 К, 23–25 МПа, OR = 1.1–1.3). Исходя из результатов испытаний и теоретических расчетов температурных зависимостей критической скорости потока и минимального диаметра трубопроводов, сделан вывод о необходимости предварительного измельчения твердых частиц перед подачей шлама в реакционную систему [37]. Другим решением проблемы может стать двухстадийная реализация процесса, в котором на I стадии происходит извлечение органического вещества из слоя ОСВ потоком СКВ/ O_2 флюида ($647 < T \leq 673$ К, OR ≤ 0.5), а на II стадии – дожигание органических веществ в котле-реакторе ($T = 823$ К, OR = 1.5) с добавлением метана в качестве дополнительного топлива [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследованы динамика тепловыделения и состав продуктов окисления ОСВ в потоке H_2O/O_2 флюида при равномерном увеличении температуры. Показано, что наряду с интенсивным окислением ОСВ в интервале температур 540–602 К происходит вынос органических и минеральных компонентов потоком водяного пара. Скорость выгорания органического вещества в этих условиях определяется, прежде всего, расходом кислорода, подаваемого в реактор. Увеличению скорости окисления органического вещества ОСВ может способство-

вать наличие в нем соединений переходных металлов, проявляющих каталитические свойства. Установлено, что основная масса азота в виде ионов аммония переходит в водную фазу. Основные минеральные компоненты из-за их малой растворимости концентрируются в зольном остатке.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20003, <https://rscf.ru/project/22-19-20003/> при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области № р-10.

Авторы выражают благодарность В. Е. Толстокову и В. А. Кузнецову за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Интерфакс. “Росводоканал” внедряет в регионах технологии утилизации осадков сточных вод. 24 декабря 2021 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.interfax.ru/presscenter/812437> (дата обращения 11.05.2022).
- 2 Валиев В. С., Иванов Д. В., Шагидуллин Р. Р. Способы утилизации осадков городских сточных вод (обзор) // Росс. журн. прикладной экологии. 2020. № 4. С. 52–63.
- 3 Teoh S. K., Li L. Y. Feasibility of alternative sewage sludge treatment methods from a lifecycle assessment (LCA) perspective // J. Cleaner Production. 2020. Vol. 247. Art. 119495.
- 4 Mosko J., Pohorely M., Cajthaml T., Jeremias M., Robles-Aguilar A. A., Skoblia S., Beno Z., Linhartova L., Michalikova K., Meers E. Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge // Chemosphere. 2021. Vol. 265. Art. 129082.
- 5 Liang Y., Xu D., Feng P., Hao B., Guo Y., Wang S. Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control // J. Cleaner Production. 2021. Vol. 295. Art. 126456.
- 6 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.
- 7 Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review // Water Res. 2016. Vol. 89. P. 118–131.
- 8 Yang B., Cheng Z., Yuan T., Gao X., Tan Y., Ma Y., Shen Z. Temperature sensitivity of nitrogen-containing compounds decomposition during supercritical water oxidation (SCWO) // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. Vol. 93. P. 31–41.
- 9 Muthukumaran P., Gupta R. B. Sodium-carbonate-assisted supercritical water oxidation of chlorinated waste // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4555–4563.
- 10 Fedyaeva O. N., Morozov S. V., Vostrikov A. A. Supercritical water oxidation of chlorinated waste from pulp and paper mill // Chemosphere. 2021. Vol. 283. Art. 131239.
- 11 Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C. Destruction of chemical agent simulants in a supercritical water oxidation bench-scale reactor // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 147. P. 8–14.
- 12 Fedyaeva O. N., Shishkin A. V., Vostrikov A. A. Effect of the fuel equivalence ratio on the mechanisms of thiophene oxidation in water vapor at increased density of the reagents // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 13134–13143.

- 13 Bowen Y., Zhiwen C., Zhemin S. Decomposition of 14 organophosphate flame retardance during supercritical water oxidation // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. Vol. 95. P. 40–47.
- 14 Hodes M., Marrone P. A., Hong G. T., Smith K. A., Tester J. W. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation – Part A: Fundamentals and research // *J. Supercrit. Fluids*. 2004. Vol. 29. P. 265–268.
- 15 Voisin T., Erriguibele A., Ballengien D., Mateous D., Kunegel A., Cansell F., Aymonier C. Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. Vol. 120. P. 18–31.
- 16 Xu D., Wang S., Tang X., Gong Y., Guo Y., Zhang J., Wang Y., Ma H., Zhou L. Influence of oxidation coefficient on product properties in sewage sludge treatment by supercritical water // *Int J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. P. 1850–1858.
- 17 Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L. Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation // *Biores. Technol.* 2015. Vol. 176. P. 218–224.
- 18 Lin G., Xu D., Ma Z., Wang S., Guo Y. Effect of oxidation coefficient on products of sewage sludge treatment in supercritical water // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 107. P. 357–362.
- 19 Zhang D., Clauwaert P., Luther A., Barreiro D. L., Prins W., Brilman D. W. F., Ronsse F. Sub- and supercritical water oxidation of anaerobic fermentation sludge for carbon and nitrogen recovery in a regenerative life support system // *Waste Manag.* 2018. Vol. 77. P. 268–275.
- 20 Li J., Wang S., Jiang Z., Xu T., Wang D. Enhancement of supercritical water oxidation for municipal sludge degradation // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 219. Art. 012022.
- 21 Yan Z., Ormeci B., Han Y., Zhang J. Supercritical water oxidation for treatment of wastewater sludge and recalcitrant organic contaminants // *Environ. Technol. Innovation*. 2020. Vol. 18. Art. 100728.
- 22 Xu D. H., Wang S. Z., Gong Y. M., Guo Y., Tang X. Y., Ma H. H. A novel concept reactor design for preventing salt deposition in supercritical water // *Chem. Eng. Res. Design*. 2010. Vol. 88. P. 1515–1522.
- 23 Chen Z., Chen H., Liu X., He C., Yue D., Xu Y. An inclined plug-flow reactor design for supercritical water oxidation // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 343. P. 351–361.
- 24 Федорова Н. И., Михайлова Е. С., Исмаилов З. Р. Зависимость теплоты сгорания углей от их химического состава // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 135–138.
- 25 Lemmon E. W., McLinden M. O., Freid D. G., Linstrom P. J., Mallard W. G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. No. 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2021 [Electronic resource]. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed 15.05.2022).
- 26 Федяева О. Н., Востриков А. А., Шишкин А. В., Сокол М. Я., Борисова Л. С., Каширцев В. А. Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2011. Т. 6, № 4. С. 60–76.
- 27 ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gosthelp.ru/text/GN217204106Predelnodopust.html> (дата обращения: 15.05.2022).
- 28 Magdziarz A., Werle S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS // *Waste Manag.* 2014. Vol. 34. P. 174–179.
- 29 Hernandez A. B., Okonta F., Freeman N. Thermal decomposition of sewage sludge under N₂, CO₂ and air: Gas characterization and kinetic analysis // *J. Environ. Manag.* 2017. Vol. 196. P. 560–568.
- 30 Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2725–2750.
- 31 Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation // *Water Res.* 2021. Vol. 190. Art. 116634.
- 32 Востриков А. А., Федяева О. Н., Шишкин А. В., Дубов Д. Ю., Сокол М. Я. Конверсия осадка муниципальных стоков в воде при сверхкритических параметрах // *Химия твердого топлива*. 2008. № 6. С. 70–80.
- 33 Katritzky A. R., Lapucha A. R., Luxem F. J., Greenhill J. V., Siskin M. Aqueous high-temperature chemistry of carbon and heterocycles. 14. Mercaptans and sulfonic acids // *Energy Fuels*. 1990. Vol. 4. P. 572–577.
- 34 Vostrikov A. A., Fedyaeva O. N., Shishkin A. V., Sokol M. Ya. Oxidation of hydrogen sulfide and corrosion of stainless steel in gas mixtures containing H₂S, O₂, H₂O, and CO₂ // *J. Eng. Thermophys.* 2017. Vol. 26, No. 3. P. 314–324.
- 35 Abdpour S., Santos R. M. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation gasification processes: Insight into catalyst development // *Process Saf. Environ. Prot.* 2021. Vol. 149. P. 169–184.
- 36 Федяева О. Н., Востриков А. А., Антипенко В. Р., Шишкин А. В., Колобов В. И., Сокол М. Я. Роль сверхкритической воды и пирита в превращениях пропилена // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2011. Т. 11, № 3. С. 17–33.
- 37 Li Y., Wang S., Xu T., Li J., Zhang Y., Xu T., Yang J. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment // *Process Saf. Environ. Prot.* 2021. Vol. 149. P. 385–398.
- 38 Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A. Enhancement of phenol oxidation in supercritical water-oxygen fluid with addition of methane // *J. Eng. Thermophys.* 2022. Vol. 31, No. 1. P. 11–18.