

УДК 66-096.2; 662.8

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

А.В. Китаев, К.Ю. Ушаков, студенты гр. ТЭБ-121, III курс

Научный руководитель: А.Р. Богомолов, д.т.н., доцент,
заведующий кафедрой теплоэнергетики

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) – процесс экстракции с использованием сверхкритического флюида в качестве растворителя. Сверхкритическая экстракция – относительно новое направление; изучение и исследования в этой области активно проводятся с начала 1970-х гг. Процесс осуществляется при контактировании смеси с газообразным экстрагентом при температуре и давлении выше критической точки. Критическая точка – это сочетание значений температуры и давления, при которых исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной фаз вещества [1]. Сейчас наибольшее распространение в качестве экстрагентов получили CO_2 этан, этилен, вода, пропан и др.

Использование в качестве экстрагента флюидов в сверхкритическом состоянии позволяет производить углубленную переработку исходного сырья в различных индустриях: нефтехимической, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

Большое число работ посвящено извлечению различных веществ с использованием сверхкритического CO_2 из-за его высокой растворяющей способности, дешевизны, доступности, нетоксичности и невысоких критических параметров (критическая температура $31,1^\circ\text{C}$, критическое давление 7,36 МПа) [2]. Для сравнения, у воды критические параметры следующие: критическая температура $374,2^\circ\text{C}$, критическое давление 22,13 МПа. Невысокие критические параметры делают CO_2 более доступным экстрагентом.

В настоящий момент область применения сверхкритической флюидной экстракции довольно широка. Известны установки высокотемпературной сверхкритической флюидной экстракции твердых горючих ископаемых (ТГИ). Такие установки могут быть представлены в двух основных вариантах: периодического и непрерывного действия. В зависимости от целей выбирают тот или иной вариант установки. Установка периодического действия представляет собой автоклав (изолированных от внешних условий реактор), заполненный анализируемой пробой и растворителем, и помещенный в печь, нагрев которой контролируется блоком термопрограммирования [3]. Схема такой установки приведена на рис. 1.

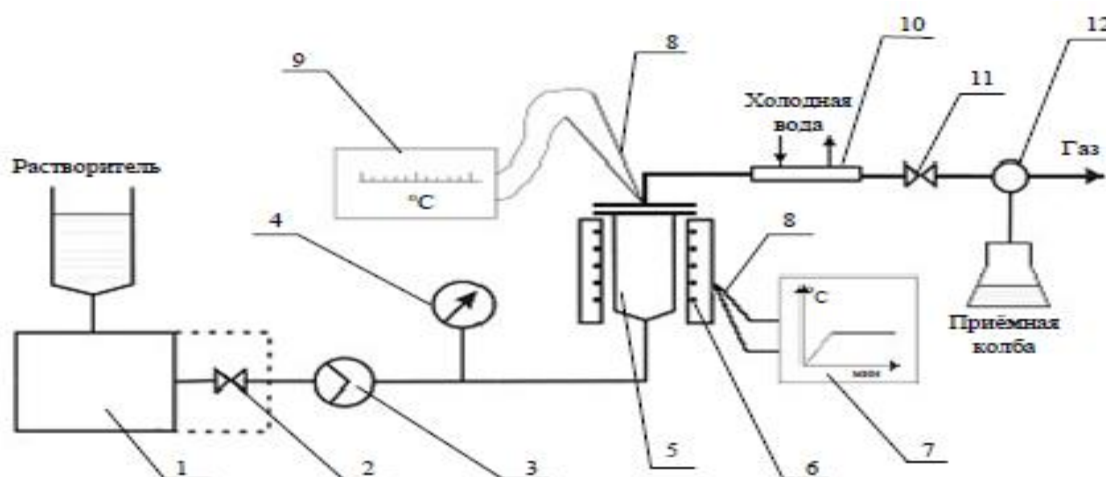


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки СКФЭ:

1 – жидкостной насос; 2- запорный кран насоса; 3-обратный клапан; 4-манометр; 5-реактор; 6-электропечь; 7-терморегулятор; 8-термопары; 9-регистратор температуры; 10-водяной холодильник; 11-регулирующий вентиль; 12-газоотделитель

Сверхкритической флюидной экстракции нашлось место в процессах добычи и переработки нефти и газа. Повышение нефтеотдачи пласта – одна из актуальных и сложных проблем. Аномально высокая растворяющая способность экстрагентов в сверхкритическом состоянии способствует максимальному извлечению нефти из пластов. Известно, что в нефтяные пласты для третичного извлечения нефти обычно вводят легкие углеводороды: метан, пропан, смесь метана, этана, пропана и бутана. Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии может быть хорошей заменой в качестве растворителя дорогим углеводородам [4].

Для получения ультратонких порошковых материалов также возможно применение сверхкритической экстракции. Одна из основных стадий приготовления порошковых материалов – осушка, в ходе которой вода и растворитель должны удаляться с поверхности порошка. В процессе осушки неизбежно их агрегирование, связанное с наличием границы раздела фаз газ – жидкость (при испарении растворителя) и большого поверхностного натяжения. Чтобы избежать этого эффекта, можно использовать сверхкритическую экстракцию. Для этого подойдет диоксид углерода, т.к. в сверхкритическом состоянии имеет большую плотность и способен хорошо растворять воду [4].

Предлагаем оригинальный способ получения или достижения сверхкритического состояния диоксида углерода в реакторе цилиндрического типа, в который предварительно поместили один из материалов для его обработки веществом, имеющим сверхкритические параметры. Оригинальность способа позволила разработать технологическую схему экстракции твердых горючих ископаемых диоксидом углерода.

Реактор 2 представляет собой толстостенный полый цилиндр с фланцевыми соединениями с обеих сторон. Фланцевое соединение выполнено в соответствии с ГОСТ 12815-80 [5]. К фланцам приварены штуцера с регулиру-

ющими вентилями. Перед началом заправки реактора диоксидом углерода оба вентиля открыты для предварительной продувки (вытеснения воздуха) полости реактора, в котором находится гранулированный углеродосодержащий материал. Продувка осуществляется из углекислотного баллона 1. После продувки концевой вентиль закрывается, а со стороны баллона остается открытым. Схема установки представлена на рис. 2

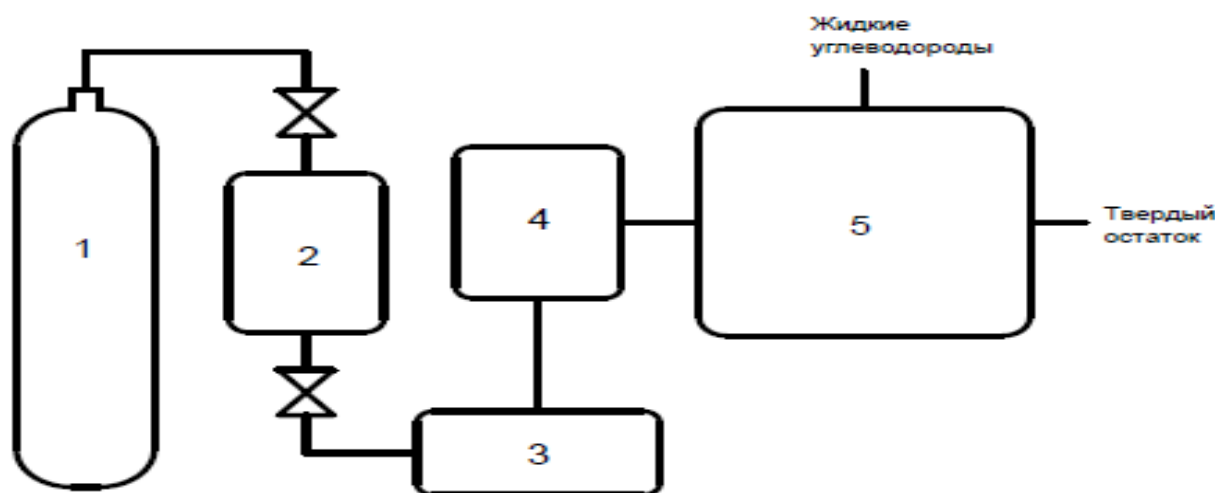


Рисунок 2 – Схема установки экстракции ТГИ диоксидом углерода:
1 – баллон; 2- реактор; 3-холодильная камера; 4-климатическая камера; 5-сепаратор-отделитель

Затем реактор помещается в холодильную камеру 3 и выдерживается до охлаждения содержимого реактора до заданной температуры. Редуктором баллона создается необходимое давление для получения в реакторе парожидкостной смеси диоксида углерода. В холодильном аппарате можно достичь температуру до минус 45°C. Давление, создаваемое в реакторе, зависит от давления в баллоне. При достижении требуемых параметров, вентиль со стороны баллона закрывается и отсоединяется от баллона. Далее реактор помещается в климатическую камеру 4, где подвергается нагреву до необходимых термодинамических параметров, соответствующих сверхкритическому состоянию CO_2 . Процесс нагрева осуществляется при изохорном процессе. При заданных параметрах реактор находится в течение не менее 2 часов. После этого один из вентилях подсоединяется к сепаратору-отделителю 5. При открытии подключенного вентиля происходит выход растворенных веществ ТГИ и CO_2 . Давление в реакторе понижается до атмосферного. Жидкие углеводороды направляют на анализ. Оставшийся в реакторе твердый остаток также подвергают исследованию.

Результаты анализа твердого остатка и жидких углеводородов позволят провести планирование дальнейших исследований.

Список литературы:

1. Анисимов, М. А. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ / М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 190 с
2. Электронный ресурс: Сверхкритическая экстракция [<http://www.terra-aromatica.ru/sverhkriticheskaya-so2-ekstraktsiya-i-17.html>]
3. Павлушка, Е. С. Лабораторная полупроточная установка высокотемпературной сверхкритической флюидной экстракции твёрдых горючих ископаемых / Е.С. Павлушка, Ю.Ф. Патраков, Н.И. Фёдорова // Вестник КузГТУ, 2001, № 1. – С. 118-119.
4. Электронный ресурс: Д.Г. Филенко, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), Е.Б. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»). Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии. [<http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vliyaniya-termobaricheskikh-usloviy-na-vytesnenie-nefti-dioksidom-ugleroda-v-sverhkriticheskom-sostoyanii>]
5. ГОСТ 12815-80 Фланцы арматуры, соединительных частей и трубопроводов на Ру от 0,1 до 20,0 МПа (от 1 до 200 кгс/см кв.). Типы. Присоединительные размеры и размеры уплотнительных поверхностей.