

На правах рукописи

МАКАЕВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$
при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации
солей в гидротермальных проточных процессах**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

Научный **Валяшко Владимир Михайлович**, доктор химических наук,
руководитель: профессор, главный научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные **Акинфиев Николай Николаевич**, доктор химических наук,
оппоненты: профессор ФГБУН Института геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)

Куляко Юрий Михайлович, доктор химических наук, ведущий
научный сотрудник ФГБУН Института геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)


Ведущая **Казанский национальный исследовательский технологический**
организация: **университет ФГБОУ ВО «КНИТУ»**

Защита диссертации состоится **15 июня 2017 года в 11 часов** на заседании
Диссертационного совета Д 002.021.02 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова по
адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат и диссертацию см. на
сайте www.igic-ras.ru

Автореферат разослан «11» мая 2017 года

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Рюмин М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Развитие сверхкритических (СК) флюидных технологий является одним из перспективных направлений химической промышленности в области извлечения, переработки и синтеза новых материалов. В связи с этим, исследование особенностей фазового поведения многокомпонентных смесей в окрестности критических параметров летучих компонентов в статических и проточных условиях является одной из актуальной задачей физической химии. Экспериментальное исследование фазовых равновесий многокомпонентных систем в данной области позволяет получить фазовую диаграмму, которая демонстрирует различные варианты трансформации насыщенных и ненасыщенных твердой фазой паровых, жидких и сверхкритических флюидных растворов, а также наблюдать особенности критических явлений в газовой-жидких растворах и несмешивающихся жидкостях.

Исходя из данных литературы, все двойные системы с компонентами разной летучести по фазовому поведению в широком интервале температур и давлений можно разделить на два типа, согласно классификации [1] со ссылкой на [2, 3]:

1) Системы, в которых отсутствуют критические явления «газ-жидкость» в насыщенных растворах, а растворимость нелетучего компонента повышается при приближении к критической точке летучего компонента (1-й тип);

2) Системы, в которых присутствуют критические явления «газ-жидкость» в насыщенных твердой фазой растворах, а растворимость нелетучего компонента при приближении к критической точке летучего компонента понижается. При этом система, как правило, осложнена несмесимостью жидких фаз в сверхкритических условиях (2-й или «p-Q»тип).

Водно-солевые системы являются типичными представителями систем с летучим и одним или несколькими нелетучими компонентами со сходным или различным поведением растворимости. Примером СК технологий могут служить процессы сверхкритического водного окисления (СКВО), позволяющие разрушать и перерабатывать вредные органические соединения в сверхкритической воде при температурах 450-550 °С и давлениях 20-30 МПа. Одной из проблем практического использования подобных процессов являются растворы неорганических солей,

привнесенные сточными водами или получающиеся при нейтрализации кислот при разрушении органических соединений. Водные растворы солей 2-го типа при сверхкритических параметрах характеризуются низкой растворимостью и образованием солевых пробок в проточных условиях, поэтому для использования метода СКВО необходимо либо удалять эти соли, либо подавлять их кристаллизацию.

Цель настоящей работы – исследование процессов гетерогенизации гомогенных гидротермальных флюидов в тройных водно-солевых системах и влияние данных фазовых превращений на условия кристаллизации солей при сверхкритических температурах.

В качестве **объектов исследования** использовались тройные водно-солевые системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Во всех исследуемых тройных системах одна из двойных подсистем принадлежит к типу 1, а вторая к типу 2.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих **задач**:

1. Исследование системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в равновесных условиях при температурах 380-530 °С и давлениях до 150 МПа и построение р-Т-Х диаграммы состояния.

2. Исследование систем $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в проточной установке с разными скоростями потока при температурах 380-500 °С и давлении 27-31 МПа; изучение параметров образования пробок из трудно растворимых солей 2-го типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaF) для выяснения условий подавления кристаллизации в сверхкритических гидротемальных растворах.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследована диаграмма состояния тройной системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа. В данной системе двойная подсистема $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ принадлежит к 1-му типу без расслаивания, а подсистема 2-го типа $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ осложнена явлениями расслаивания не только в СК условиях при температурах выше 485 °С, но и при температурах вблизи критической точки воды (380-385 °С), т. е. ниже двухфазной СК флюидной области фл-ТВ $_{\text{BaCl}_2}$.

2. Впервые показано постепенное превращение несмешивающихся ненасыщенных жидких растворов в газово-жидкие смеси через критические явления

($ж_1=ж_2$, $г=ж$) и гомогенные СК флюидные растворы (фл) в тройной системе $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ при добавлении $NaCl$ и соответствующем изменении параметров состояния.

3. Показано, что температурный коэффициент растворимости (ТКР) $BaCl_2$ при повышенных температурах (385-500 °С) и равновесном давлении пара существенно изменяется при добавлении сильных электролитов (например, $NaCl$). В разбавленных растворах $NaCl$ знак ТКР $BaCl_2$ сохраняется отрицательным, но становится положительным при увеличении содержания электролита (при концентрациях 2.4-3.9 % мол. $BaCl_2$ и 3.3-4.2 мол.% $NaCl$), указывая на перестройку структуры и появление в растворах расплавоподобной структуры ионных связей.

4. Обнаружено, что при СК условиях наличие солей 2-го типа приводит к образованию солевых пробок в проточных условиях, однако добавление солей 1-го типа вызывает увеличение растворимости солей 2-го типа и их растворение. Исследовано фазовое поведение систем $K_2SO_4 - KCl - H_2O$, $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$, $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ и $NaF - NaCl - H_2O$ при температурах до 500 °С и давлениях пара в проточных условиях и впервые показано, что при содержании соли 1-го типа (KCl , K_2CO_3 и $NaCl$) в растворе в 3-9 раз выше соли 2-го типа исчезают солевые пробки, содержащие до 0.25-0.28 % мол. K_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaF .

Практическая значимость:

– изучение фазовой диаграммы системы $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ при СК температурах позволяет подтвердить общую закономерность, обнаруживающую повышение растворимости солей 2-го типа при увеличении ионной силы добавлением электролитов 1-го типа («гидротермального растворителя»).

– выявленные концентрации солей 1-го типа, добавки которых позволяют избежать образование солевых пробок, могут быть рекомендованы для проточных реакторов в системах сверхкритического водного окисления.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований гидротермальных равновесий в системе $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа.

2. р-Т-Х фазовая диаграмма тройной системы $BaCl_2 - NaCl - H_2O$, демонстрирующая изменения растворимости солей, гетерогенизацию гомогенных СК

флюидов, а так же превращение критических газовой-жидких равновесий в критические явления расслаивания, включая два альтернативных варианта топологических схем полных фазовых диаграмм этой тройной системы.

3. Анализ влияния условий опыта (давления, температуры, скорости потока) на осаждение солей в проточном реакторе в градиентных условиях и применимость метода создания «гидротермального раствора» для устранения закупоривания проточных реакторов плохо растворимыми солями 2-го типа.

Личный вклад автора состоит в разработке проточной установки, реконструкции двух типов гидротермальных реакторов (автоклавы конструкции М.И. Равича с ртутным затвором и гидротермальные реакторы с пробоотборником), и использовании этих установок для получения экспериментальных данных о водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях, а так же в подготовке и оформлении материалов исследований к публикации. Исследования выполнены за время учебы в очной аспирантуре в период 2008-2011 гг. и работы в 2011-2015 гг. в ИОНХ РАН. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук при поддержке грантов РФФИ № 09-03-00239, № 11-03-12157 офи-м и № 12-03-00567а, а также Президиума РАН № 8ПЗ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: I Конференции молодых ученых ИОНХ РАН (2011); IX, X Международные Курнаковские совещания по физико-химическому анализу (2010, 2013); XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии (2010); V, VI, VII, VIII Международные научно-практические конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации" (2009, 2011, 2013, 2015); Конкурс работ ученых ИОНХ РАН, посвященный 150-летию Н.С. Курнакова (2010); XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России (2011).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК, и в 11 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 110 наименований. Работа изложена на 114 страницах печатного текста и содержит 34 рисунка и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы и сформулированы цель и задачи исследования, указаны основные подходы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

1. Обзор литературы

В обзоре литературы проведен анализ современных сведений о системах разной летучести (в частности, водно-солевых смесях) в широком интервале параметров состояния. Рассмотрены поведение и свойства водно-солевых равновесий в области до- и сверхкритических условиях. Приведены сведения о классификации двойных систем с компонентами различной летучести и разделению их на два основных типа по фазовому поведению [1], а также об основных особенностях фазовых равновесий тройных водных систем с двумя нелетучими (солевыми) компонентами. В заключении литературного обзора обобщены сведения о наиболее перспективных областях применения СК технологий, таких, как сверхкритическое водное окисление (СКВО).

2. Экспериментальная часть

Автоклавные установки

Для работы при повышенных температурах и давлениях требуется специальная автоклавная техника, поэтому для выполнения диссертационной работы была осуществлена реконструкция и отладка двух автоклавных установок для исследования высокотемпературных равновесий и химических реакций при повышенных давлениях в статическом режиме, а также изготовлена лабораторная установка для работы в гидротермальных условиях в проточном режиме.

1. Реконструирован автоклав конструкции М.И. Равича с ртутным затвором, использующий методы кривых p - V , p - X , p - T , T - V и T - X параметров состояния (до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 200 МПа) для измерения фазовых равновесий (Рис. 1) [2].

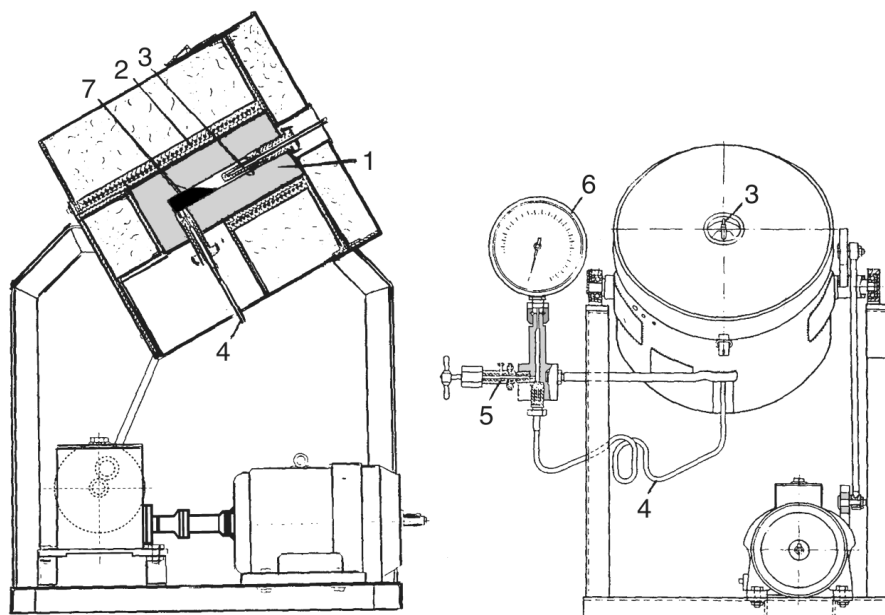


Рис. 1. Автоклав конструкции М.И. Равича со ртутным затвором для проведения измерений в гидротермальных условиях. 1 — реактор; 2 — обмотка электропечи; 3 — карман с термопарой; 4 — капилляр со ртутью, ведущий к вентилю 5 и к манометру 6; 7 — ртуть.

2. Реконструирован и изготовлен гидротермальный автоклав для отбора проб ненасыщенных и насыщенных растворов (до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 30 МПа) [2]. Использование таких реакторов позволяет после охлаждения установки определить состав изолированного в пробоотборнике раствора (например, состав насыщенного раствора соли при заданной температуре и давлении пара).

3. Разработана и изготовлена проточная установка производительностью 0.06 - 15 мл/мин для исследования фазовых равновесий в водно-солевых и органических системах (рис. 2), которая позволяет определить изменения состава протекающего раствора при исследуемых параметрах состояния ($T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p < 40\text{ МПа}$), в частности, обнаружить формирование кристаллических солевых пробок. На этой установке в качестве одного из этапов тестирования и проверки работоспособности были произведены эксперименты с органическими системами — использование сверхкритического метанола как реакционной среды для синтеза биодизельного топлива в проточном режиме без использования катализатора путем переэтерификации рапсового масла.

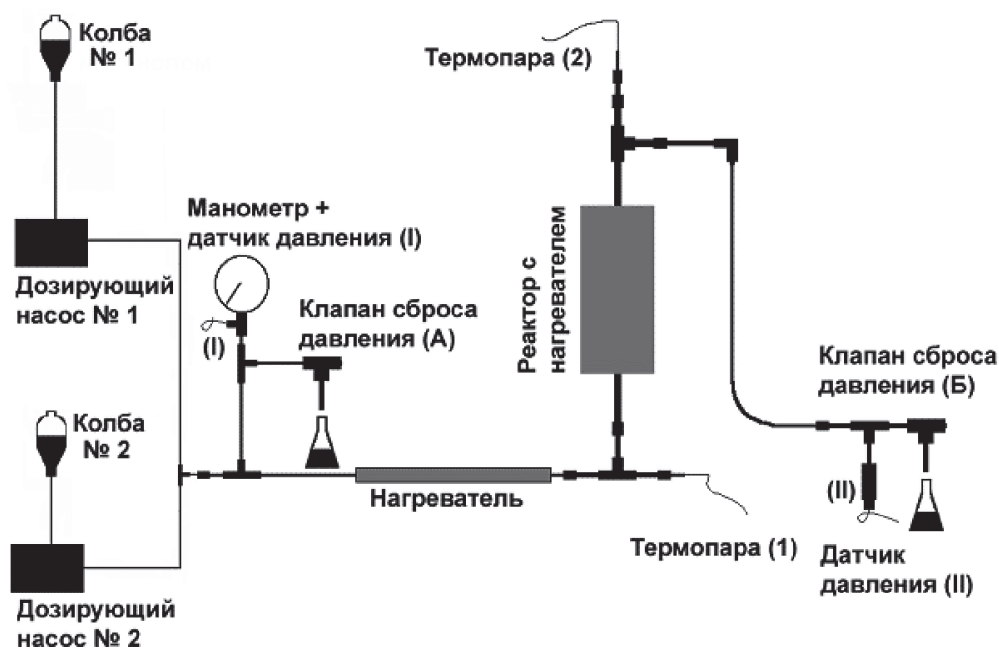


Рис. 2. Схема проточной установки, используемой для моделирования систем сверхкритического водного окисления.

Основные физико-химические методы исследования тройных систем

1. При температурах до 400 °С и давлениях до 25 МПа сведения о равновесиях с участием газовых, жидких и твердых можно получать путем непосредственных визуальных наблюдений в запаянных кварцевых ампулах [2].

2. При более высоких параметрах (до 550 °С и 250 МПа) использовались методы фиксации хода кривых p - V , p - X с помощью автоклавов конструкции М.И. Равича с ртутным затвором [1, 2]. Метод основан на изменении хода зависимости одного параметра системы (например, давления) при направленном изменении другого параметра (например, температуры или объема) в момент фазового перехода. Излом кривых позволяет определить параметры фазового превращения. Пример кривой p - x при постоянной температуре и соответствующей кривой p - v для двойной системы с расслаиванием приведен на рис. 3.

Линия 1 на рис. 3б соответствует однофазной флюидной области. Линия 2 соответствует области расслаивания – равновесию $(ж_1-ж_2)$. Линия 3 идет горизонтально и соответствует равновесию $ж_1-ж_2-тв$. При увеличении объема давление и составы фаз остаются постоянными до тех пор, пока вся тяжелая жидкая фаза ($ж_2$) не перераспределится между легкой жидкой ($ж_1$) и твердой фазами.

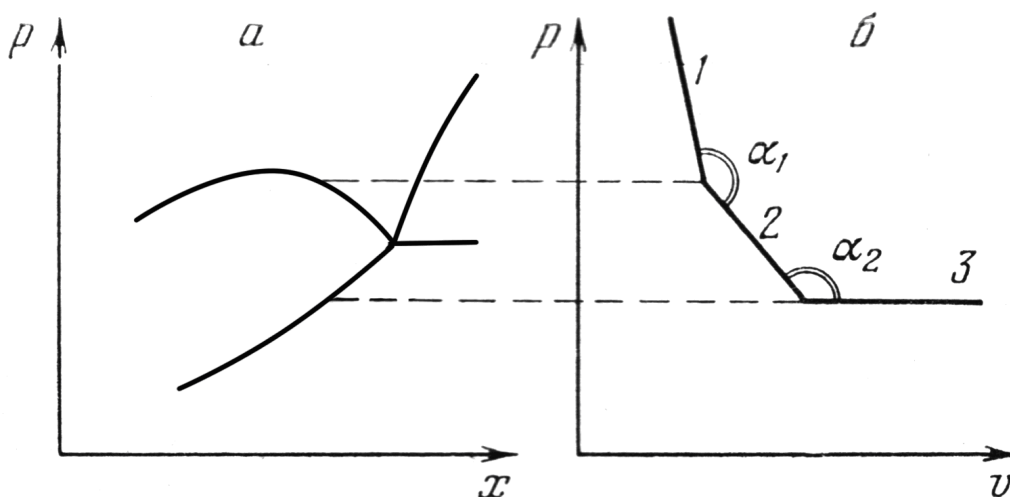


Рис. 3. Схематическое изображение изотермы фазовых равновесий в координатах p - x (а) и кривой p - V (б) для системы с расслаиванием двух жидких фаз.

Исследования тройных систем методом кривых p - V проводились вдоль сечений треугольника составов при постоянном массовом соотношении $\text{NaCl}:\text{H}_2\text{O}$ – «изоконцентратные» сечения. Погрешность измерения давления, обусловленная классом точности применяемых манометров и рядом других факторов, не превышала ± 2.5 МПа, погрешность измерения температур хромель-копелевыми термопарами составляла ± 0.5 °С.

3. Пример типичного графика, полученного во время эксперимента на проточной установке, показан на рис. 4.

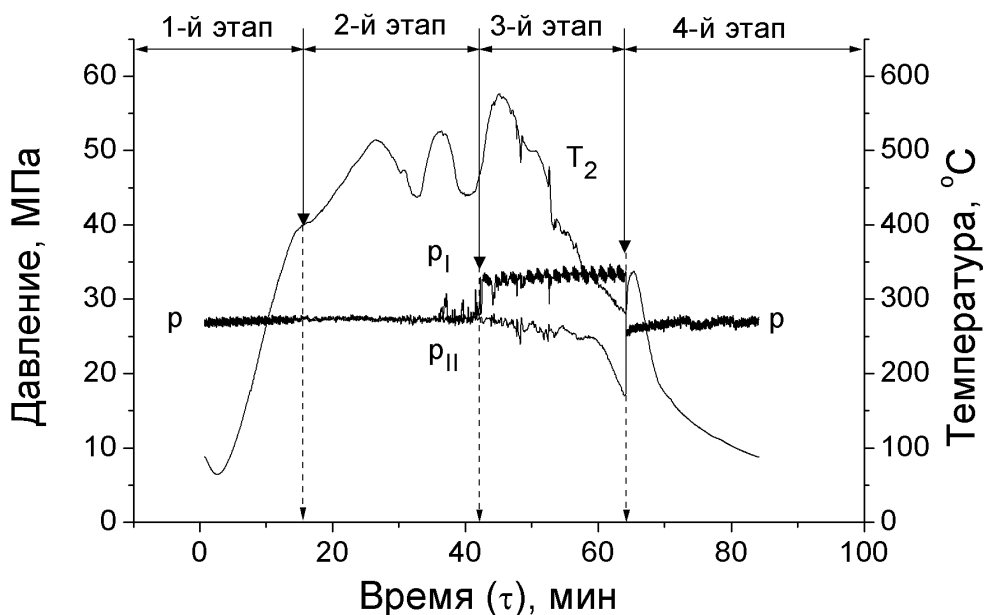


Рис. 4. Зависимость давления и температуры от времени для раствора 0.27 % мол. K_2SO_4 и 0.30 % мол. KCl при скорости потока 5 мл/мин.

Приготовленные растворы подавали с помощью помп высокого давления (насосы 1 и 2, рис. 2) в реактор. В предварительном нагревателе длиной 600 мм смесь нагревалась до ~ 300 °С и далее поступала в основную часть реактора длиной 400 мм находилась в печи. В момент закупоривания капилляра давление в первой части установки (от насосов до пробки) возрастало, а во второй части (от пробки до клапана сброса Б) падало. В качестве моделирующих водно-солевых растворов, которые могут вызывать закупоривание проточных систем при нагревании (до 450 – 600 °С) в условиях СКВО, были выбраны тройные системы $K_2SO_4 - KCl - H_2O$, $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$, $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ и $NaF - NaCl - H_2O$.

На рис. 4 можно выделить 4 этапа: на первом этапе происходит нагрев раствора, на втором давление пара сравнивается с давлением, заданным клапанами. Третий этап начинается с появления закупоривания реактора, после чего прекращался нагрев. Четвертый этап – растворение пробки при охлаждении системы. Если в течение 50 минут закупоривание не наблюдалось, то считалось, что солевая пробка при данных условиях не образуется. После охлаждения установка промывалась дистиллированной водой (0.5-1 л). Каждый эксперимент проходил при постоянных концентрациях солей и скорости потока. Калибровка установки по справочным данным о давлении пара чистой воды показала, что погрешности измерений в проточном режиме составляют для температуры ≤ 1 %, для давления ≤ 4.5 % (~ 3 °С, ~ 0.4 МПа для большинства экспериментов).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты исследования системы $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа в статических условиях

Поведение растворимости $BaCl_2$ в тройной системе $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ удобнее рассматривать как продолжение явлений, начинающихся в двойной системе 2-го типа $BaCl_2 - H_2O$. При добавлении соли 1-го типа к гидротермальным растворам солей 2-го типа при температурах вблизи критической точки чистой воды (374 °С) следует ожидать, согласно данным литературы, а) увеличения растворимости соли 2-го типа и изменения знака ТКР соли 2-го типа при давлении пара с отрицательного на положительный; б) постепенного перехода от равновесий $ж_1=ж_2$ к $г=ж$, от и $ж_1-ж_2-тв$ к $г-ж$ и $г-ж-тв$ при увеличении температуры и снижении давления.

При 380 °С небольшие добавки соли 1-го типа (до 2.5 % мас. NaCl в (NaCl+H₂O)) практически не меняют растворимость BaCl₂ при давлении пара по сравнению с двойной системой – она сохраняется достаточно высокой, что показано на рис. 5 небольшим отрезком (~35 % мас. BaCl₂). При увеличении температуры до 385 °С в том же сечении диаграммы (2.5 % мас. NaCl в (NaCl+H₂O)) растворимость BaCl₂ уменьшается до 15 мас. %. Визуальные наблюдения в кварцевых ампулах при 380 °С обнаруживают расслаивание жидких растворов при той же добавке NaCl. При дальнейшем нагревании возникает четырехфазное равновесие с появлением твердой фазы (г-ж₁-ж₂-ТВ_{BaCl₂}), а затем более концентрированный раствор (ж₂) исчезает. Т.е. критические явления г-ж₁=ж₂-ТВ существуют при содержании NaCl ниже 2 % мас. в критической фазе, при более низких давлениях и, следовательно, меньших концентрациях BaCl₂, чем равновесия ж₁=ж₂-ТВ в системе – H₂O (384-385 °С, 27.5 МПа, 17-25 % мас. BaCl₂).

На рис. 5 изображены проекции моновариантных кривых растворимости (г-ж-ТВ_{BaCl₂}) на треугольник составов в изотермических условиях (Т=380, 385, 395, 450 °С). Здесь и далее сплошными линиями обозначены фактически полученные экспериментальные данные, прерывистыми линиями (штрих, штрих-пунктир) обозначены экстраполированные кривые.

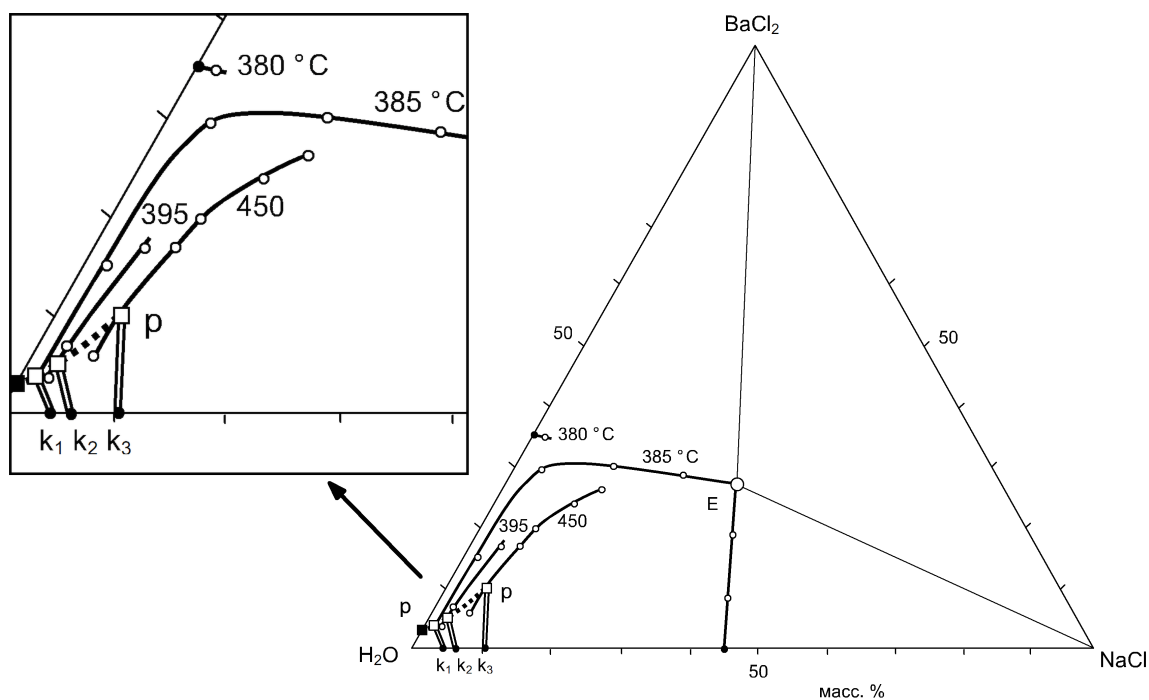


Рис. 5. Изотермические сечения фазовой диаграммы тройной системы BaCl₂ – NaCl – H₂O для температур 380-450 °С (см. текст).

При температурах выше конечной критической точки «р» в двойной системе $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($383.5\text{ }^\circ\text{C}$) существуют СК флюиды, в которых любые изменения давления не приводят к разделению на несколько флюидных фаз. При внесении второго солевого компонента (NaCl) в двойную систему $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области СК флюидов сохраняется гомогенность трехкомпонентного раствора. Увеличивать содержание NaCl в СК флюиде можно до составов моновариантной критической кривой ($\Gamma=\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$) (точечная линия на рис. 5, 6), где начинается гетерогенизация флюида с разделением на насыщенную газовую и жидкую фазы. Формы изотерм растворимости BaCl_2 в интервале $385\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ сохраняются, сдвигаясь в сторону увеличения содержания NaCl с ростом температуры. Давление пара на каждой из этих изотерм проходит через максимум (обозначен белым квадратом) – критическая точка с равновесием $\Gamma=\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ($395\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 28\text{ МПа}$, $\sim 5\text{ \% мас. BaCl}_2$, $\sim 2\text{ \% мас. NaCl}$; $450\text{ }^\circ\text{C}$, 47.7 МПа , 11 \% мас. BaCl_2 , $\sim 8\text{ \% мас. NaCl}$; $500\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 75\text{ МПа}$, 25 \% мас. BaCl_2 , $\sim 11\text{ \% мас. NaCl}$). Моновариантная критическая кривая ($\Gamma=\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$) в тройной системе начинается от конечной критической точки «р» двойной системы $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $383.5\text{ }^\circ\text{C}$, 24.3 МПа и $\sim 3\text{ мас. \% BaCl}_2$ и экспериментально прослежена до $500\text{ }^\circ\text{C}$.

При температуре $\sim 485\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $\sim 97\text{ МПа}$ в двойной системе $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ возникает вторая критическая точка Q ($\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$), в которой при добавлении NaCl начинается одноименная моновариантная критическая кривая тройной системы. На рис. 6 показаны изотермы растворимости при 500 , 515 и $530\text{ }^\circ\text{C}$, где видно, что форма изотерм существенно изменяется. При температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется два участка трехфазного равновесия, где линия в окрестности критической точки Q показывает составы двух насыщенных жидких растворов в равновесии $\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{ТВ}$ при повышенных давлениях ($80\text{--}120\text{ МПа}$). Они объединяются в критической точке Q ($\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$) с минимумом давления на этом равновесии (квадрат на изотерме $500\text{ }^\circ\text{C}$ показан условно). Второй участок изотермы $500\text{ }^\circ\text{C}$ при более низких давлениях соответствует равновесию $\Gamma-\text{ж}-\text{ТВ}$, где насыщенные твердым BaCl_2 газовые и жидкие растворы, проходя через максимум давления ($\sim 75\text{ МПа}$), образуют критические явления ($\Gamma=\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$), обозначенные светлым квадратом (точка «р»). В дальнейшем изотерма растворимости проходит через состав эвтонического раствора (светлый кружок), где условно показан состав насыщенной жидкой фазы в равновесии ($\Gamma-\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}-\text{ТВ}_{\text{NaCl}}$).

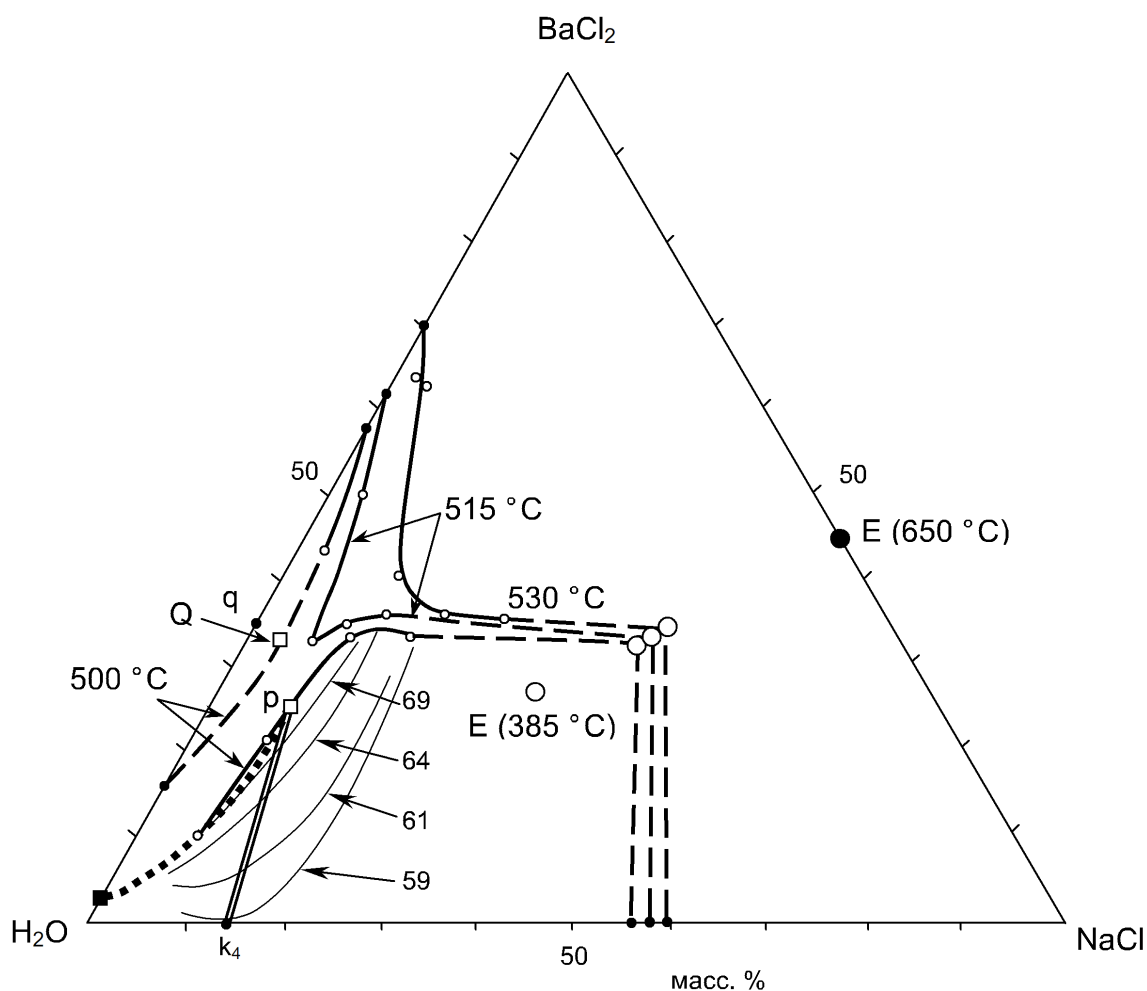


Рис. 6. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 530°C . Тонкие сплошные линии – изобарические сечения изотермы 500°C , числа – давления в МПа.

Область составов насыщенных растворов между двумя участками трехфазных кривых при 500°C соответствует составам гомогенных СК флюидных растворов. Интересным фактом является наличие области насыщенного СК флюида в тройной системе при 500°C , несмотря на то, что ни в одной из двойных подсистем при данных условиях таких равновесий нет.

При 515 и 530°C уже отсутствуют критические явления в растворах, насыщенных BaCl_2 , и образуется своеобразная форма изотермы растворимости ($\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-ТВ}$) с резким изгибом на кривой составов насыщенных концентрированных растворов (ж_2) – рис. 6. Это свидетельствует о том, что изотерма 515°C близка к температуре объединения двух трехфазных областей различной природы ($\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$) и ($\text{Г-ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$). Можно предположить, что кривая составов равновесных разбавленных жидких растворов (ж_1) будет характеризоваться схожей ассиметричной

формой – при добавлении NaCl к максимально разбавленным растворам BaCl₂ – H₂O содержание солей в фазе ж₁ будет заметно увеличиваться, а затем раствор снова будет становиться менее концентрированным при понижении давления и приближении к параметрам пара в системе NaCl – H₂O.

При исследовании фазовых равновесий в тройных системах, образованных двойными водными подсистемами разного типа [4], было предсказано, что объединение двух моновариантных критических кривых ($\Gamma=ж-ТВ$) и ($ж_1=ж_2-ТВ$) может быть осуществлено двумя вариантами. На рис. 7 изображена p-T проекция фазовой диаграммы системы BaCl₂ – NaCl – H₂O. Первый вариант объединения кривых показан штриховой линией – это непрерывный переход одного моновариантного равновесия в другое через двойную гомогенную критическую точку (ДГКТ) ($\Gamma=ж-ТВ \Leftrightarrow ж_1=ж_2-ТВ$) при максимальной температуре. Равновесие ($\Gamma=ж-ТВ$) плавно, без фазового перехода, становится равновесием ($ж_1=ж_2-ТВ$).

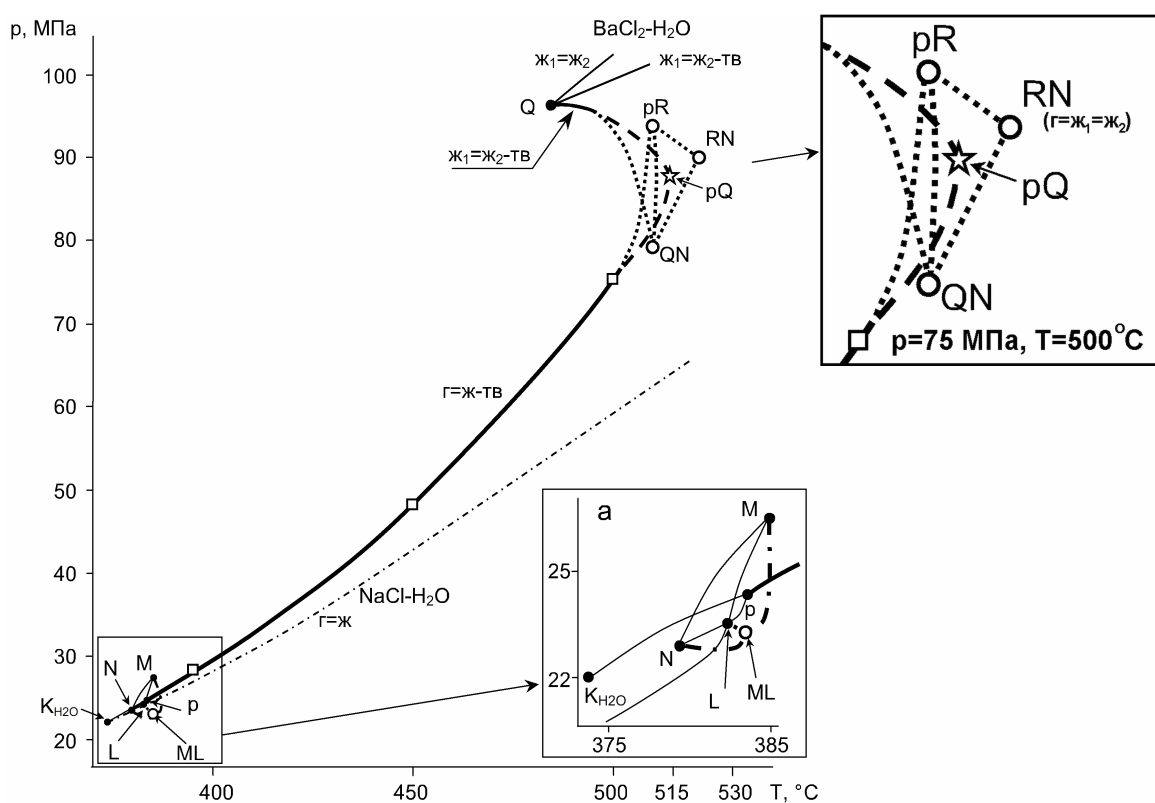


Рис. 7. p-T проекция фазовой диаграммы системы BaCl₂ – NaCl – H₂O.

Второй вариант более сложный (пунктир на рис. 7) – критическая кривая $\Gamma=ж-ТВ$ завершается с появлением концентрированной жидкости в тройной инвариантной критической точке pR ($\Gamma=ж_1-ж_2-ТВ$), а моновариантная критическая кривая расщепления ($ж_1=ж_2-ТВ$) завершается с появлением газа в тройной конечной точке QN

(Γ - $ж_1$ = $ж_2$ -ТВ). Эти точки соединяются четырехфазной моновариантной кривой pR-QN (Γ - $ж_1$ - $ж_2$ -ТВ). При повышении температуры из тройных критических точек pR и QN исходят моновариантные критические кривые pR (Γ = $ж_1$ - $ж_2$) и QN ($ж_1$ = $ж_2$ - Γ), которые соединяются в неинвариантной трикритической точке RN (Γ = $ж_1$ = $ж_2$), где одновременно исчезают две границы раздела трех фаз.

Анализ экспериментальных данных показывает, что моновариантные критические кривые (Γ = $ж$ -ТВ_{BaCl₂}) и ($ж_1$ = $ж_2$ -ТВ_{BaCl₂}) должны завершиться одним из этих двух вариантов в области составов ~25-35 % мас. BaCl₂, ~5-10 % мас. NaCl при температуре 500-515 °С.

Исчезновение области расслаивания вблизи критической точки воды условно показано на врезке P-T проекции фазовой диаграммы (штрих-пунктирная линия около инвариантной точки ML ($ж_1$ = $ж_2$ - Γ -ТВ) на рис. 7а). Экспериментально показано, что небольшое добавление второй соли (до 5 мас. % NaCl) уничтожает этот низкотемпературный участок области расслаивания при температуре ниже 385 °С.

3.2. Тройные водно-солевые системы с двойными подсистемами 1-го и 2-го типов в проточных условиях

Данные литературы по растворимости солей 2-го типа вблизи критической точки воды (374 °С, 22.1 МПа) в присутствии солей 1-го типа говорят о том, что температура критических явлений (Γ = $ж$ -ТВ) увеличивается, а малая растворимость соли 2-го типа увеличивается. Т.е. водный раствор соли 1-го типа может быть рассмотрен как гидротермальный растворитель для плохо растворимых в этих условиях солей 2-го типа [1, 2]. Это может применяться в методе сверхкритического водного окисления (СКВО), где даже невысокие содержания солей 2-го типа при сверхкритических параметрах чреваты закупориваем проточных систем солевыми пробками. На изготовленной проточной установке было проведено более 300 экспериментов с водно-солевыми системами, и параметры некоторых из этих экспериментов приведены в табл. 1.

Системы $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ и $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ были исследованы наиболее подробно при скорости потока 5 мл/мин. Температура и время (длительность) формирования солевой пробки (τ_1) зависят от состава исходной смеси. В растворе без KCl закупоривание возникает через 14 мин. По мере увеличения концентрации KCl (до

0.63-0.76 % мол.) это время возрастает до 97-80 мин, что подтверждает тот факт, что раствор KCl является гидротермальным растворителем, затрудняющим кристаллизацию K₂SO₄. При концентрации 1.02 % мол. KCl и температуре выше 400 °C ожидание более 100 мин не привело к остановке потока раствора, содержащего 0.27 % мол. K₂SO₄, т.е. для подавления образования солевой пробки требуется приблизительно четырехкратное превышение концентрации соли KCl.

Табл. 1. Параметры экспериментов. T_{пар} – температура образования пара, T_{макс} – максимальная температура, τ₁ – время от образования пара до появления пробки.

Концентрация (% мол./% масс.)		T _{пар} (°C)	T _{макс} (°C)	τ ₁ (мин.)	Солевая пробка (температура образования)
Соль 2-го типа	Соль 1-го типа				
Система K ₂ SO ₄ – KCl – H ₂ O. Скорость потока – 5 мл/мин					
K ₂ SO ₄	KCl				
0.1/1	0/0	398	520	-	Нет
0.26/2.5	0/0	400	580	14	Есть (500 °C)
0.27/2.5	0.25/1	400	570	25	Есть (440 °C)
0.27/2.5	1.02/4	407	530	-	Нет
Система K ₂ SO ₄ – K ₂ CO ₃ – H ₂ O. Скорость потока – 5 мл/мин					
K ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃				
0.27/2.5	0.48/3.5	408	725	35	Есть (447 °C)
0.28/2.5	0.70/5	396	570	-	Нет
Система Na ₂ SO ₄ – NaCl – H ₂ O. Скорость потока – 5 мл/мин					
Na ₂ SO ₄	NaCl				
0.13/1	0	385	450	-	Нет
0.26/2	0	392	580	19	Есть (493 °C)
0.27/2	1.29/4	408	487	-	Нет
Система Na ₂ SO ₄ – NaCl – H ₂ O. Скорость потока – 2.5 мл/мин					
Na ₂ SO ₄	NaCl				
0.13/1	0	395	450	10	Есть (395 °C)
0.26/2	0	395	430	0	Есть (395 °C)
0.27/2	1.96/6	406	540	-	Нет
Система NaF – NaCl – H ₂ O. Скорость потока – 2.5 мл/мин					
NaF	NaCl				
0.13/0.3	0	395	511	10	Есть (490 °C)
0.13/0.3	1.28/4	395	502	-	Нет

Для сравнения влияния различных солей 1-го типа на одну и ту же соль 2-го типа были проведены эксперименты с солью 1-го типа K₂CO₃. Фазовая диаграмма соответствующей бинарной системы осложнена областью ненасыщенного расслаивания, которая заканчивается при 415 °C (концентрации жидких фаз 0.7 и 4.2 % мол. K₂CO₃). Условия эксперимента совпадали с предыдущей серией опытов, но

образование солевой пробки наблюдалось лишь при содержании соли 0.48 % мол. K_2CO_3 , а в растворах, содержащих более 0.7 % мол. K_2CO_3 , она не наблюдалась, несмотря на нагрев до 725 °С. Результаты экспериментальных исследований в системах $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ и $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ при температурах до 600-700 °С и давлении пара показывают, что для подавления закупоривания реактора достаточно трехкратного превышения концентрации (% мол.) K_2CO_3 вместо четырехкратного, т.е. раствор 1:2 электролита K_2CO_3 является лучшим гидротермальным растворителем, чем раствор 1:1 электролита KCl .

Системы $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ и $NaF - NaCl - H_2O$. Закупоривание проточного реактора не является равновесным физико-химическим процессом, т.к. помимо кристаллизации соли, вызывающей образование пробки, здесь параллельно имеет место другой процесс – физическое вымывание кристаллизующейся твердой соли из горячей зоны потоком жидкой фазы. Как видно из табл. 1 при скорости потока 5 мл/мин и температурах до 450-520 °С не всегда образуются солевые пробки в даже пересыщенных [2] растворах 0.1 – 0.13 % мол. K_2SO_4 или Na_2SO_4 .

Исследования системы $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ проводились при скоростях потока 5 и 2.5 мл/мин. При скорости потока 5 мл/мин подавление образования пробки в растворе 0.26 % мол. Na_2SO_4 обнаружено при добавлении 1.29 % мол. $NaCl$, т.е. потребовалась пятикратное мольное превышение соли 1-го типа для предотвращения образования солевых пробок (в системе $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ при тех же параметрах требовалось четырехкратное мольное превышение). Понижение скорости потока до 2.5 мл/мин приближает состояние системы к равновесному – в растворе той же концентрации (0.13 % мол. Na_2SO_4) наблюдается практически одновременное появление паровой фазы и образование солевой пробки при 395°С. При этом оказывается, что при меньшей скорости потока для подавления закупоривания реактора требуется большее количество соли 1-го типа. При скорости потока 5 мл/мин было достаточно пятикратного мольного превышения содержания соли 1-го типа, а при 2.5 мл/мин кристаллизация с образованием пробки из раствора с той же концентрацией Na_2SO_4 прекращается лишь при более чем семикратном превышении.

Замена Na_2SO_4 на NaF с сохранением концентрации соли 2-го типа 0.13 % мол. приводит к образованию солевой пробки в проточном реакторе, но при достаточно

высокой температуре ~ 490 °С. Кристаллизация NaF с закупориванием реактора не происходит в растворе, содержащем 1.28 % мол. NaCl, как и в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. То есть превышение концентрации соли 1-го типа в гидротермальном растворителе требуется такое же, как и в случае водных растворов Na_2SO_4 .

ВЫВОДЫ

1. Выявлены основные закономерности и особенности фазового поведения (гетерогенизация СК флюидов; взаимодействия различных критических явлений; изменения растворимости в разбавленных и концентрированных растворах) в ряде тройных гидротермальных систем в статических и проточных условиях при сверхкритических параметрах; показано, что фундаментальные принципы топологической трансформации применимы для данных систем.
2. Впервые исследована тройная система $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 380-530 °С и давлениях до 150 МПа, в которой двойная подсистема ($\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$) осложнена двумя областями расслаивания, и построена новая тройная фазовая диаграмма.
3. Показано существование в данной тройной системе двух моновариантных критических кривых ($\Gamma = \text{ж-тв}$) и ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$), начинающихся в одноименных инвариантных точках «р» и Q системы $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ соответственно. Подтверждено два варианта исчезновения СК флюидной области и взаимодействия двух моновариантных тройных критических кривых ($\Gamma = \text{ж-тв}$) и ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$).
4. На основе полученных кривых растворимости BaCl_2 в водных растворах NaCl при температурах 385-500 °С и равновесном давлении пара показано, что при содержаниях 2.4-3.9 % мол. BaCl_2 и 3.3-4.2 % мол. NaCl температурный коэффициент растворимости BaCl_2 меняет знак с отрицательного на положительный.
5. Создана лабораторная проточная установка для работы с гетерогенными системами при сверхкритических параметрах воды, которая позволила экспериментально обнаружить образование солевых пробок из труднорастворимых солей 2-го типа и влияние добавок солей 1-го типа на их устранение.
6. Для систем $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при двух скоростях потока (2.5 и 5 мл/мин) экспериментально

определены концентрации СК растворов солей 1-го типов (KCl, NaCl, K₂CO₃), при которых подавляется закупоривание реактора при содержании 0.27 и 0.13 % мол. солей 2-го типа (K₂SO₄, Na₂SO₄, NaF). Если добавление солей 1-го типа подавляет кристаллизацию солей 2-го типа, то повышение скорости потока способствует вымыванию кристаллизующихся солей из реактора. На основании полученных экспериментальных результатов могут быть даны рекомендации по устранению закупоривания в проточных системах СКВО.

Список цитируемой литературы:

1. Валяшко, В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
2. Равич, М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях / М.И. Равич – М.: Наука, 1974. – 151 с.
3. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики. В 2 ч. Ч. 2 Бинарные смеси / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ, 1936. – 440 с.
4. Урусова, М.А. Фазовая диаграмма системы K₂SO₄ – KCl – H₂O в области гетерогенизации гомогенных сверхкритических флюидов / М.А. Урусова, В.М. Валяшко, И.М. Григорьев // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – N. 3. – С. 456-470

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. **Макаев, С.В.** Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе / **С.В. Макаев**, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – N 4. – С. 75-89.
2. Урусова, М.А. Исследование фазовой диаграммы системы BaCl₂ – NaCl – H₂O при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа / М.А. Урусова, **С.В. Макаев**, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – N 2. – С. 92-113.
3. Систер, В.Г. Возможность получения биодизеля в сверхкритических условиях / В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, А.Е. Гехман, В.М. Валяшко, **С.В. Макаев** // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – N 11. – С. 46-48.

4. Малеева, Е.В., Сверхкритические фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ / Е.В. Малеева, **С.В. Макаев**, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Суздаль. – 2009. – С. 89.
5. **Макаев, С.В.** Сверхкритические фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа / **С.В. Макаев**, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь. – 2010. – С. 211.
6. **Макаев, С.В.** Влияние добавок хорошо растворимых электролитов на явления солеотложения в сверхкритических флюидах / **С.В. Макаев**, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь. – 2010. – С. 291.
7. **Макаев, С.В.** Исследование фазовых переходов в тройной системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях / **С.В. Макаев**, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии, Черноголовка. – 2010. – С. 174.
8. **Макаев, С.В.** Тройные водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях – гетерогенизация сверхкритических флюидов и особенности критических явлений / **С.В. Макаев**, М.А. Урусова, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сборник трудов ежегодной научной конференции-конкурса ИОНХ РАН, Москва. – 2010. – С. 126.
9. **Макаев, С.В.** Исследование сверхкритических фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ / **С.В. Макаев**, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов I конференции молодых ученых ИОНХ РАН, Москва. – 2011.
10. **Макаев, С.В.** Строение фазовой диаграммы тройной системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях / **С.В. Макаев**, М.А. Урусова, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов VI Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Листвянка. – 2011. – С. 232-233.

- 11. Makaev, S.V.** Heterogenization of supercritical fluid and solubility in ternary system $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ / **S.V. Makaev**, E.V. Maleeva, N.S. Ivanova, M.A. Urusova, V.M. Valyashko // Proceedings of the XVIII International Conference on chemical thermodynamics in Russia, Samara. – 2011.
- 12. Макаев, С.В.** Процессы солеотложения в проточных водно-солевых системах в связи с проблемами сверхкритического водного окисления / **С.В. Макаев**, В.М. Валяшко // Тезисы докладов VII Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Зеленоградск. – 2013. – С. 177-178.
- 13. Макаев, С.В.** Влияние органических растворителей на процессы солеотложения в водно-солевых системах в процессах СКВО / **С.В. Макаев**, В.М. Валяшко, Н.С. Иванова // Тезисы докладов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Самара. – 2013. – С. 252-255.
- 14. Макаев, С.В.** Влияние добавок солей на процесс сверхкритического гидролиза биомассы микроводорослей / **С.В. Макаев**, В.М. Валяшко, Н.С. Иванова // Тезисы докладов VIII Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Зеленоградск. – 2015. – С. 296-298.

Благодарности

Автор искренне признателен своему научному руководителю В.М. Валяшко за обучение методам физико-химического анализа и неоценимую помощь и поддержку во время выполнения работы.

Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов член-корреспондента РАН А.Е. Гехмана, д.х.н. М.Н. Родникову, к.х.н. М.А. Урусову, Н.С. Иванову, к.х.н. К.Г. Кравчука, Т.М. Битохова, И.М. Григорьева, д.х.н. В.А. Кецко, д.х.н. С.П. Губина к.х.н. И.А. Солонину, к.х.н. Д.Ф. Кондакова (ИОНХ РАН), к.х.н. А.Ф. Редькина, Н.Н. Жданова (ИЭМ РАН), к.г.-м.н. А.В. Зотова (ИГЕМ РАН).