

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО СТОКА ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Ф.М. Гумеров — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

З.И. Зарипов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9524-4272. Эл. почта: zufar_zaripov@mail.ru

С.В. Мазанов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-1718-5262. Эл. почта: serg989@yandex.ru (для переписки)

Р.Р. Накипов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-2078-039. Эл. почта: bnakip88@yandex.ru

И.Ш. Хабриев — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-0327-0343. Эл. почта: termi0@yandex.ru

Т.Р. Ахметзянов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-2347-5389. Эл. почта: ahmetzyanov1992@bk.ru

В.Ф. Хайрутдинов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия; ИВЦ «Инжехим», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-8137-6450. Эл. почта: kvener@yandex.ru

А.У. Аетов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9371-332X. Эл. почта: aetovalmaz@mail.ru

Р.А. Усманов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0001-7007-0328. Эл. почта: usmanoff@gmail.com

©2022 г. Поступила в редакцию 04.07.2022 г. Прошла рецензирование 24.11.2022 г. Принята к публикации 24.11.2022 г.

Представлен анализ фазового поведения бинарных систем, включающих органические компоненты (фенол и ацетон) и потенциальные экстрагенты (диоксид углерода и пропан-бутановая смесь), которые предполагаются использовать в сверхкритическом состоянии для очистки промышленного водного стока ПАО «Казаньоргсинтез». Проведено исследование фазового поведения термодинамической системы «CO₂—ацетон» в околоскритической области состояния (313 К) с использованием оптической ячейки высокого давления. Зафиксированы различные фазовые состояния, включая области критической опалесценции и безграничного смешивания для этой бинарной системы. Приведены результаты использования метода сверхкритической флюидной экстракции для очистки модельного водного раствора фенола и ацетона с концентрацией, соответствующей промышленному стоку.

Ключевые слова: водный сток, фенол, ацетон, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, пропан-бутановая смесь, фазовое поведение, система «CO₂—ацетон».

ВВЕДЕНИЕ

Эффективная очистка промышленных водных стоков самого различного происхождения — важнейшая задача как для защиты окружающей среды, так и с точки зрения выделения и эффективного использования ценных соединений, являющихся целевыми продуктами различных производств.

Предмет рассмотрения настоящей работы — проблема утилизации промышленного водного стока фенольного производства ПАО «Казаньоргсинтез», содержащего 5,9 мас. % фенола, 3,5 мас. % ацетона и 15 мас. % различных солей. На протяжении длительного времени этот отход производства в количестве до 3000 т/год подвергается утилизации методом термического обезвреживания с потерей соответствующих ценных для химической промышленности компонентов и нанесением заметного ущерба окружающей среде и ее обитателям.

В работах [1, 2] в рамках поиска эффективных путей решения проблемы утилизации молибденсодержащего промышленного водного стока процесса совместного получения стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом, ПАО «Нижнекамскнефтехим» сформулированы и обсуждены предпосылки к повышенной эффективности экстракционного процесса, реализуемого в сверхкритических (СК) условиях. Там же [2] приведено и экспериментальное подтверждение обсужденных предпосылок. Сформулированный принцип повышения эффективности предполагает реализацию процесса СК-флюидной экстракции (СКФЭ) в условиях, в которых извлекаемый компонент и экстрагент безгранично смешиваются. Это имеет место в СК-области состояния за пределами бинадали для систем «целевой компонент—экстрагент» I—II типов фазового поведения [3—6]. При этом основным подходом к достижению нужного типа фазового поведения является использование экстрагента, обладающего соответствующими физико-химическими свойствами. Изложенное представление о принципе повышения эффективности процесса СКФЭ используется в данной работе при разработке подхода к утилизации водного стока ПАО «Казаньоргсинтез».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Неполярный диоксид углерода является экстрагентом, наиболее широко используемым в СК-состоянии. Для того, чтобы определить возможность предложенной в [2] методологии для извлечения с его помощью полярных фенола и ацетона (дипольные моменты молекул — 1,6 и 2,84 Д, соответственно) из водной среды методом СКФЭ, следует проанализировать фазовое поведение бинарных систем «CO₂—фенол» и «CO₂—ацетон».

По результатам работ [7, 8] можно сделать однозначный вывод о том, что бинарная система «CO₂—фенол» характеризуется ограниченной смешиваемостью компонентов (имеет место V тип фазового поведения), что указывает на невозможность обеспечения предельной эффективности процесса СКФЭ.

Согласно данным работ [9—11], для системы «CO₂—ацетон» характерен I—II тип фазового поведения. По данным работы [10] в диапазоне 298—313 К вершины бинадалей для соответствующих температур определяют значения критического давления в интервале ~6,0—8,5 МПа. Эти значения являются ориентировочными, поскольку в областях вблизи вершин бинадалей насыщенность экспериментальными точками существенно более низкая и

для определения условий, при которых будет наблюдаться неограниченная смешиваемость компонентов, требуются дополнительные исследования. Тем не менее, в этом случае уже имеет место предпочтительный тип фазового поведения. Дальнейшее повышение эффективности процесса СКФЭ может достигаться посредством подбора оптимального экстрагента, но при условии сохранения I—II типа фазового поведения.

В работе [2] замена CO_2 на пропан-бутановую смесь в системе с фенолом привела к смене типа фазового поведения с V на I—II и к повышению эффективности извлечения фенола из его водного раствора в 7,8 раза. Эффективность процесса СКФЭ с использованием пропан-бутановой смеси в качестве экстрагента подтверждают и иные работы, включая [12—17].

В работе [18] установлено, что система «пропан—ацетон» также проявляет I—II тип фазового поведения; при 375,4 К значения $P_{\text{кр}}$ находятся в технологически приемлемом диапазоне 4,3—5,0 МПа.

Таким образом, основные компоненты промышленного стока ПАО «Казаньоргсинтез» — фенол и ацетон в присутствии пропанового или пропан-бутанового экстрагентов формируют с ними бинарные системы I—II типа фазового поведения, которые являются предпочтительными при осуществлении процесса СКФЭ.

Риски, связанные с более высокими температурами при использовании, к примеру, пропан-бутанового (0,609/0,391) при критических параметрах $T_{\text{кр}} = 394,25$ К, $P_{\text{кр}} = 4,3$ МПа или чистого пропанового экстрагентов ($T_{\text{кр}} = 369,95$ К, $T_{\text{кр}} = 4,26$ МПа), снижаются с возможностью проведения процесса СКФЭ при более низком (примерно вдвое) давлении, чем при использовании СК— CO_2 . Перспективным также является поиск иного экстрагента, обеспечивающего проведение процесса СКФЭ при более низкой температуре при сохранении фазового поведения I—II типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использованы:

- диоксид углерода (ГОСТ 8050-85) с содержанием основного вещества не менее 99,0 %;
- смесь газов с массовым соотношением пропан:бутан = 45,8:54,2 и критическими параметрами 394,25 К и 4,3 МПа;
- фенол марки ч.д.а. производства «Реахим» с содержанием основного вещества не менее 99,6 %;
- ацетон марки ч.д.ч. с содержанием основного вещества не менее 99,85 %;
- вода дистиллированная.

Принципиальные схемы экспериментальных установок, предназначенных для исследования фазового равновесия жидкость—пар системы « CO_2 —ацетон» с использованием оптических ячеек высокого давления, приведены на рис. 1 и 2. Использование двух установок обусловлено их различной комплектацией, возможностями и отличиями решаемых с их использованием задач. В частности, с использованием установки № 2 для системы « CO_2 —ацетон» определялись термодинамические характеристики области неограниченного смешивания в СК-условиях.

Экспериментальная установка №1 (рис. 1) состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования

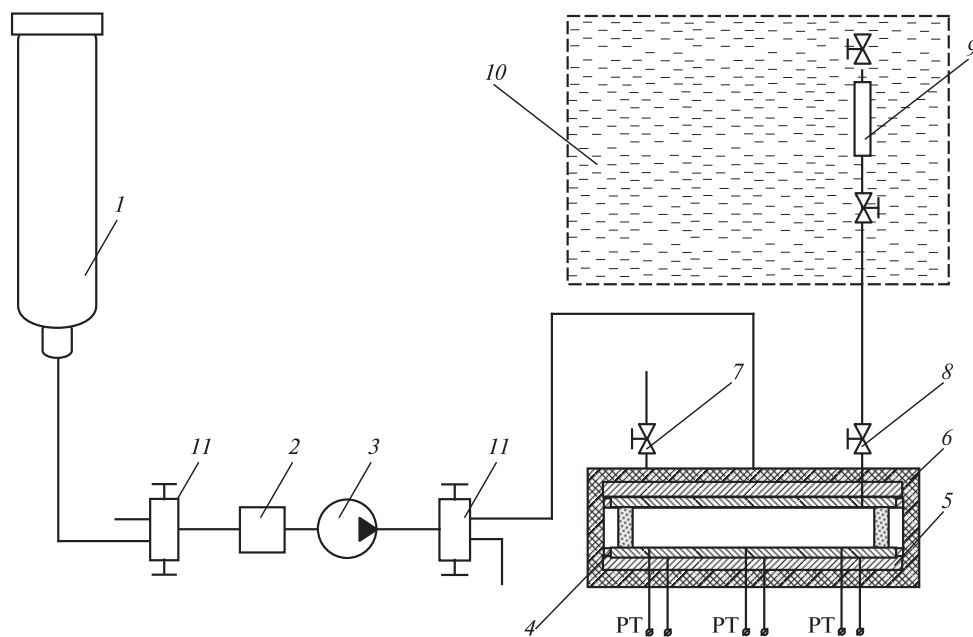


Рис. 1. Схема экспериментальной установки № 1 для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления:

1 — баллон; 2 — фильтр-осушитель; 3 — насос; 4 — оптическая ячейка высокого давления; 5 — медная рубашка; 6 — термоизоляция; 7, 8 — вентили для отбора верхней (газовой) и нижней (жидкой) фаз, соответственно (для случая вертикального расположения оптической ячейки в момент отбора проб и присутствия пробоотборника на линии подачи образца анализируемой в данный момент фазы); 9 — пробоотборник; 10 — термостатирующая ванна; 11 — вентили

температуры, системы вакуумирования сосуда равновесия, узла качания и аналитической части.

Для проведения статического эксперимента оптическая ячейка (объем — 117 см^3 , рабочее давление — до 50 МПа, температура — до 450,15 К) заполняется на одну треть исследуемым веществом. Перед проведением эксперимента с использованием вакуумного насоса DIVAC 0.8 LT (АО «Вакууммаш») систему вакуумируют до температуры начала кипения ацетона (26,7 кПа, температура 295–296 К; потеря при откачке части ацетона в виде паров не является значимой и поэтому не учитывалась). После этого ячейку нагревают до заданной температуры и в нее с помощью насоса высокого давления подают пропан-бутановую смесь до достижения требуемого давления. Для ускорения установления равновесия осуществляют интенсивное перемешивание содержимого оптической ячейки. Установление равновесия в системе фиксируют по достижению неизменной величины давления.

При анализе отобранных проб жидкой и паровой фаз из оптической ячейки используют пробоотборник с объемом $4,1 \text{ см}^3$, что составляет 3,5 % от объема ячейки. Перед отбором пробы пробоотборник (9) взвешивают на электронных весах «Vibra» (погрешность 0,001 г). Отбор осуществляют путем соединения пробоотборника и оптической ячейки через шаровой полуоборотный вентиль. Затем пробоотборник с отобранной пробой взвешивают повторно.

После отбора проб из любой фазы (жидкости или газа) при заданных условиях эксперимента (давление и температура) концентрации веществ в

системе и давление изменяются и происходит нарушение равновесия. Следовательно, следующий отбор проб из другой фазы при тех же термодинамических условиях (при тех же давлении и температуре) становится невозможным. По этой причине следующий отбор пробы проводится лишь после перемешивания образца и достижения нового равновесного состояния при других давлении и температуре.

Отделение отобранной пробы из системы происходит путем охлаждения пробоотборника до 273 К и медленного стравливания пропан-бутанового экстрагента. Во избежание уноса растворенного вещества во время стравливания пропан-бутановой смеси на выходе пробоотборника устанавливается уловитель. После стравливания по разнице масс определяется содержание компонентов в пробе. Охлаждение до температур ниже 273 К вызывает некоторую конденсацию воды из воздуха на стенках пробоотборника, что вносит дополнительную ошибку в результаты измерения концентрации растворенного вещества. По этой причине охлаждение пробоотборника до температур ниже 273 К не осуществляют. Более подробное описание экспериментальной установки и методики приведено в работе [19].

Принципиальная схема установки № 2, использованной для исследования фазового состояния бинарной системы «CO₂—ацетон» в околокритической области состояния, приведена на рис. 2. Предварительно промытую ячейку (1) объемом 30 см³ вакуумируют с целью удаления паров растворителя и

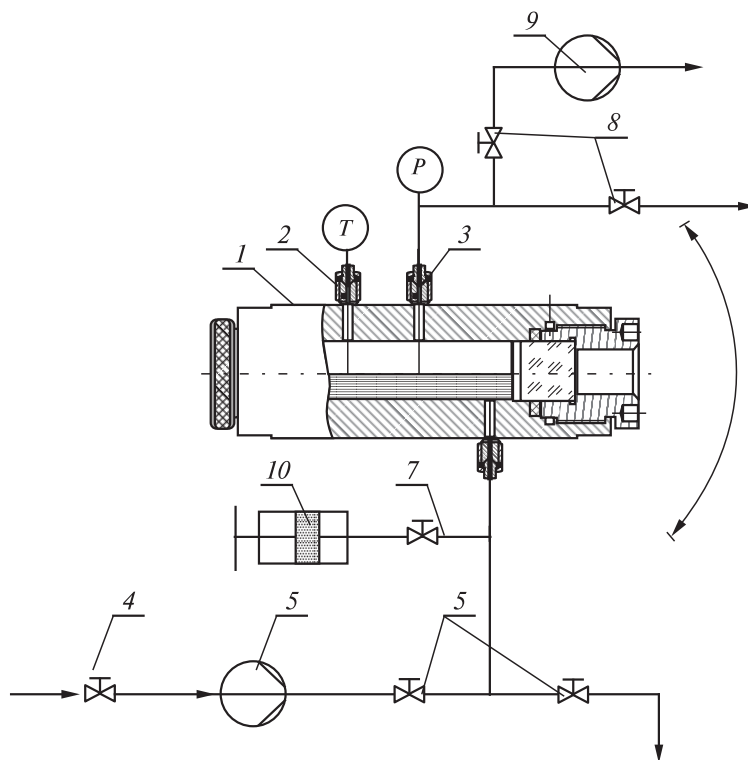


Рис. 2. Схема экспериментальной установки № 2 для исследования фазового состояния бинарной системы «CO₂—ацетон» в околокритической области:

1 — оптическая ячейка; 2 — датчик температуры (термопара); 3 — датчик давления; 4 — вентиль подачи газа; 5 — насос высокого давления; 6, 7, 8 — вентили; 9 — вакуумный насос; 10 — поршневой пресс

атмосферного воздуха. Затем производят разогрев ячейки до заданной температуры с использованием системы термостатирования, состоящей из электронагревателя, датчика и регулятора температуры TRM202. Для минимизации тепловых потерь внешнюю поверхность ячейки покрывают слоем теплоизоляции. После выхода на заданный температурный режим производят заполнение ячейки жидким компонентом (ацетон) с использованием шприцевого насоса. После установления теплового равновесия, с помощью насоса (5) подают легколетучий компонент (CO_2). Подачу газа сопровождают интенсивным перемешиванием содержимого ячейки путем ее вращения на $\pm 45^\circ$ вокруг своей оси. После достижения равновесия при заданном давлении систему выдерживают в течение 30 мин. Факт достижения состояния равновесия в бинарной системе устанавливается одним или двумя контрольными опытами с помощью отбора проб на анализ или по отсутствию изменения давления в оптической ячейке. После достижения равновесного состояния в оптической ячейке перемешивание образца прекращают. Процесс достижения фазового равновесия контролируют системой видеонаблюдения, включающей внешнюю веб-камеру и монитор ПК. Программа записи данных с экрана запускает одновременную запись показаний температуры и давления в оптической ячейке высокого давления.

Принципиальная схема установки для проведения процесса СКФЭ как диоксидом углерода в качестве экстрагента, так и пропан-бутановой смесью приведена на рис. 3. Она включает в себя систему создания и поддержания давления, а также систему регулирования и поддержания температуры. Система создания давления состоит из баллона с экстрагентом (1), холодильного агрегата Neslab RTE 7 (производство Thermo Electronic Corporation) (2), охлаждающего рабочие камеры насоса, плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3) для подачи экстрагента и клапана-регулятора давления (8) BP66-1A11CJ0151 (производство Go-Reg).

В начальный момент времени экстрагент, находящийся в рабочей камере насоса, охлаждается до -5°C , конденсируется с помощью холодильного агрегата до жидкого состояния и затем выталкивается плунжером насоса в систему.

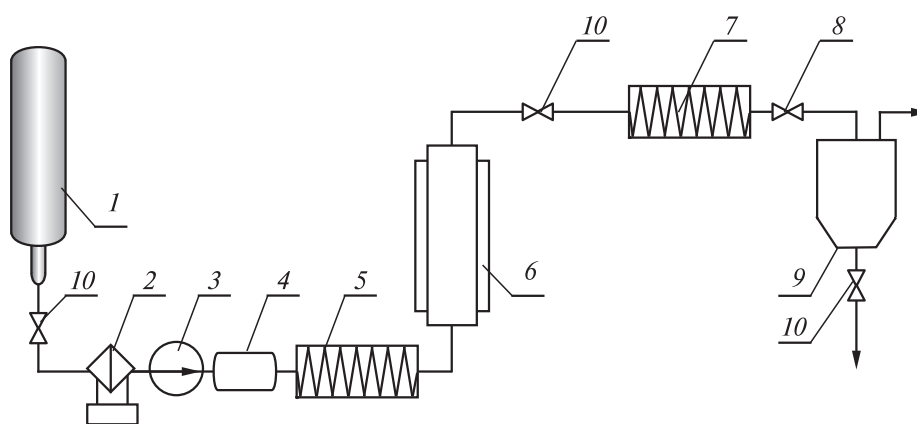


Рис. 3. Принципиальная схема экстракционной установки:

1 — баллон с экстрагентом; 2 — холодильный агрегат; 3 — насос; 4 — ресивер; 5 — теплообменник; 6 — экстрактор; 7 — теплообменник; 8 — клапан-регулятор; 9 — обогреваемый сепаратор; 10 — вентиль

Благодаря тому, что в насосе установлены две камеры, плунжеры которых работают в противофазе, и наличию ресивера (4), установленного перед входом в систему, достигается равномерная подача экстрагента. После ресивера диоксид углерода или пропан-бутановая смесь по трубкам через теплообменник (5) поступает в экстрактор (6), куда предварительно заливается соответствующий водный раствор экстрагента. Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 1 л. Выводимый из экстрактора (верхняя часть) раствор экстракта в соответствующем экстрагенте подается в сепаратор (9), где производится выделение целевого продукта. В случае процесса СКФЭ выделение экстракта происходит благодаря декомпрессии, резко снижающей растворяющую способность экстрагента. Необходимые температурные режимы в экстракторе и сепараторе поддерживаются с помощью электронагревательных рубашек с возможностями ступенчатого регулирования.

Температура, давление и расход поступающего в экстрактор экстрагента составляют:

- экстрагент № 1 (CO₂): 323 К, 20 МПа, 1 г/мин;
- экстрагент № 2 (пропан-бутан): 415 К, 7,1 МПа, 1 г/мин.

Содержание фенола и ацетона в модельном водном стоке определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе серии Flexar (PerkinElmer). Условия проведения анализа: колонка C18 Bio 150 мм × 4,6 мм × 5 мкм; детектор — диодно-матричный, длина волны 254 нм. Режим насоса — градиентный: 0 мин — 100 % элюента А, 5 мин — 100 % элюента А, 15 мин — 100 % элюента В, 25 мин — 100 % элюента А. Элюент А: вода, ацетонитрил, уксусная кислота (75, 24, 1 об. %, соответственно); элюент В: вода, ацетонитрил (25, 75 об. %). Расход обоих элюентов — 0,2 мл/мин.

Для определения параметра химического потребления кислорода (ХПК) по ГОСТ Р 52708-2007 [20], используют фотометрический анализатор с термо-реактором «Эксперт-003-ХПК». Водородный показатель рН измеряют с использованием рН-метра с выдвижным электродом WaterLiner WPH-12; усредненные проводят по пяти параллельным измерениям при постоянной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты визуального наблюдения фазового состояния бинарной системы «СО₂—ацетон» при 313,15 К представлены на рис. 4а–в (см. цв. вкладку). В докритической области (рис. 4а) существует четкая граница раздела фаз «пар—жидкость». Наличие сверхкритической области подтверждается отсутствием границы раздела фаз (рис. 4б) и появлением критической опалесценции (рис. 4в). С ее возникновением связано наличие красного пятна на рис. 4в: критическая опалесценция вызвала затемнение, а оно дало «отсвет» от камеры.

На рис. 5 приведены результаты исследования фазового равновесия системы «СО₂ — ацетон» при 313,15 К с использованием экспериментальной установки № 1 и экспериментальные точки, отвечающие отсутствию границы раздела фаз и состоянию безграничного смешивания компонентов бинарной системы в СКФ-области состояния (установка № 2). На рис. 5 также показаны данные, полученные в работах [21, 22], в которых ранее подробно рассмотрено фазовое поведение системы «СК-СО₂—фенол» в различных диапазонах параметров состояния. Сравнение вновь полученных данных и данных из литературы показывает их хорошее совпадение.

Вкладка к статье Ф.М. Гумерова, З.И. Зарипова, С.В. Мазанова, Р.Р. Накипова, И.Ш. Хабриева, Т.Р. Ахметзянова, В.Ф. Хайрутдинова, А.У. Аетова, Р.А. Усманова «Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО «Казаньоргсинтез» методом сверхкритической флюидной экстракции»

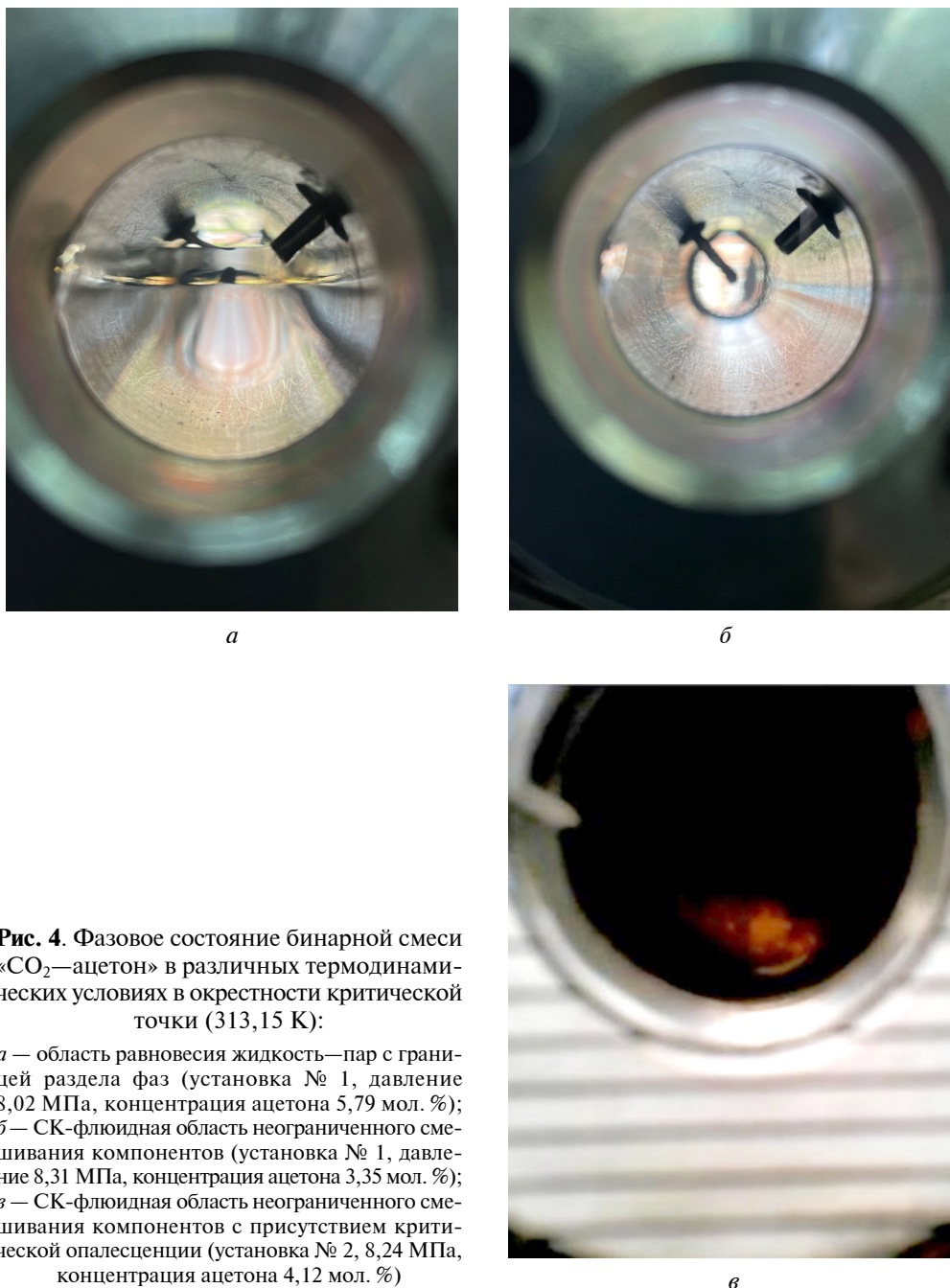


Рис. 4. Фазовое состояние бинарной смеси «CO₂—ацетон» в различных термодинамических условиях в окрестности критической точки (313,15 К):

а — область равновесия жидкость—пар с границей раздела фаз (установка № 1, давление 8,02 МПа, концентрация ацетона 5,79 мол. %);
б — СК-флюидная область неограниченного смешивания компонентов (установка № 1, давление 8,31 МПа, концентрация ацетона 3,35 мол. %);
в — СК-флюидная область неограниченного смешивания компонентов с присутствием критической опалесценции (установка № 2, 8,24 МПа, концентрация ацетона 4,12 мол. %)

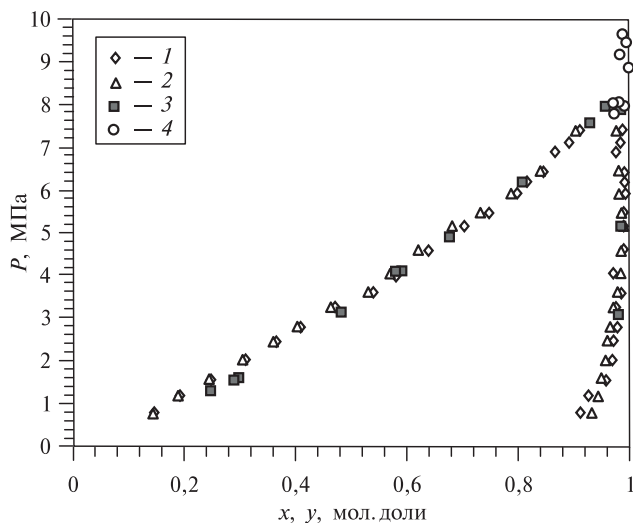


Рис. 5. Фазовое равновесие жидкость–пар бинарной системы «СО₂—ацетон» при 313,15 К по данным некоторых исследований:

1 — [21]; 2 — [22]; 3 — данная работа (установка № 1); 4 — данная работа (установка № 2); x и y — концентрации легколетучей компоненты (СО₂) бинарной системы в жидкой (левая ветвь) и паровой (правая ветвь) фазах

Результаты СКФЭ фенола и ацетона диоксидом углерода и пропан-бутановой смесью из модельного водного раствора с концентрациями, соответствующими промышленному водному стоку ПАО «Казаньоргсинтез», представлены в таблице. Как показывают приведенные данные, СК-СО₂ является более эффективным экстрагентом для ацетона, а пропан-бутановая смесь — для фенола. В обоих случаях удалось добиться существенного снижения показателя ХПК. Однако только в случае СКФЭ пропан-бутановой смесью этот показатель снижается до величины ниже допустимого значения, которое составляет 500 мг О₂/л. При этом по более жесткому показателю — величинам ПДК в сточных водах как по фенолу, так и по ацетону — состав обоих рафинатов далек от существующих требований по безопасности стоков.

При экстракции из водных растворов органических веществ тип фазового поведения двойной системы «экстрагент—извлекаемое вещество» оказывает первостепенное значение на эффективность процесса СКФЭ. Так, в случае СК-СО₂ содержание ацетона (I—II тип фазового поведения системы «СО₂—ацетон») в рафинате № 1 уменьшилось более чем в 10 раз, тогда как снижение концентрации фенола (V тип фазового поведения системы «СО₂—фенол») оказалось лишь двукратным. Переход на пропан-бутановый экстрагент, обеспечивший I—II тип фазового поведения и для системы с фенолом, приводит к более чем 4-х кратному увеличению эффективности его экстракционного извлечения из стока по сравнению с СК-СО₂ (см. таблицу).

Таким образом достигнуто значительное превосходство экстракции пропан-бутановой смесью по сравнению с экстракцией СК-СО₂ в части выделения фенола, которое получается благодаря смене типа фазового поведения бинарной системы с V на I—II. Особо важно, что этот эффект достигается при почти втрое более низком давлении.

В целом, в результате осуществления СКФЭ пропан-бутановой смесью в реализованных условиях содержание фенола в модельном стоке сократилось в

Таблица

Характеристики исходного модельного водного раствора и рафинатов, полученных после СКФЭ фенола и ацетона диоксидом углерода (рафинат № 1) и пропан-бутановой смесью (рафинат № 2)

Параметры	Исходный водный раствор	Рафинат № 1 (СК-СО ₂)	Рафинат № 2 (СК-пропан-бутан)	ХПК (предельно допустимое значение), мгО ₂ /л	ПДК [23]
Температура, °С	—	50	—	—	—
$\tau = T/T_{кр}$	—	1,06	1,05	—	—
Давление, МПа	—	20	7,1	—	—
$\pi = P/P_{кр}$	—	2,74	1,65	—	—
рН	6,2	6,2	6,6	—	—
ХПК _{ср.} , мгО ₂ /л	1945,3	875,0	110,33	500,0	—
Содержание фенола, г/л	59,0	27,4	6,7	—	0,005
Содержание ацетона, г/л	35,0	0,28	2,06	—	0,01

8,8 раза, ацетона в 17,5 раза и ХПК в 19 раз. Возможность дальнейшего снижения содержания компонентов стока ниже допустимой величины ПДК за счет варьирования параметров процесса СКФЭ станет предметом будущих работ авторов.

Перспективным следует считать поиск экстрагентов с более низким значением критической температуры, обеспечивающих I—II типы фазового поведения с фенолом и ацетоном. Но даже использование СК пропана ($T_{кр} = 369,82$ К, $P_{кр} = 4,247$ МПа) позволило бы снизить температуру процесса СКФЭ до 373,15 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено за счет гранта Российского научного фонда Т (проект № 22-19-00117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2012. Т. 7. № 1. С. 3.
2. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 273.
3. Williams D.F. // *Chem. Eng. Science*. 1981. Vol. 36. No 11. P. 1769.
4. Konynenburg P.H.V., Scott R.L. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1980. Vol. 298. P. 495.
5. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров*. Казань : Изд. «ФЭН», 2000. 328 с.
6. Гумеров Ф.М. *Сверхкритические флюидные технологии*. С.-Пб. : Изд. «Лань», 2022. 656 с.
7. Margon V., Agarwal U.S., Peters C.J., de Wit G., van Kasteren J.M.N., Lemstra P.J. // *J. Supercritical Fluids*. 2003. Vol. 27. P. 25.
8. Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Максудов Р.Н., Габитов Ф.Р. // *Журнал физической химии*. 2004. Т. 78. № 8. С. 1438.

9. Katayama T., Ohgaki K., Maekawa G., Goto M., Nagano T. // J. Chem. Engineering of Japan. 1975. Vol. 8. No 2. P. 89.
 10. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 839.
 11. Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 60.
 12. Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Фарахов М.И. // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 288.
 13. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Фарахов М.И., Мухутдинов А.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 2. С. 75.
 14. Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Каменева Е.Е., Ахметзянов Т.Р. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 54.
 15. Dickinson N.L., Meyers J.L. // J. Am. Oil Chemists' Soc. 1952. Vol. 29. P. 235.
 16. Coenen H., Kriegel E. // Chem. Ing. Tech. 1983. Vol. 55. No 11. P. 890.
 17. Petermann M., Kareth S., Weidner E., Hammer E. // Proceeding of the 6th Intern. Symp. on Supercritical Fluids. 2003. Versailles. PE8.
 18. Gomez-Nieto M., Thodos G. // Chem. Engineering Science. 1978. Vol. 33. P. 1589.
 19. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zarirov Z.I., Khabriev I.Sh., Yarullin L.Yu., Abdulagatov I.M. // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 156. P. 1046.
 20. ГОСТ Р 52708-2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода.
 21. Chang C.J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L. // Fluid Phase Equilibria. 1997. Vol. 131. P. 243.
 22. Adrian T., Maurer G. // J. Chem. Eng. Data. 1997. Vol. 42. P. 668.
 23. Постановление Правительства РФ № 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» в редакции, действующей с 4 января 2017 г.
-

SOME CHARACTERISTICS OF THERMODYNAMIC SYSTEMS AND THEIR INFLUENCE ON THE EFFICIENCY OF RECOVERY OF VALUABLE COMPONENTS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER OF PJSC «KAZANORGSINTEZ» USING SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION METHOD

F.M. Gumerov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-3806-2165. E-mail: gum@kstu.ru

Z.I. Zarirov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9524-4272. E-mail: zufar_zarirov@mail.ru

S.V. Mazanov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-1718-5262. E-mail: serg989@yandex.ru (*for correspondence*)

R.R. Nakipov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-2078-039. E-mail: 6naki p88@yandex.ru

I.Sh. Khabriev — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-0327-0343. E-mail: termi0@yandex.ru

T.R. Akhmetzyanov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-2347-5389. E-mail: ahmetzyanov1992@bk.ru

V.F. Khairutdinov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia; EPC «Inzhekhim», Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-2347-5389. E-mail: kvener@yandex.ru

A.U. Aetov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9371-332X. E-mail: aetovalmaz@mail.ru

R.A. Usmanov — Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0001-7007-0328. E-mail: usmanoff@gmail.com

An analysis of the phase behavior of binary systems that include organic components (phenol and acetone) and potential extractants (carbon dioxide and propane-butane mixture), which are supposed to be used in the supercritical state to treat the industrial wastewater runoff of «Kazanorgsintez» PJSC, is presented. The study of the phase behavior of the thermodynamic system «CO₂—acetone» in the near-critical region of the state (313 K) was carried out using a high-pressure optical cell. Various phase states are fixed, including areas of critical opalescence and boundless miscibility for this binary system. The results of using the supercritical fluid extraction method for purification of a model aqueous solution of phenol and acetone with concentrations corresponding to industrial waste are presented.

Key words: wastewater, phenol, acetone, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, propane-butane mixture, phase behavior, «CO₂—acetone» system.

REFERENCES

1. Kayumov R.A., Galimova A.T., Sagdeev A.A., Petuhov A.A., Gumerov F.M. // *Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika*. 2012. Vol. 7. № 1. P. 3.
2. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zarirov Z.I. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 55. No 3. P. 348.
3. Williams D.F. // *Chem. Eng. Science*. 1981. Vol. 36. No 11. P. 1769.
4. Konyneburg P.H.V., Scott R.L. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1980. Vol. 298. P. 495.
5. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. // *Sub- i sverhkriticheskie flyuidy v processah pererabotki polimerov*. Kazan' : Izd. «FEN», 2000. 328 p.
6. Gumerov F.M. // *Sverhkriticheskie flyuidnye tekhnologii*. S.-Pb.: Izd. «Lan'», 2022. 656 p.
7. Margon V., Agarwal U.S., Peters C.J., de Wit G., van Kasteren J.M.N., Lemstra P.J. // *J. Supercritical Fluids*. 2003. Vol. 27. P. 25.
8. Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M., Maxudov R.N., Gabitov F.R. // *Russ. J. Phys. Chem*. 2004. Vol. 78. No 8. P. 1260.
9. Katayama T., Ohgaki K., Maekawa G., Goto M., Nagano T. // *J. Chem. Engineering of Japan*. 1975. Vol. 8. No 2. P. 89.
10. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. Vol. 41. P. 839.
11. Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. Vol. 50. P. 60.
12. Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M., Khabriev I.S., Farakhov M.I. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 51. No 3. P. 299.
13. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Farahov M.I., Mukhutdinov A.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 11. P. 1103.
14. Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khairutdinov V.F., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Kameneva E.E., Akhmetzyanov T.R. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 11. P. 1188.
15. Dickinson N.L., Meyers J.L. // *J. Am. Oil Chemists' Soc*. 1952. Vol. 29. P. 235.
16. Coenen H., Kriegel E. // *Chem. Ing. Tech*. 1983. Vol. 55. No 11. P. 890.
17. Petermann M., Kareth S., Weidner E., Hammer E. // *Proceeding of the 6th Intern. Symp. on Supercritical Fluids*. 2003. Versailles. PE8.
18. Gomez-Nieto M., Thodos G. // *Chem. Engineering Science*. 1978. Vol. 33. P. 1589.
19. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zarirov Z.I., Khabriev I.Sh., Yarullin L. Yu., Abdulagatov I.M. // *J. Supercrit. Fluids*. 2020. Vol. 156. P. 1046.
20. GOST R 52708-2007. Voda. Metod opredeleniya himicheskogo potrebleniya kisloroda.
21. Chang C.J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L. // *Fluid Phase Equilibria*. 1997. Vol. 131. P. 243.
22. Adrian T., Maurer G. // *J. Chem. Eng. Data*. 1997. Vol. 42. P. 668.
23. Postanovlenie Pravitel'stva RF № 644 «Ob utverzhdenii Pravil holodnogo vodosnabzheniya i vodootvedeniya i o vnesenii izmenenij v nekotorye akty Pravitel'stva Rossijskoj Federacii» v redakcii, dejstvuyushchej s 4 yanvarya 2017 goda.