

УДК 66.061.35

ЭКСТРАКЦИЯ СУММАРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА *KIVITER* МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНОМ

© 2021 г. Е. Н. Баэрндс^{1,*}, Л. С. Григорьева^{2,**}, Н. Н. Остроухов^{1,***}

¹ *VKG OIL AS, 30328 Кохтла-Ярве, Эстония*

² *Вирумааский колледж ТТУ, 30322 Кохтла-Ярве, Эстония*

**e-mail: safety777@gmail.com*

***e-mail: larisa.grigorieva@ttu.ee*

****e-mail: nikolai.ostrouhhov@vkg.ee*

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 02.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Изучен процесс экстракции метилизобутилкетонем водорастворимых суммарных алкилрезорцинов из подсмольной воды сланцехимического производства *Kiviter*. Рассмотрено влияние объемного соотношения контактирующих фаз, времени и скорости перемешивания, температурного режима, а также исходной концентрации суммарных фенолов на степень их извлечения. Получена максимальная степень извлечения 99%. Показаны преимущества метилизобутилкетона (МИБК) перед бутилацетатом (БА), который используют на действующем производстве.

Ключевые слова: *экстракция, водорастворимые суммарные алкилрезорцины, метилизобутилкетон, бутилацетат, подсмольная вода*

DOI: 10.31857/S002311772103004X

Высокотехнологичная комплексная переработка сланца с целью получения сырья для химической продукции, в том числе индивидуальных сланцевых алкилрезорцинов, поликонденсационных смол и т.д., не теряет своей актуальности.

Фенолы сланцеперерабатывающего производства *VKG OIL AS* (Эстония) представлены алкилпроизводными резорцина (РЗ). Различают масло- и водорастворимые фенолы, которые накапливаются в технических стоках на разных этапах переработки сырья и получения товарных продуктов. Уникальность сланцевых алкилрезорцинов (АР) обусловлена их природным происхождением. На мировом рынке не найдено аналогов таких многоатомных фенолов [1].

Основным источником суммарных водорастворимых фенолов ($\Sigma\text{Ф}$) являются подсмольные воды *Kiviter*. Содержание водо- и маслорастворимых фенолов – более 5.4 кг/т сухого сланца, из них 1.5 кг/т сырья приходится на 5-метилрезорцин (5-МР). Одноатомные фенолы составляют примерно 3% от водорастворимых фенолов [2]. Фенолы, образующиеся при термической переработке сланца (450–500°C), в конденсационной системе распределены между смолой и смоляной водой. После очистки от масел средняя концен-

трация водорастворимых $\Sigma\text{Ф}$ в подсмольных водах находится в интервале от 6 до 11 г/л. Фенольную воду (ФВ) направляют на установку дефеноляции, затем проводят биологическую очистку обесфеноленной воды.

Кроме суммарных фенолов сланцевые производственные воды содержат сернистые соединения, свободный аммиак, летучие и связанные соли аммония. В подсмольных водах присутствует небольшое количество уксусной кислоты, кетон и других химических примесей.

Негативное влияние фенолсодержащих вод на окружающую среду проявляется в поглощении растворенного кислорода, что нарушает экосистему живых организмов. Фенольные соединения токсичны уже при низких концентрациях. Токсичность зависит от их строения, растворимости в воде, летучести и других особенностей. Сброс фенольных вод на очистные сооружения и в водоемы без предварительного обесфеноливания недопустим.

Наиболее эффективный способ очистки сланцевых подсмольных вод с концентрацией $\Sigma\text{Ф}$ более 2 г/л – их экстракция органическими растворителями [3]. На установке дефеноляции *Kiviter* обезвреживание сточных вод проводят в полых

колоннах распылительного типа. В качестве экстрагента используют технический БА – смесь бутилацетата и изобутилацетата (ИБА). При температуре до 40°C степень обесфеноливания достигает 92–97% [3]. Процесс гидролиза БА во время его регенерации сопровождается выделением уксусной кислоты, что приводит к потерям БА и повышает коррозию оборудования. В процессе используют острый пар, что также способствует гидролизу. Применение глухого пара позволяет избежать разбавления разделяемой смеси водой. Однако обогрев глухим паром предполагает увеличение энергетических затрат вследствие низкого коэффициента теплопередачи.

Указанные причины требуют замены (частичной или полной) БА другим эффективным экстрагентом, не склонным к гидролизу. Выбор растворителя, который отвечает нормативным, производственным и экономическим критериям, приобретает первостепенное значение.

В [4–8] приведены данные для технических вод коксохимического производства, содержащих фенол, двух- и трехатомные фенолы. В качестве экстрагентов рекомендуют БА, МИБК, диизопропиловый эфир (ДИПЭ), метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и их смеси с различными добавками.

В [4] предложено проведение экстракции фенолов из сточных вод смесью следующего состава, мас. %: метилизобутилкетон (60–99) – анизол (1–40) – мезитилен (0–20). Отмечено, что использование указанной смеси оказывает положительный эффект на снижение общего показателя ХПК обесфеноленной воды. Добавление мезитилена приводит к уменьшению остаточной концентрации МИБК в очищенной воде. При этом степень экстракции фенолов остается постоянной.

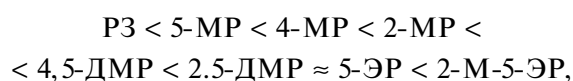
Согласно [5], фенолы экстрагируют из фенолсодержащих сточных вод с помощью двух растворителей *A* и *B*. В качестве *A* предложены: МИБК, БА, ИБА, смесь кетон-эфир. Растворителем *B* могут быть: ДИПЭ, этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) или трет-амилэтиловый эфир (ТАЭЭ).

В [6, 7] изучен процесс извлечения водорастворимых фенолов экстракцией МИБК и ДИПЭ. Объектом исследования служила ФВ коксохимического производства. Значения K_D для системы ФВ – МИБК определены при температурах: 30, 50, 75°C, концентрации растворенных фенолов в исследуемой воде 1.5–3.0 г/л. Показано, что для извлечения фенолов из технических вод достаточно количества МИБК, взятого по отношению к воде $MI\text{BK}/\text{ФВ} = r_{\text{мас}} \geq 0.14$ (двухатомных) и ≥ 0.4 (трехатомных). Массовый расход ДИПЭ при достижении той же степени выделения двухатомных и трехатомных фенолов из сточных вод значительно больше: $r_{\text{мас}} \geq 1.4$ и ≥ 8 соответственно. Активность МИБК и ДИПЭ по отношению к

двухатомным фенолам и фенолу обусловлена способностью фенольной гидроксильной группы (ОН) к образованию водородной связи с кислородом карбонильной группы кетона (C=O) и эфира (C–O). Водородная связь с карбонильным кислородом МИБК прочнее, поэтому ДИПЭ более эффективный экстрагент, чем ДИПЭ для очистки сточных вод коксохимического производства. МИБК можно регенерировать путем вакуумной дистилляции.

В [8] отмечено, что ДИПЭ легко образует взрывоопасные пероксиды. В отличие от него МТБЭ пероксидов не образует. Эффективность МТБЭ в значительной степени выше показателей ДИПЭ и диэтилового эфира (ДЭЭ), предлагаемых в качестве экстрагентов двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина, гидрохинона). В подсмольной воде сланцехимического производства указанные соединения содержатся в незначительном количестве.

Закономерности распределения сланцевых алкилрезорцинов при экстракции БА, ДИПЭ и их смесью изучены в [9]. Исследованы образцы подсмольной воды с концентрацией суммарных водорастворимых фенолов 10–12 кг/м³. Экстракция была проведена при 20, 40, 60°C, изменении объема БА в смеси с ДИПЭ от 0 до 100% с различным количеством экстрагента. Показано, что повышение температуры приводит к уменьшению коэффициента распределения K_D суммарных фенолов. Увеличение объемной доли БА в экстрагирующей смеси способствует более высокому значению K_D . Алкилрезорцины имеют различные коэффициенты распределения. Степень извлечения сланцевых алкилрезорцинов БА, ДИПЭ или их смесью увеличивается в ряду:



где P3 – резорцин, 5-МР – 5-метилрезорцин, 4-МР – 4-метилрезорцин, 2-МР – 2-метилрезорцин, 4,5-ДМР – 4,5-диметилрезорцин, 2,5-ДМР – 2,5-диметилрезорцин, 5-ЭР – 5-этилрезорцин, 2-М-5-ЭР – 2-метил-5-этилрезорцин.

Результаты предварительного исследования экстракции сланцевых водорастворимых ΣФ МИБК представлены в [10]. Установлено, что МИБК имеет ряд преимуществ по сравнению с БА, а именно: он способен извлекать из воды не только фенолы, но и другие органические соединения, снижая химическое потребление кислорода (ХПК). Этот экстрагент не склонен к гидролизу. Методом экстракции суммарных фенолов МИБК при их содержании в подсмольной воде 3.0–6.3 г/л получена степень извлечения 93–99%. Отмечено, что изменение показателя pH водной фазы не оказывает влияния на качество экстракции.

Таблица 1. Состав и содержание основных АР в подсмольной воде производства *Kiviter*

Содержание фенолов в подсмольной воде, г/л						
РЗ	2-МР	5-МР	4-МР + 2,5-ДМР	5-ЭР + фенол	4,5-ДМР	ΣФ
0.611	0.121	4.308	1.275	1.116	1.982	9.414
0.751	0.146	4.087	1.314	1.452	2.130	9.880
0.664	0.126	4.811	1.511	1.360	2.256	10.727
0.775	0.229	4.904	1.632	1.386	2.277	11.203
0.928	0.598	5.171	2.342	1.573	3.458	14.070
1.179	0.730	6.587	2.752	1.612	3.584	16.444

Таблица 2. Характеристики ФВ и метод экстракции (экстрагент МИБК)

№ образца ФВ	Плотность ФВ при 20°C, г/см ³	Содержание ΣФ в день отбора, г/л	Метод экстракции	Содержание ΣФ на 4-й день хранения, г/л
1	0.998	9.41	Экстракция одноступенчатая	9.0*
2	0.999	9.88	То же	9.6*
3	1.001	11.20	Экстракция одноступенчатая, многоступенчатая по способу А	10.7*
4	1.003	14.07	Экстракция одноступенчатая	—
5	1.005	16.44	Экстракция многоступенчатая по способам А и Б	—

* Без существенных изменений подсмольная вода может храниться без доступа света не более 3–4 дней при температурах 0–5°C.

Проведен сравнительный анализ состава промышленных сточных вод коксохимического и сланцехимического производств, а также применяемых для их обесфеноливания экстрагентов. Промышленное применение экстрагирующих смесей усложняет технологическую схему и приводит к повышению стоимости конечного продукта. Изучение влияния различных факторов на выделение суммарных водорастворимых сланцевых алкилрезорцинов производства *Kiviter* экстракцией МИБК, определение их оптимальных значений – цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы пять образцов технической фенольной воды *Kiviter* с разной концентрацией суммарных фенолов – от 9 до 16 г/л. Состав, характеристики ФВ и метод экстракции (одноступенчатая и многоступенчатая) представлены в табл. 1, 2. Извлечение ΣФ МИБК проводили при температурах 30–40°C. Независимо от метода расчетные количества исходной ФВ и МИБК, необходимые для проведения одного опыта, подогревали на водяной бане до выбранной температуры экстракции. Отклонения температуры в ходе эксперимента составляли ±2°C. Гидродинамические показатели процесса в рамках поставленной задачи не рассматривались.

Одноступенчатую экстракцию проводили с использованием мешалки *Ika Eurostar 20 Digital* и элемента *R 1342* пропеллерного типа в соответствии с руководством и рекомендациями [11, 12].

Отмеренные мерным цилиндром объемы воды и экстрагента переносили в химический стакан, помещенный в водяную баню. После смешивания экстрагента и ФВ в определенном соотношении, поддерживая необходимую температуру опыта, проводили экстракцию с фиксированным числом оборотов в течение выбранного цикла: время перемешивания (τ_{mix} , мин) + время отстаивания (τ_{set} , мин). После окончания цикла отбирали пробы экстракта и рафината для качественного анализа методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и рефрактометрии. При необходимости цикл ($\tau_{mix} + \tau_{set}$) повторяли. Экстракцию продолжали в этом же стакане, сохраняя постоянными все параметры процесса.

После τ_{set} повторно отбирали пробы экстракта и рафината для анализа. Аналогично проводили серию опытов в цикле ($\tau_{mix} + \tau_{set}$) несколько раз в зависимости от полученных результатов. На основе предварительных данных, полученных методом рефрактометрии и ТСХ, осуществляли количественный анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Результаты одноступенчатой экстракции были использованы в расчетах многоступенчатой экстракции. Способы многоступенчатой экстракции исследованы для определения эффективности МИБК и оптимизации процесса в практических условиях.

Метод *многоступенчатой экстракции* изучен по схемам прямооточного и фракционного экстрагирования (способы А и Б), описанных подробно в [13].

В способе А (*Ika Eurostar 20 Digital*, элемент *R 1342*) для каждой стадии экстрагент был разделен на равные части по количеству предполагаемых ступеней экстракции в соответствии с выбранным объемным соотношением фаз. Экстракцию проводили при постоянном числе оборотов механической мешалки в течение определенного цикла ($\tau_{mix} + \tau_{set}$), мин. На каждой стадии при окончании τ_{set} фазы экстракта и рафината разделяли в теплоизолированной делительной воронке. Отбирали пробы фаз для анализа. Затем количественно определяли содержание в них сланцевых АР: в экстракте – методом ВЭЖХ, в рафинате – методом спектрофотометрии. Объем пробы рафината составлял 1 мл.

В способе Б (магнитная мешалка *Ika RET basic safety control*, элемент *Ikaflon 30*) для каждой стадии перемешивания исходную воду и экстрагент разделяли на равные части по числу предполагаемых ступеней. Экстракцию проводили в течение определенного временного (мин) цикла ($\tau_{mix} + \tau_{set}$) при фиксированных температуре и числе оборотов (n). Отмеренные мерным цилиндром объемы ФВ и МИБК переносили в химический стакан, помещенный на разогретую до температуры опыта магнитную мешалку. Отстаивание и разделение фаз проходило в одном сосуде. При достижении τ_{set} экстракт, отделенный в полном объеме с помощью градуированной пипетки, переносили в следующий химический стакан с подготовленной исходной ФВ. В первый (предыдущий) стакан с частично экстрагированной водной фазой доливали свежую порцию приготовленного экстрагента. Экстракцию продолжали при постоянных выбранных условиях. В результате многократных переносов получали равное число разделенных фаз экстракта и рафината. Количественный анализ фаз на содержание в них сланцевых фенолов проводили ВЭЖХ – в экстракте, спектрофотометрически – в рафинате.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Перед проведением каждой серии экспериментов были измерены ареометром плотности МИБК и образца ФВ по стандартным методикам производства *Kiviter* при 20°C.

Для качественной оценки процесса экстракции выбраны методы рефрактометрии и ТСХ – наиболее быстрые и доступные. Коэффициенты рефракции n_d^{20} определяли с помощью автоматического прибора *Rudolph Research J57*. Степень насыщения экстрактов алкилпрезорцинами изучена на основании прироста их показателя n_d^{20} по отношению к № $n_d^{20} = 1.3972$ для МИБК, используемого в конкретном эксперименте.

Для ТСХ применяли пластины: *SilicaGel/TLC cards Fluka 60*. Элюентом служила смесь, об. %: толуол (C_7H_8) – 70, ацетонитрил (CH_3CN) – 30; проявителем – 1%-ный раствор пероксидисульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Пластины с полученными хроматографическими пятнами были отсканированы в области видимого спектра и обработаны с помощью компьютерной программы *Sorbfil*. Стандартом выбран 5-МР, так как в подсмольной воде его содержание ~30%.

Количественный анализ подсмольной воды и экстрактов осуществлен методом ВЭЖХ. Жидкостной хроматограф *Knauer Smartline* имеет спектрофотометрический детектор *UV 250*, хроматографическую колонку *Adsorbosphere XL ODS 5μ* с внутренним диаметром 4.6 мм, длиной 250 мм, которая заполнена обращенно-фазовым сорбентом с размером частиц 5 мкм и привитыми группами C18. Замер оптической плотности проведен при длине волны 254 нм. Защитная предколонка *Adsorbosphere XL C18 5μ* имеет внутренний диаметр 3.0 мм и длину 7.5 мм. В качестве элюента использован 20%-ный раствор CH_3CN в деионизированной воде. С помощью компьютерной программы *DataApex Clarity* произведен автоматический расчет содержания $\Sigma\Phi$ в анализируемых образцах. Компонентный состав идентифицированных АР получен в соответствии с внутренней методикой, используемой на производстве *Kiviter*.

Содержание остаточных водорастворимых фенолов в рафинатах количественно определяли на спектрофотометре *Camspec UV-Vis M501* со спектральным диапазоном волн $\lambda = 190-1100$ нм. Для снятия спектров при $\lambda_{max} = 290$ нм использовали кварцевые кюветы, $l = 10$ мм.

Оценку экстрагирующей способности МИБК проводили на основании расчета коэффициента распределения K_D суммарных АР по формуле

$$K_D = \frac{C_o}{C_w},$$

где C_o – суммарная аналитическая концентрация вещества в органической фазе, г/л, C_w – суммарная аналитическая концентрация вещества в водной фазе после экстракции, г/л [13, 14].

При высоких равновесных концентрациях фенолы в растворах часто могут находиться в ассо-

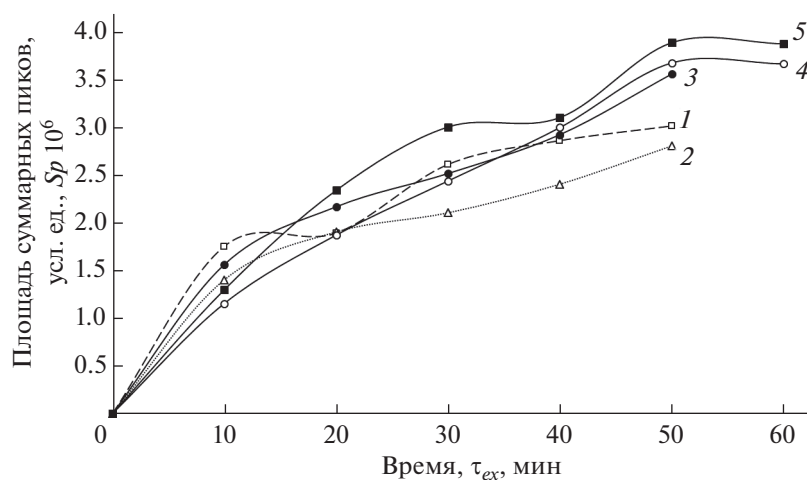


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $\Sigma\Phi$ от времени экстракции для различного объемного соотношения контактирующих фаз МИБК/ФВ: 1 – $t = 40^\circ\text{C}$, $r_v = 1/5$, $n = 100 \text{ мин}^{-1}$; 2 – $t = 40^\circ\text{C}$, $r_v = 1/5$, $n = 120 \text{ мин}^{-1}$; 3 – $t = 40^\circ\text{C}$, $r_v = 1/5$, $n = 150 \text{ мин}^{-1}$; 4 – $t = 30^\circ\text{C}$, $r_v = 1/6$, $n = 150 \text{ мин}^{-1}$; 5 – $t = 30^\circ\text{C}$, $r_v = 1/8$, $n = 150 \text{ мин}^{-1}$.

цированном состоянии, поэтому определение константы распределения фенольных производных (K) затруднено [15]. Повышенное содержание фенолов в водной фазе способствует их димеризации в органической фазе. Вследствие этого коэффициент распределения (K_D) будет большой при неравенстве $K \neq K_D$. Если образование димеров происходит в водной фазе, то K_D имеет малые значения. При небольших концентрациях фенолов в фазах димеризации не происходит и соблюдается закон Нернста ($K \approx K_D$), справедливый для идеальных растворов. При определении K_D часто используют отношение общих концентраций вещества в фазах [16]. K_D – показатель эффективности достижения равновесия в экстракционной системе. В отличие от константы распределения (K) он зависит от условий экстракции, которые могут быть отрегулированы.

Степень извлечения суммарных водорастворимых сланцевых фенолов рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{x_o}{x_{pw}} \times 100,$$

где ε – степень экстракции $\Sigma\Phi$ из подсмольной воды, %; x_o – количество $\Sigma\Phi$, перешедших в органическую фазу, г; x_{pw} – количество $\Sigma\Phi$ в подсмольной воде, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одноступенчатая экстракция с перемешиванием. Информация о проведении экстракции сланцевых $\Sigma\Phi$ с перемешиванием в лабораторных условиях отсутствует. Для извлечения целевых

компонентов, в основном, применяют встряхивание в делительных воронках. Показатель pH, компонентный состав ФВ, температура процесса, время контакта фаз, способ перемешивания и др. могут оказывать воздействие на качество экстракции как положительное, так и отрицательное. Во время эксперимента изучено влияние следующих факторов на эффективность извлечения суммарных фенолов из технических вод производства *Kiviter*:

- r_v – объемное соотношение фаз (в работе принято МИБК/ФВ),
- t – температура, $^\circ\text{C}$,
- n – скорость перемешивания, мин^{-1} ,
- τ_{ex} – время экстракции, включающее один или несколько циклов ($\tau_{mix} + \tau_{set}$), мин,
- C_{pw} – начальная концентрация $\Sigma\Phi$ в подсмольной воде, г/л.

Влияние объемного соотношения фаз МИБК/ФВ от 1/1 до 1/8 на степень извлечения сланцевых фенолов рассмотрено параллельно со временем экстракции при 30 и 40°C для ФВ № 1. Один цикл экстракции (мин) включал перемешивание и отстаивание ($\tau_{mix} + \tau_{set}$) = (5 + 5). Степень насыщения экстрактов $\Sigma\Phi$ изучена методом ТСХ по изменению суммарных площадей пиков во времени (рис. 1). Как следует из проведенного эксперимента, степень обесфеноливания (ε), равная 99%, достигается при 40°C , $\tau_{ex} = 50$ мин для $r_v = 1/5$. Значения ε , % – 88.4 ($r_v = 1/6$) и 78.4 ($r_v = 1/8$) получены экстракцией при 30°C в течение 60 мин. Следует заметить, что не всегда можно выявить прямую зависимость из-за непостоянства компонентного состава сланцевых АР в исходной ФВ (рис. 1, кривые 1, 2).

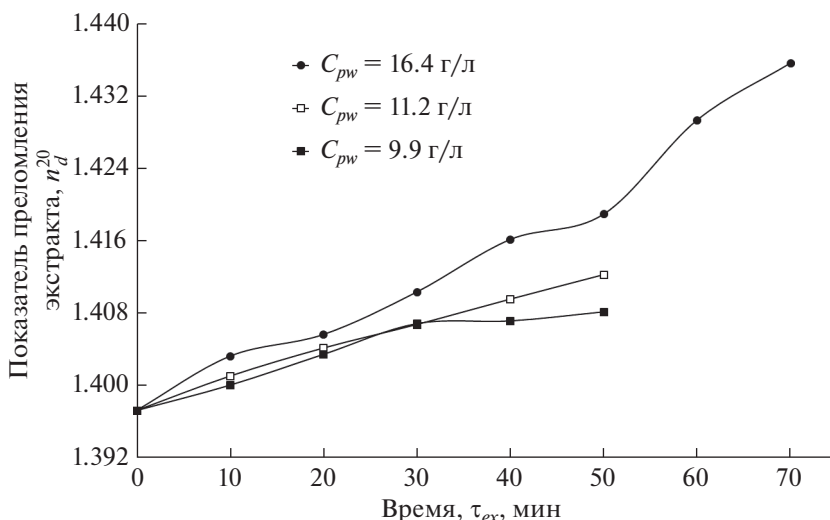


Рис. 2. Изменение показателя преломления экстракта n_d^{20} во времени для ФВ с различным содержанием сланцевых $\Sigma\Phi$.

В ходе выполнения работы определено время экстракции, необходимое для достижения глубокой очистки ФВ, содержащей от 10 до 16 г/л $\Sigma\Phi$ – образцы №№ 2, 3, 5 (рис. 2). Показано, что проведение экстракции в течение 70 мин позволяет извлечь $\Sigma\Phi$ из подсмольной воды с $C_{pw} = 16.4$ г/л в среднем на 80%. Очевидно, что повышенное содержание фенолов в водной фазе требует увеличения времени экстракции или расхода МИБК. Во избежание значительной длительности процесса возможно варьирование переменных τ_{mix} и τ_{set} , мин для многоступенчатой экстракции.

Исследовано влияние скорости перемешивания в диапазоне 100–260 мин^{-1} на степень извлечения $\Sigma\Phi$ при температурах 30°C и 40°C (ФВ № 2). Установлено, что при 30°C, $n > 200$ мин^{-1} степень

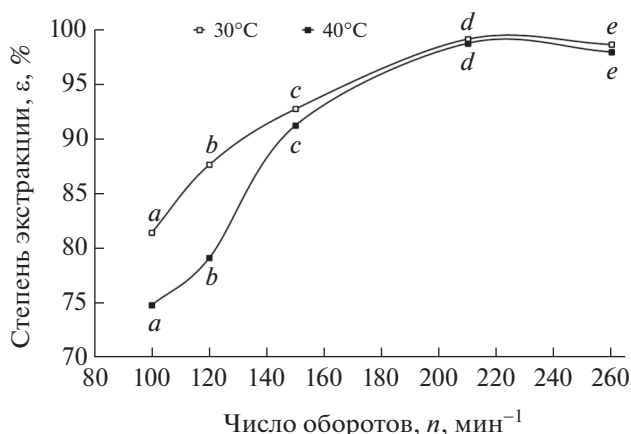


Рис. 3. Зависимость степени извлечения $\Sigma\Phi$ от скорости перемешивания при различном объемном соотношении фаз МИБК/ФВ: a – 1/8, b – 1/6, c – 1/5, d – 1/1, e – 1/2.5.

извлечения $\Sigma\Phi$, в среднем, составляет 99% (рис. 3). Известно, что массообмен проходит с большей скоростью за счет развития поверхности контакта фаз под влиянием дополнительной механической энергии, однако увеличение числа оборотов мешалки целесообразно до некоторого предела. Склонность сланцевой подсмольной воды с повышенным содержанием $\Sigma\Phi$ (> 10 г/л) к образованию эмульсии ограничивает скорость перемешивания (≤ 150 мин^{-1}).

Составлены соответствующие материальные балансы одноступенчатой экстракции $\Sigma\Phi$ БА и МИБК в расчете на 1000 кг подсмольной воды (ФВ № 4) со средним содержанием $\Sigma\Phi$ 14.0 г/л (рис. 4). Плотность ФВ при 20°C – 1.003 г/см³. Учтены взаимные растворимости жидких фаз для каждого экстрагента при $r_v = 1/5$. Используются данные: для БА и МИБК [17]; ϵ – 97 (БА) и 99% (МИБК) [10].

Показано, что применение МИБК позволяет добиться качественных и нормативных показателей по содержанию $\Sigma\Phi$ в очищенной воде, г/л – 0.14 (рис. 4, б). Массовый расход кетона ниже, чем эфира. На практике экстракцию проводят непрерывно. Регенерированный из рафината экстрагент подают повторно в экстракционную колонну. В случае использования БА возникают его потери в результате гидролиза. Несмотря на то что в воду переходит 17.29 кг МИБК (рис. 4, б), этот растворитель можно практически полностью регенерировать. Он не подвержен гидролизу. Бутилацетат с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 90.2°C, состав которой (мас. %) – 28.7 БА и 71.3 воды; азеотроп МИБК – вода содержит (мас. %) 75.7 МИБК и 24.3 воды. Его температура кипения 87.9°C.

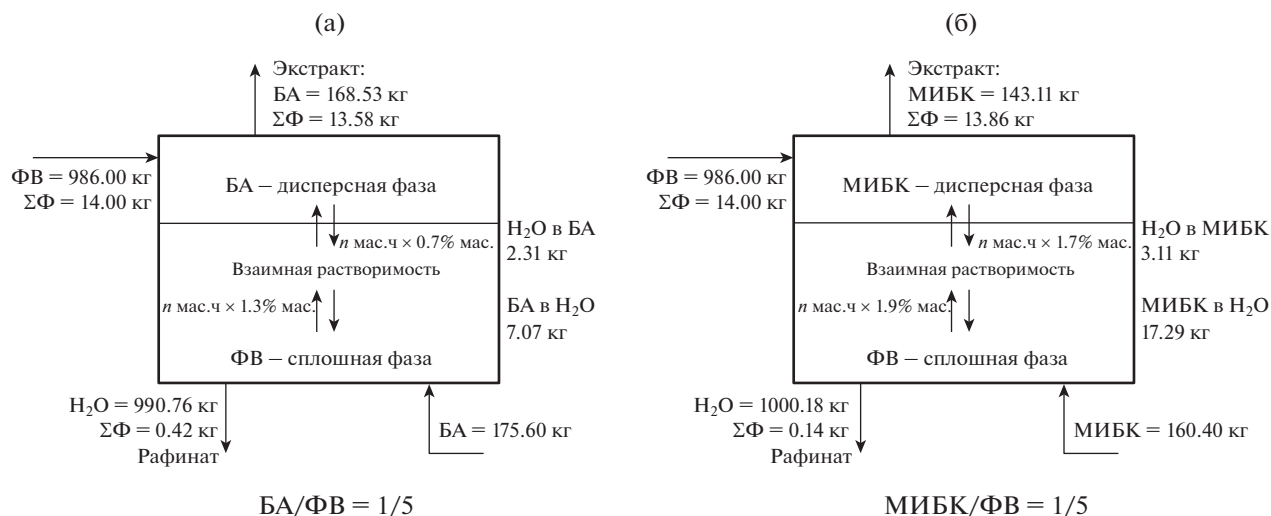


Рис. 4. Материальный баланс одностадийной экстракции $\Sigma\Phi$ из 1000 кг подсмольной воды с учетом взаимной растворимости органической и водной фаз ($C_{pw} = 14$ г/л).

На основании обобщенного анализа одноступенчатой экстракции водорастворимых АР МИБК, установлено, что их содержание в подсмольной воде определяет факторы оптимизации процесса обесфеноливания (табл. 3). Каждому образцу ФВ будет соответствовать своя кривая распределения $\Sigma\Phi$ между органической и водной фазами. Таким образом, регулируя параметры процесса экстракции, можно создать условия, при которых K_D алкилрезорцинов будет наиболее эффективным.

Известно, что одноступенчатую экстракцию, в основном, применяют с целью проведения грубой очистки. В производственных масштабах часто не удается добиться результатов, полученных в лабораторных условиях. Это во многом зависит от качества и свойств растворителя, конструкции и производительности экстракционной колон-

ны, правильно подобранных параметров технологического режима. Для достижения эффективных показателей необходимо проводить многоступенчатую экстракцию.

На практике концентрация $\Sigma\Phi$ в подсмольной воде бывает более 14 г/л. На действующей установке в таком случае расход используемого БА составляет 30–35 мас. % по отношению к ФВ. Степень извлечения АР достигает $\leq 97\%$.

Многоступенчатая экстракция с перемешиванием. Для многоступенчатой прямоточной экстракции (способ А) при 30°C определено время цикла ($\tau_{mix} = 8$ мин, $\tau_{set} = 10$ мин). Полное время 5-ступенчатой экстракции 90 мин. С использованием литературных источников [13, 15, 16] проведен предварительный расчет числа ступеней экстракции, ожидаемой степени очистки для ФВ № 3. Получены данные ($r_v = 1/6$, число ступеней

Таблица 3. Предварительные результаты одноступенчатой экстракции $\Sigma\Phi$ из технической воды при 30 и 40°C

Одноступенчатая экстракция с одним циклом $\tau_{mix} + \tau_{set}$					
C_{pw} , г/л	соотношение фаз МИБК _{об} /ФВ _{об} , r_v	число оборотов, n , мин ⁻¹	время экстракции, τ_{ex} , мин	средний коэффициент распределения, K_D	степень экстракции, ϵ , %
9.9	1/1	210	2 + 4 = 6	49.4	99.1
	1/2.5	260	2 + 7 = 9	37.5	98.7
Одноступенчатая экстракция с повтором цикла, $i \cdot (5 + 5)$, $i = 4, 5, 6, 7$					
10.7	1/5	150	25 + 25 = 50	26.2	99.1
9.4	1/5	120	20 + 20 = 40	25.1	95.6
9.9	1/6	150	30 + 30 = 60	23.2	97.5*
11.2	1/8	150	30 + 30 = 60	—	91.1*
16.4	1/6	150	35 + 35 = 70	—	78.9*

* Эксперимент проведен при 40°C.

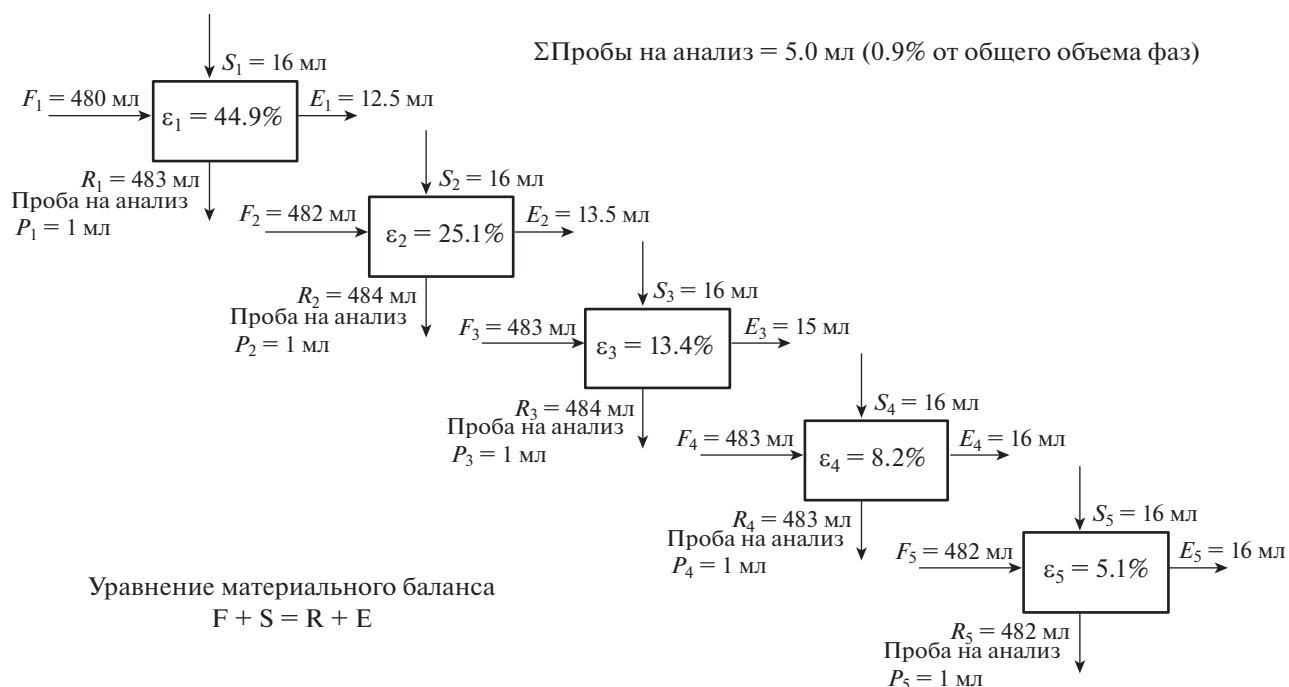


Рис. 5. Схема материального баланса простой многоступенчатой экстракции для объемного соотношения МИБК/ФВ = 1/6 (30°C).

$N = 5$, степень очистки ФВ ~97%), на основе которых проведен эксперимент. Материальный баланс многоступенчатой экстракции ΣФ представлен на рис. 5, из которого следует, что для ФВ с содержанием ΣФ ~ 11 г/л получена $\epsilon = 96.7\%$. Количество остаточных фенолов в рафинате после пятой ступени составляет 0.36 г/л. Во время эксперимента выявлено непостоянство коэффициента распределения K_D суммарных АР. Это связано с тем, что K_D индивидуальных сланцевых АР зависит от их строения, свойств, концентрации и соотношения в ФВ. Поэтому они извлекаются в разной степени. Количественные данные, полученные при 30°C, $n = 150 \text{ мин}^{-1}$, представлены в табл. 4. Расчеты коэффициента распределения каждой следующей ступени произведены по отношению к соответствующему содержанию ΣФ в водной фазе предыдущей ступени экстракции. Определено, что степень извлечения ΣФ из воды при числе ступеней $N = 4$ для $r_v - 1/4$ и $1/5$ прак-

тически одинакова. Объемное соотношение $r_v = 1/6$ малоэффективно для достижения $\epsilon \geq 98\%$. Необходимо добавить число ступеней, но при значительном повышении содержания ΣФ в водной фазе рациональнее увеличить расход экстрагента, поэтому изучено извлечение АР из ФВ № 5 с $C_{pw} = 16.4 \text{ г/л}$ при 30 и 40°C, $r_v = 1/2$ (рис. 6, 7).

Показано, что концентрация (г/л) ΣФ в рафинате составляет 0.32 (30°C) и 0.50 (40°C); $\epsilon, \%$ – 98.0 и 96.7 соответственно (рис. 6, кривые 1, 2). Предпочтительно проведение экстракции при 30°C, так как рост температуры процесса способствует улучшению растворимости АР в воде и снижению их K_D . Одновременно повышение температуры приводит к уменьшению растворимости МИБК в воде и увеличению растворимости воды в МИБК [6]. С практической точки зрения температура экстракции 40°C допустима в верхней части экстракционной колонны для поддержания температурного градиента. Как следует из

Таблица 4. Результаты проточной многоступенчатой экстракции ΣФ ($C_{pw} \sim 11 \text{ г/л}$)

Объемное соотношение фаз МИБК/ФВ, r_v	Коэффициент распределения суммарных АР, K_D					$\epsilon, \%$
	число ступеней экстракции, N					
	1	2	3	4	5	
1/4	24.7	34.9	22.4	18.1	–	94.6
1/5	22.5	40.6	21.4	18.6	–	94.3
1/6	27.1	35.8	24.8	17.1	12.1	96.7

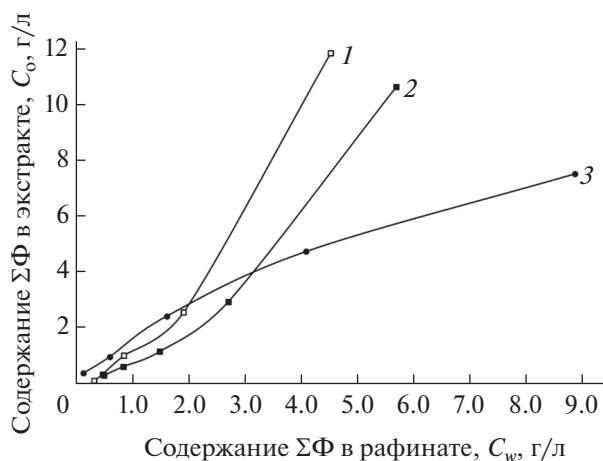


Рис. 6. Изотермы экстракции $\Sigma\Phi$: 1 – 30°C, 2 – 40°C (способ А, $r_v = 1/2$); 3 – 30°C (способ Б, $r_v = 1/5$).

рис. 6, значительное уменьшение содержания $\Sigma\Phi$ в водной фазе уже на первой ступени очистки показывает высокую экстрагирующую способность МИБК по отношению к сланцевым АР. Однако после четвертой ступени их экстрагирование происходит в меньшей степени. Увеличение числа ступеней приводит к перерасходу экстрагента и более длительному процессу обесфеноливания исходной воды.

Применение противоточной многоступенчатой экстракции обеспечивает большую степень извлечения $\Sigma\Phi$, а также позволяет снизить расход экстрагента. Составление треугольных диаграмм для системы подсмольная вода – суммарные фенолы – растворитель затруднено сложным и не-

постоянным составом суммарных АР. Графический метод построения ограничен взаимной растворимостью воды и МИБК. Противоточную экстракцию, в основном, осуществляют на экспериментальных установках. В лабораторных условиях для $r_v = 1/5$ был использован метод фракционного экстрагирования (способ Б). Иногда такой способ называют псевдопротивоточным.

Для фракционной экстракции $\Sigma\Phi$ по способу Б (рис. 6, кривая 3) выбран цикл, мин $\tau_{mix} + \tau_{set} = 1.5 + 2$. Каждая ступень экстракции включает пять циклов. Длительность полной пятиступенчатой экстракции 87.5 мин (без учета времени переносов). В данном случае получена степень извлечения $\Sigma\Phi$ 99.1%. В очищенном рафинате содержание остаточных АР равно 0.13 г/л.

Линии тренда, представленные на рис. 7, описаны функцией полинома третьего порядка. Для зависимости, соответствующей экспериментальным данным, полученным экстракцией по способу Б, величина достоверности аппроксимации равна единице. Соотношения разделяемых фаз, об. %, $r_v = 0.50$ (способ А), $r_v = 0.20$ (способ Б) или ~ 0.40 и ~ 0.16 мас. % соответственно. Фракционное экстрагирование по сравнению с простой прямоточной экстракцией позволяет повысить степень очистки ФВ с меньшим расходом МИБК. Продолжительность процессов прямоточной и фракционной экстракции практически одинакова.

Таким образом, достижение глубокого извлечения $\Sigma\Phi$ из подсмольной воды возможно при числе теоретических ступеней не менее пяти. Необходимо обратить внимание на характер движения фаз при использовании перемешивающих

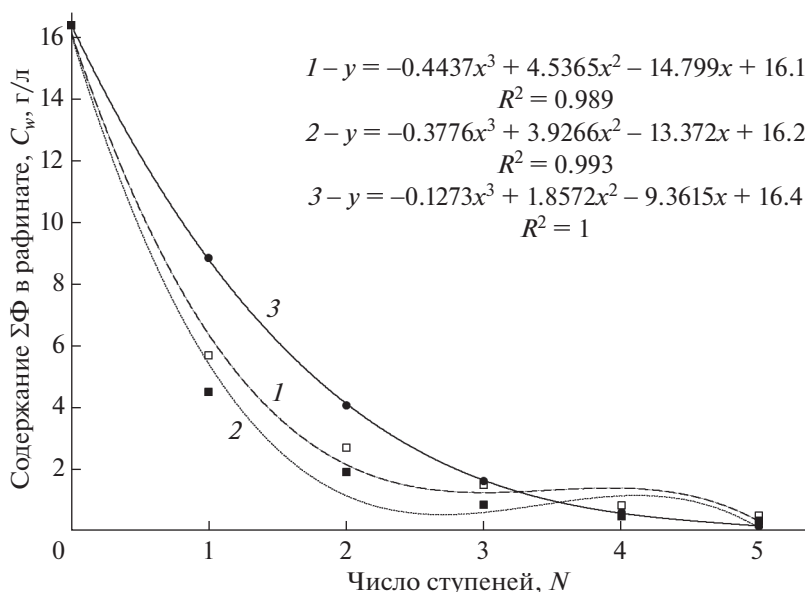


Рис. 7. Зависимость содержания остаточных $\Sigma\Phi$ в рафинате от числа ступеней экстракции: 1 – 30°C; 2 – 40°C (способ А, $r_v = 1/2$); 3 – 30°C (способ Б, $r_v = 1/5$).

элементов разной формы. Потоки, создаваемые центробежными силами, характеризуются значительной раздробленностью капель и способствуют лучшему эффекту экстракции. Регулируя основные размеры мешалки и экстракционной емкости, можно добиться высокой степени обезфеноливания промышленных стоков.

При сравнительной оценке результатов, полученных прямой и фракционной экстракцией, показано, что МИБК имеет достаточно высокую экстрагирующую способность по отношению к суммарным сланцевым АР. Максимальный эффект от использования МИБК в качестве экстрагента при выделении сланцевых водорастворимых АР из технической воды производства *Kiviter* возможен при объемном соотношении фаз МИБК/ФВ $\geq 1/5$, температуре 30–40°C, скорости перемешивания 120–150 мин⁻¹. Полученные результаты дают основание считать МИБК более эффективным по сравнению с БА. Для оценки экономической стороны применения МИБК необходимы дополнительные исследования и расчеты методов его регенерации.

ВЫВОДЫ

Изучен процесс экстракции сланцевых суммарных АР из технических стоков производственного отделения *Kiviter* МИБК. Его стабильная экстрагирующая способность по отношению к водорастворимым сланцевым фенолам подтверждена разными способами экстракции – прямой и фракционной разделением. Показано, что использование механической энергии во время процесса экстракции дает возможность достижения степени извлечения суммарных фенолов, равной 99.0%. Применение МИБК в качестве экстрагента водорастворимых АР позволяет: 1) получить высокую степень очистки подсмоленной воды от фенольных соединений, снизить ее показатель ХПК; 2) более полно извлекать сланцевые АР, являющиеся ценным сырьем; 3) обеспечить стабильную производительность конструктивных аппаратов установки обезфеноливания сточных вод; 4) избежать потерь экстрагента в результате гидролиза, который происходит при использовании БА. Результаты эксперимента могут послужить основой для расчета высокотехнологичного оборудования отделения дефеноляции. На данный момент на производ-

стве используют полые экстракционные колонны. Они могут быть заменены на более производительный смесительно-отстойный экстрактор колонного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koel M., Bungler J.* // Oil Shale. 2005. V. 22. № 1. P. 65.
2. *Kamenev I., Munter R., Pikkov L., Kekisheva L.* // Oil Shale, 2003. V. 20. № 4. P. 443.
3. *Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.* Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
4. *Blaschke U., Westernacher S.* Extraction of phenol-containing effluent streams // Patent No. 6972345 USA. USPTO Dec.06.2005.
5. *Stönnner H.-M., Linicus M., Ungar G.* Process of extracting phenols from a phenol-containing waste water by means of a solvent mixture // Patent No. 5716524 USA. USPTO Feb.10.1998
6. *Greminger D.C.* // Lawrence Berkeley National Laboratory. University of California. Energy & Environment Division. 1980. P. 15.
7. *Burns G.P.* // Lawrence Berkeley Laboratory. University of California. Energy & Environment Division. 1979. P. 173.
8. *Файзрахманова И.М.* Извлечение двухатомных фенолов метил-трет-бутиловым эфиром из водных сред: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: УГНТУ, 2004. 23 с.
http://www.ogbus.ru/authors/Faizrahmanova/Faizrahmanova_1.pdf
9. *Мельдер Л., Тийкма Л., Куслануу Х., Пауде У.* // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 99.
10. *Смирнова А.А., Григорьева Л.С., Остроухов Н.Н.* // ХТТ. 2016. № 6. С. 40. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 6. P. 376.
<https://doi.org/10.3103/S0361521916060100>
<https://doi.org/10.7868/S0023117716060104>
11. *Стренк Ф.* Перемешивание и аппараты с мешалками. Пер. под ред. *Шуляка И.А.* Л.: Химия, 1975. 384 с.
12. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
13. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. Пер. под ред. *Бергельсона Л.Д.* М.: Мир, 1966. 752 с.
14. *Гулевич А.Л.* Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ: Пособие для студентов. Минск: БГУ, 2009. 153 с.
15. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Нижний Новгород: Волго-Вятское кн. изд-во, 1973. 216 с.
16. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. Пер. под ред. *Кагана С.З.* М.: Химия, 1966. 724 с.
17. *Smallwood Ian M.* Solvent Recovery Handbook. Second edition. Blackwell Science, 2002. P. 431.