

Л. И. МЕЛЬДЕР, Л. В. ТИЙКМА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛЬНЫХ ВОД

По технологии, принятой на сланцеперерабатывающих предприятиях, смольные (фенольные) воды очищают от эмульгированной смолы путем длительного отстаивания усредненной воды в больших емкостях. Отстаивание значительно улучшается, если в отстойник подают углеводороды, хорошо растворяющие смолу. В промышленности для этих целей используют бензиновую фракцию, получаемую при дистилляции смолы. Бензин растворяет эмульгированные капельки смолы и, благодаря своей низкой плотности, быстро отстаивается. При этом концентрация смол в воде обычно опускается ниже 80—100 г/м³, однако в нее переходят растворимые компоненты бензиновой фракции — более низкокипящие одноатомные фенолы, кетоны и непредельные углеводороды. При дефеноляции вод эти соединения переходят в фенольный экстракт, откуда в большей или меньшей степени попадают в регенерированный растворитель и ухудшают его экстрагирующие свойства по отношению к двухатомным фенолам. Поэтому для достижения требуемой глубины очистки воды необходимо подавать на дефеноляцию больше экстрагента, что, в свою очередь, требует больших затрат на его регенерацию. Одноатомные фенолы, остающиеся в сырых водорастворимых фенолах, в настоящее время не находят квалифицированного применения.

Таким образом, наличие большого количества одноатомных фенолов, кетонов и непредельных углеводородов бензиновой фракции в поступающей на экстракцию воде и в фенольном экстракте ухудшает технико-экономические показатели процесса дефеноляции в целом.

Поэтому представляет интерес предварительное извлечение одноатомных фенолов из воды.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей селективной экстракции одноатомных фенолов из сланцевых смольных вод углеводородными растворителями.

Идея селективной экстракции одноатомных фенолов сама по себе не нова. Этой проблеме посвящено несколько работ (напр., [1—4]). Тем не менее в научной литературе полностью отсутствуют публикации об исследовании влияния на избирательность и полноту извлечения одноатомных фенолов температуры, хотя в этом процессе она играет значительную роль. Далее, в предшествующих работах как одноатомные, так и двухатомные фенолы рассматривались как одно распределяющееся вещество. Этим игнорировался тот факт, что эти условные компоненты представляют собой смесь большого числа индивидуальных соединений, которые существенно различаются по экстрагируемости. Кроме того, в связи с введением в эксплуатацию 1000-тонных генераторов и полной амортизацией камерных печей в последние годы значительно изменилось соотношение индивидуальных соединений в усредненной воде.

Экспериментальная часть

В опытах по установлению равновесного распределения одно- и двухатомных фенолов использовали промышленные образцы усредненной фенольной воды, отобранные с установки дефеноляции ПО «Сланцехим» им. В. И. Ленина (табл. 1). Исходные образцы воды (1000 см^3) обрабатывали при постоянном перемешивании в термостатированных делительных воронках измеренным количеством (40 или 50 см^3) экстрагента (бензол или толуол). Время перемешивания составляло 60 мин, время расслаивания — 60 мин, что оказалось достаточным для достижения практически полного равновесия фаз.

Каждый образец воды обрабатывали последовательно тремя или четырьмя порциями экстрагента. При каждой температуре (20 , 40 и 60°C) проводили две параллельные серии опытов с различным количеством экстрагента. Таким образом для любой изотермы экстракции определяли 6 — 8 (обычно 7) опытных точек равновесия.

Концентрацию фенолов в исходной фенольной воде и в рафинатах определяли методом конденсации, индивидуальный состав (после азеотропной отгонки воды) — газохроматографически.

Таблица 1

Характеристика фенолов, содержащихся в образцах исходной фенольной воды

Соединения	Среднее значение	Пределы варьирования
Концентрация фенолов, $\text{кг}/\text{м}^3$		
Общие	7,41	5,9—9,3
В том числе:		
одноатомные	0,79	0,61—1,02
двухатомные	6,62	5,29—8,38
Состав фенолов, %		
Фенол	4,5	3,4—6,4
o-Крезол	0,8	0,6—1,1
m- и p-Крезолы	3,2	2,8—3,9
Этилфенолы	0,5	0,4—0,6
Диметилфенолы	0,9	0,7—1,5
Остальные одноатомные фенолы	0,8	0,4—1,4
Итого одноатомных фенолов		
	10,7	8,4—14,0
Резорцин	2,3	1,3—3,1
2-Метилрезорцин	1,9	1,3—2,7
4-Метилрезорцин	1,8	1,6—2,0
5-Метилрезорцин	25,3	23,0—27,2
2,5-Диметилрезорцин	7,7	6,4—8,6
5-Этилрезорцин*	9,9	9,0—10,4
4,5-Диметилрезорцин	8,3	6,9—10,0
2-Метил-5-этилрезорцин	2,6	1,9—3,2
Длинноцепочечные алкилрезорцины	29,5	25,8—33,1
Итого двухатомных фенолов		
	89,3	86,0—91,6

* Вместе с 2-этил-5-метилрезорцином.

Количество фенолов в экстрактах определяли параллельно двумя способами: весовым и газохроматографическим. При весовом определении следы экстрагента выделяли из проб экстракта в вакуумном сушильном шкафу при температуре $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 20 мм рт. ст. При газохроматографическом определении с целью предотвратить потери одноатомных фенолов из экстракта отгоняли лишь основную часть экстрагента и газохроматографически определяли компонентный состав остатка, содержащего еще около 95 % экстрагента. Массу фенолов определяли по разности массы остатка и массы экстрагента в нем.

Оба способа не лишены недостатков. При хроматографическом анализе смеси фенолов и остатка экстрагента хроматографирование менее точно, но зато практически исключены потери фенолов при сушке, которые могут иметь место при весовом способе. Обычно результаты, полученные обоими способами анализа, удовлетворительно сходились, однако почти во всех опытах наблюдался некоторый дефицит в балансе как отдельных одноатомных фенолов, так и их суммы, то есть часть одноатомных фенолов при анализе фаз все же теряется. Это расхождение баланса в работах прикладного характера можно считать несущественным, но оно вносит в полученные результаты некоторый элемент неопределенности. Для сведения его к минимуму во всех опытах общее количество фенолов в равновесном экстракте определяли весовым методом, а состав фенолов — по данным газохроматографического анализа их смеси с остатком экстрагента, пренебрегая требованием точной сходимости баланса.

Для хроматографического анализа состава фенолов использовали хроматограф «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором и колонки из нержавеющей стали $0,4 \times 370$ см, заполненные инертном АW—HMDS 0,2—0,25 мм, пропитанным апиэзоном L (10 % от массы твердой фазы). Хроматографирование проводили с программированием температуры колонки:

$100^\circ\text{C} \xrightarrow[12 \text{ мин}]{2 \text{ К/мин}} 160^\circ\text{C} \xrightarrow[10 \text{ мин}]{2 \text{ К/мин}} 200^\circ\text{C}$ (изотерм.).

Температура испарителя составляла 280°C , скорость газа-носителя (гелий) — $0,8 \text{ см}^3/\text{с}$. Определяли содержание следующих соединений: фенол, крезолы, диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, резорцин (Р), 2-метил- (2-МР), 4-метил- (4-МР), 5-метил- (5-МР), 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 4,5-диметил- (4,5-ДМР), 5-этил- (5-ЭР с примесью 2-этил-5-метилрезорцина) и 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР). Остальные двухатомные фенолы объединили в одну группу «длинноцепочечные алкилрезорцины». Группу одноатомных фенолов, не входящих в число перечисленных выше соединений, назвали «остальные одноатомные фенолы».

Предварительно на модельных смесях для использованных колонок были определены коэффициенты хроматографирования отдельных компонентов. Эти величины отличались от единицы меньше, чем ошибки самого анализа. Вследствие этого при расчете состава фенолов различием коэффициентов хроматографирования отдельных соединений пренебрегали.

Закономерности распределения одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов

Обработка результатов показала, что равновесное распределение как индивидуальных одноатомных фенолов, так и их групп хорошо поддается описанию известным уравнением Нернста-Шилова

$$\ln C_w = -\ln K + r \ln C_s, \quad (1)$$

где C — концентрация ($\text{кг}/\text{м}^3$), индексы W и S относятся соответственно к фазам воды и органического экстрагента, а эмпирические константы K и r зависят от температуры:

$$-\ln K = a_0 + a_1(T - 298)/T; \quad (2)$$

$$r = b_0 + b_1(T - 298)/T. \quad (3)$$

Таким же уравнением описывается равновесное распределение суммы всех одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов. Значения коэффициентов a_0 , a_1 , b_0 и b_1 , рассчитанные минимизацией остаточной дисперсии величин C_w согласно изложенной в работе [5] методике, представлены в табл. 2. С целью облегчить дальнейшее использование информации большая часть распределяющихся соединений объединены в условные группы (напр., диметилфенолы, этилфенолы и т. д.), исходя из критерия близости молекулярной массы, структуры и экстракционной способности. Естественно, это не означает, что в принципе кривая распределения не может быть получена отдельно для каждого индивидуального соединения, входящего в данную условную группу.

Таблица 2

Коэффициенты уравнений (2) и (3) для кривых распределения фенолов сланцевой смольной воды

Распределяющееся соединение или их группа	Δ^*	Число опытных точек	a_0	a_1	b_0	b_1	s^{**}
Экстрагент бензол							
Фенол	132,8—398,2	36	-1,726	0,767	0,508	-0,022	19
о-Крезол	8,6—63,5	36	-4,101	7,319	1,092	-3,944	3
м- и п-Крезолы	62,6—194,6	36	-2,520	2,312	0,392	-1,049	12
Этилфенолы	0,5—71,2	36	-4,933	11,12	1,288	-6,908	2
Диметилфенолы	1,9—63,2	36	-4,160	4,619	0,900	-2,641	2
Остальные одноатомные фенолы	0,5—56,1	36	-3,216	-2,291	0,619	-0,963	3
Длинноцепочечные алкилрезорцины	10,2—2660,6	25	0,361	3,711	0,057	-0,367	204
Экстрагент толуол							
Фенол	196,4—340,5	36	-1,626	0,375	0,605	-0,532	21
о-Крезол	6,9—56,1	36	-4,115	4,391	1,010	3,330	2
м- и п-Крезолы	72,6—172,3	36	-2,534	2,464	0,437	-1,331	9
Этилфенолы	0,5—61,8	36	-4,244	4,064	1,077	-2,891	2
Диметилфенолы	0,5—101,1	36	-4,216	16,41	1,144	-11,87	5
Остальные одноатомные фенолы	0,5—71,2	36	-3,184	-22,60	0,605	17,07	2
Длинноцепочечные алкилрезорцины	10,2—2796,8	32	0,412	4,047	0,050	-0,310	125

* Интервал варьирования $C_w \times 10^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$.

** Остаточная дисперсия $C_w \times 10^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Сокстракция короткоцепочечных алкилрезорцинов

Результаты опытов показывают, что с повышением числа обработок фенольной воды (с уменьшением в воде концентрации легко экстрагируемых соединений) значительно уменьшаются кажущиеся коэффициенты распределения как индивидуальных одноатомных, так и

двухатомных фенолов. При этом увеличивается доля двухатомных фенолов в экстрагированном продукте. Тем не менее попытка описать изотермы экстракции короткоцепочечных алкилрезорцинов (резорцин, метил-, диметил- и этилрезорцины) с помощью уравнения (1) оказалась неудачной: их коэффициенты распределения зависят не столько от концентрации этих фенолов в воде, сколько от наличия в фазе экстракта одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов.

Анализ экспериментальных данных показывает, что концентрация короткоцепочечных алкилрезорцинов в экстрактах близка к концентрации насыщенного в данных условиях раствора, то есть определяется растворимостью данного соединения в экстракте, содержащем фенолы. Как правило, наличие других фенольных соединений в экстракте приводит к увеличению растворимости короткоцепочечных алкилрезорцинов.

При постоянной температуре зависимость растворимости от концентрации других соединений в экстракте обычно хорошо описывается с помощью полинома, причем при небольших концентрациях кривизна этой функции ничтожна. Тогда степенной полином можно заменить уравнением прямой. Температурная зависимость растворимости теоретически должна аппроксимироваться линейной функцией от $1/T$.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (4) для короткоцепочечных алкилрезорцинов

Соединение	B_0	B_1	B_2	B_3	Коэффициент корреляции	Остаточная дисперсия C_{is} , кг/м ³
Экстрагент бензол						
5-МР	0,042	0,492	0,018	0,066	0,854	0,089
2,5-ДМР	0,086	2,257	0,016	-0,020	0,966	0,041
5-ЭР (+ 2-Э5МР)	0,063	4,527	0,028	-0,155	0,920	0,098
4,5-ДМР	0,065	1,800	0,019	-0,105	0,741	0,100
Сумма 8 алкилрезорцинов	0,244	9,272	0,146	-0,237	0,981	0,202
Экстрагент толуол						
5-МР	0,010	0,537	0,028	-0,072	0,792	0,086
2,5-ДМР	0,065	1,600	0,021	-0,061	0,948	0,037
5-ЭР (+ 2-Э5МР)	0,053	3,423	0,030	-0,172	0,937	0,064
4,5-ДМР	-0,008	0,946	0,030	-0,128	0,723	0,116
Сумма 8 алкилрезорцинов	0,134	6,156	0,167	-0,358	0,959	0,244

Авторами статьи проверена возможность описать коэффициент распределения или концентрации короткоцепочечных алкилрезорцинов с помощью различных форм линейной функции, в которую в качестве одной переменной введена обратная температура, а в качестве другой — либо концентрация одноатомных фенолов, либо концентрация всех фенолов в экстракте. Оказалось, что экспериментальные данные о концентрации короткоцепочечных алкилрезорцинов в экстракте (C_{is}) лучше всего аппроксимируются с помощью функции

$$C_{is} = B_0 + B_1(T - 298)/T + B_2 \sum_{j=1}^n C_{js} + B_3(T - 298)/T \sum_{j=1}^n C_{js}, \quad (4)$$

где T — температура; $\sum_{j=1}^n C_{js}$ — сумма концентраций всех индиви-

дуальных фенолов в экстракте; B_0 , B_1 , B_2 и B_3 — эмпирические константы (табл. 3).

Нетрудно убедиться, что при такой форме уравнения коэффициент B_0 по физическому смыслу тождествен растворимости при 25 °С, а B_1 — температурному коэффициенту растворимости соединения i в чистом экстрагенте S . Коэффициент B_2 равен концентрационному коэффициенту растворимости i в смеси S и фенолов при 25 °С, а B_3 характеризует температурную зависимость B_2 . Обычно влияние последнего фактора невелико.

Такие же константы в принципе могут быть получены для других короткоцепочечных алкилрезорцинов (Р, 2-МР, 4-МР, 2-М5ЭР). Но так как растворимость этих соединений в экстрактах несущественна, то их долю в соэкстрагированных короткоцепочечных алкилрезорцинах целесообразно оценить в суммарном виде.

Распределение одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов при противоточной экстракции

Если известны коэффициенты уравнения для функциональной формы кривых распределения всех экстрагируемых соединений, то легко рассчитать распределение компонентов при различных вариантах противоточной экстракции. Авторами такие расчеты выполнены для условных групп одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов (табл. 2) при различных соотношениях экстрагента и воды (от 0,02 до 0,40), температурах (от 20 до 60 °С) и числах теоретических ступеней контакта n (от 1 до 5).

В расчетах пользовались коэффициентами уравнения (1), рассчитанными непосредственно из экспериментальных данных, полученных при испытываемой температуре экстракции. Эти коэффициенты в некоторой степени отличаются от значений K и r , полученных при использовании «усредненных» коэффициентов уравнений (2) и (3) из табл. 2. В качестве исходных концентраций одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов в воде были взяты значения, установленные для образца воды с максимальным содержанием фенолов, — соответственно 0,95 и 3,1 кг/м³.* Было также принято, что компонентный состав одноатомных фенолов соответствует среднему составу, приведенному в табл. 1.

Принцип составления программ для расчета на ЭВМ изложен авторами ранее в работах [6, 7].

Некоторые данные о распределении одноатомных фенолов представлены в табл. 4. Из них следует, что бензол несколько превосходит толуол по экстракционной способности по отношению к одноатомным фенолам. Повышение температуры обычно приводит к некоторому ухудшению экстракционной способности обоих экстрагентов, однако превосходство бензола над толуолом сохраняется.

По экстракционной способности по отношению к длинноцепочечным алкилрезорцинам бензол тоже имеет небольшое преимущество перед толуолом (табл. 5). Оно имеет место при любой температуре, хотя с ее увеличением экстракционная способность у обоих экстрагентов уменьшается более заметно, чем в случае одноатомных фенолов. Из последнего явления следует, что селективность экстрагентов по отношению к группе одноатомных фенолов тем больше, чем выше температура экстракции, то есть при повышенных температурах получают

* Эти концентрации несколько выше, чем средние значения для использованных в настоящей работе образцов воды. Тем не менее они более характерны для фенольных вод, полученных при оптимальном технологическом режиме.

Таблица 4

Суммарная остаточная концентрация одноатомных фенолов, кг/м³, при противоточной экстракции

Соотношение фаз экстрагента и воды S : W	n	Экстрагент бензол			Экстрагент толуол		
		20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	40 °С	60 °С
0,2 : 1	1	0,43	0,46	0,49	0,45	0,47	0,49
	2	0,30	0,32	0,36	0,34	0,34	0,36
	3	0,25	0,27	0,30	0,29	0,28	0,30
	4	0,22	0,24	0,27	0,27	0,26	0,27
	5	0,21	0,22	0,25	0,26	0,24	0,25
0,3 : 1	1	0,39	0,41	0,44	0,42	0,43	0,45
	2	0,26	0,28	0,31	0,31	0,30	0,31
	3	0,21	0,22	0,25	0,26	0,24	0,26
	4	0,19	0,20	0,22	0,24	0,22	0,23
	5	0,17	0,18	0,20	0,23	0,20	0,21
0,4 : 1	1	0,36	0,38	0,41	0,40	0,40	0,42
	2	0,24	0,25	0,28	0,29	0,27	0,28
	3	0,19	0,20	0,22	0,25	0,22	0,23
	4	0,17	0,17	0,19	0,23	0,19	0,20
	5	0,15	0,16	0,18	0,21	0,18	0,19

Таблица 5

Доля экстрагированных длинноцепочечных алкилрезорцинов, % от исходных

Соотношение фаз экстрагента и воды S : W	n	Экстрагент бензол		Экстрагент толуол	
		20 °С	40 °С	20 °С	40 °С
0,2 : 1	1	43	28	43	29
	2	52	38	52	38
	3	56	42	55	42
	4	57	45	56	44
	5	58	46	57	45
0,3 : 1	1	45	32	45	32
	2	55	42	54	31
	3	58	47	56	46
	4	60	49	58	48
	5	61	51	59	49
0,4 : 1	1	47	35	47	34
	2	56	45	55	44
	3	59	50	58	48
	4	61	52	59	50
	5	62	54	60	52

экстракт, в котором отношение одноатомные фенолы/длинноцепочечные алкилрезорцины больше, чем в экстрактах, полученных при 20 °С.

Охарактеризованные выше закономерности дают некоторую информацию для выбора оптимальной температуры экстракции.

Если конечной целью ставится селективное извлечение из воды как одноатомных фенолов, так и длинноцепочечных алкилрезорцинов, то экстракцию следует проводить при низких температурах. В этом случае обе группы экстрагируемых соединений извлекаются более полно, а соэкстракция короткоцепочечных алкилрезорцинов подавлена. Если же целью является извлечение только группы одноатомных фенолов (соэкстракция как короткоцепочечных, так и длинноцепочечных алкилрезорцинов нежелательна), то оптимальная температура экстракции зависит от соотношения отдельных групп соедине-

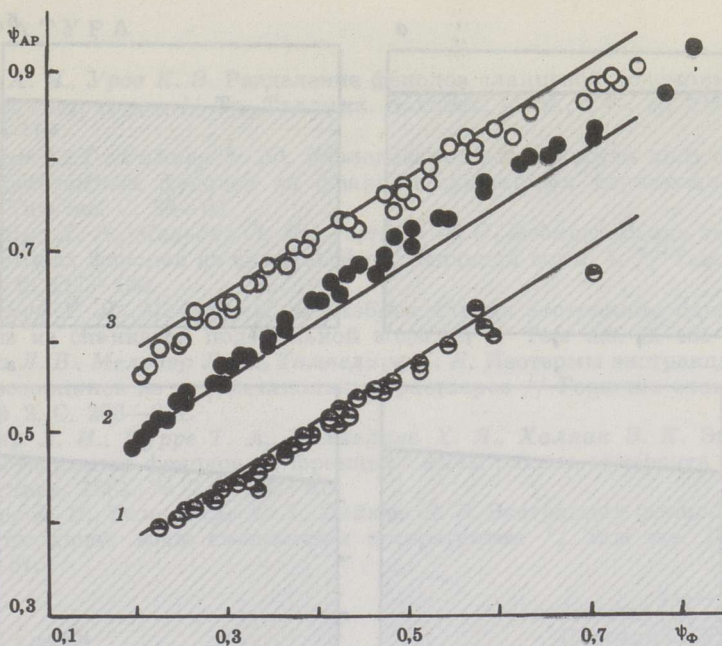


Рис. 1
Зависимость доли извлечения длинноцепочечных алкилрезорцинов Ψ_{AP} от доли извлечения одноатомных фенолов Ψ_{Φ} при экстракции толуолом: 1 — 20 °С, 2 — 40 °С, 3 — 60 °С. Прямые соответствуют уравнению (5) в области $S : W = (0,02 - 0,4) : 1$

ний в исходной воде и их относительной стоимости. Повышение температуры дает возможность уменьшить потери длинноцепочечных алкилрезорцинов с экстрактом, но в некоторых случаях (особенно если исходная вода содержит много одноатомных фенолов и мало длинноцепочечных алкилрезорцинов) может привести к увеличению потерь короткоцепочечных алкилрезорцинов.

Сопоставление результатов противоточной экстракции показывает, что между неэкстрагированными долями одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов (выражены отношением концентраций данной группы в водном рафинате и исходной воде) в широкой области варьирования условий экстракции существует простая зависимость. Независимо от числа теоретических ступеней контакта все точки, полученные при данной температуре, ложатся на одну кривую (рис. 1). В области $S : W = (0,02 - 0,4) : 1$ температурная зависимость между неэкстрагированными долями одноатомных фенолов

Таблица 6

Коэффициенты уравнения (5)

Область варьирования $S : W$	b_0	b_1	b_2	Коэффициент корреляции R	Остаточная дисперсия $\Psi_{AP} \times 10^2$
Экстрагент бензол					
(0,1—0,4) : 1	$0,284 \pm 0,005$	$1,87 \pm 0,05$	$0,709 \pm 0,016$	0,992	1,3
(0,02—0,4) : 1	$0,296 \pm 0,006$	$2,25 \pm 0,07$	$0,649 \pm 0,015$	0,986	2,3
Экстрагент толуол					
(0,1—0,4) : 1	$0,289 \pm 0,006$	$1,65 \pm 0,03$	$0,647 \pm 0,017$	0,990	1,6
(0,02—0,4) : 1	$0,296 \pm 0,005$	$1,70 \pm 0,03$	$0,621 \pm 0,011$	0,990	2,0

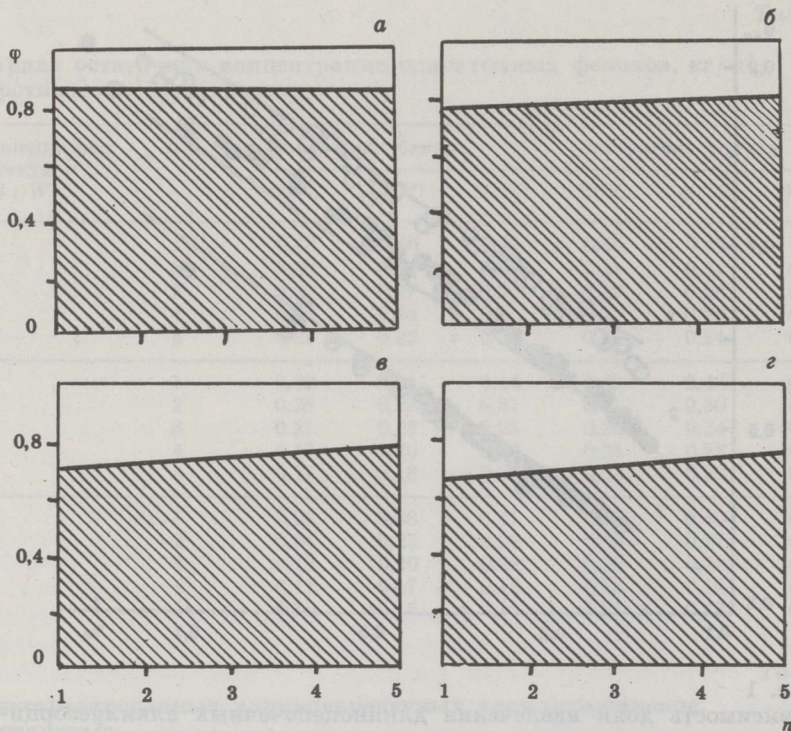


Рис. 2

Доля фенола φ (заштрихованная часть) в неизвлеченных одноатомных фенолах при экстракции толуолом. Концентрация неизвлеченных одноатомных фенолов, кг/м^3 : а — 0,02, б — 0,25, в — 0,30, г — 0,35. n — число теоретических ступеней контакта

ψ_{Φ} и длинноцепочечных алкилрезорцинов $\psi_{\text{АР}}$ удовлетворительно аппроксимируется с помощью линейного уравнения

$$\psi_{\text{АР}} = b_0 + b_1(T - 298)/T + b_2\psi_{\Phi} \quad (5)$$

где b_0 , b_1 и b_2 — эмпирические коэффициенты (табл. 6).

Среди неэкстрагированных одноатомных фенолов преобладает фенол (оксибензол) как наиболее трудно извлекаемое соединение (рис. 2). Его доля очень мало зависит от температуры, но является функцией от общего количества одноатомных фенолов и числа теоретических ступеней контакта.

Изложенные выше результаты дают возможность рассчитывать распределение всех экстрагируемых компонентов при любых условиях противоточного процесса, если известны концентрация и компонентный состав фенолов в исходной воде.

Авторы предлагают следующую схему расчета.

1. Рассчитать по методике, изложенной в работах [6, 7], распределение всех условных групп одноатомных фенолов, используя для них коэффициенты уравнений (2) и (3) из табл. 2.
2. По уравнению (5) рассчитать распределение группы длинноцепочечных алкилрезорцинов, используя коэффициенты из табл. 6.
3. По концентрациям одноатомных фенолов и длинноцепочечных алкилрезорцинов в экстракте, используя уравнение (4) и коэффициенты из табл. 3, определить количество соэкстрагированных короткоцепочечных алкилрезорцинов.
4. По составу экстракта рассчитать состав рафината.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Уров К. Э. Разделение фенолов сланцевой подсмольной воды методом экстракции // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А. 1964. № 210. С. 109—119.
2. Раудсепп Х. Т., Сиймер К. Ю. Исследование возможности получения чистых двухатомных фенолов из фракций суммарных двухатомных фенолов // Там же. С. 59—64.
3. Тамвелиус Х. Я., Мельдер Л. И., Лээтмаа А. О. Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды. 1. // Там же. 1969. № 270. С. 117—130.
4. Тамвелиус Х. Я., Мельдер Л. И. Избирательная экстракция одноатомных фенолов из сланцевой подсмольной воды. 2. // Там же. С. 131—136.
5. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я. Изотермы экстракции 2,5-диалкилрезорцинов из водометанольных растворов // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 206—211.
6. Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я., Халлик Э. К. Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 76—81.
7. Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я., Тийкма Л. В. Экстракция фенолов из сланцевой смольной воды смешанным экстрагентом // Там же. 1987. № 2. С. 82—87.

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
20.02.89

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

L. J. MÖLDER, L. V. TIIKMA

REGULARITIES OF THE SELECTIVE EXTRACTION OF MONOATOMIC PHENOLS FROM OIL-SHALE TAR WATER

Purification of tar-containing waters by supplying the benzene fraction, which well dissolves the tar, is performed in shale-processing plants. Benzene dissolves the emulgated tar drops and quickly settles because of its low density, but in this process tar water is contaminated with the benzene fraction components (the monoatomic part of phenols). The decantation process of tar may be improved, replacing benzene by benzene or toluene.

On the basis of experimental data the curves for partition of individual monoatomic phenols, long-chain alkyl resorcinols and their groups between hydrocarbon solvents (benzene and toluene) and Estonian oil-shale phenolic water have been derived. Their functional forms in the temperature range of 20—60 °C have been given:

$$\ln C_W = -\ln K + r \ln C_S;$$

where C — concentration (kg/m³) of phenols and alkyl resorcinols in water (W) and organic (S) phases, respectively.

The dependance of equation coefficients, K and r , on the temperature is as follows:

$$-\ln K = a_0 + a_1(T - 298)/T;$$

$$r = b_0 + b_1(T - 298)/T.$$

The coefficients a_0 , a_1 , b_0 , b_1 are given in Table 2.

The concentration of short-chain alkyl resorcinols (5-methyl and 2,5-dimethyl resorcinols) in the extract has been determined by their solubility in the phenols-containing hydrocarbon extract:

$$C_{is} = B_0 + B_1(T - 298)/T + B_2 \sum_{j=1}^n C_{jS} + B_3(T - 298)/T \sum_{j=1}^n C_{jS},$$

where $\sum_{j=1}^n C_{jS}$ — concentration of all individual phenols in the extract. The equation coefficients B_0, B_1, B_2, B_3 were calculated (Table 3).

Based on experimental curves the residual concentrations of the major monoatomic phenols by upstream extraction were calculated.

The extractability of monoatomic phenols and long-chain alkyl resorcinols is decreasing with temperature (Tables 4 and 5). Toluene as an extractive agent is of lower efficiency than benzene.

The bulk of monoatomic phenols in water after extraction is composed mainly of phenol.

A scheme for calculating the extracting components under various conditions of upstream extraction has been given.

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*

Институт химии
Эстонской Академии Наук
Таллин

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ
ПО ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА
РАСТВОРЕНИЯ И
ЭКСТРАКЦИИ
ФЕНОЛОВ И
АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
ИЗ НЕФТЯНОГО
УГЛЕКОСЛОРОЖНОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ
В ВОДУ

В работе описаны экспериментальные исследования по растворению и экстракции фенолов и алкилрезорцинов из нефтяного углеводородного растворителя в воду. Показано, что растворимость этих соединений в воде увеличивается с температурой. Экстракция из нефтяного углеводородного растворителя в воду осуществляется с помощью органических растворителей. Показано, что эффективность экстракции зависит от температуры и природы растворителя. В качестве растворителя использовались бензол и толуол. Показано, что бензол является более эффективным растворителем, чем толуол. Экстракция из нефтяного углеводородного растворителя в воду осуществляется с помощью органических растворителей. Показано, что эффективность экстракции зависит от температуры и природы растворителя. В качестве растворителя использовались бензол и толуол. Показано, что бензол является более эффективным растворителем, чем толуол.

1. Рассчитаны коэффициенты уравнения $G = B_0 + B_1T + B_2C + B_3C^2$, где G — количество экстрагированного фенола, T — температура, C — концентрация фенола в исходном растворе. Коэффициенты B_0, B_1, B_2, B_3 приведены в таблице 3.

2. Показано, что растворимость фенолов и алкилрезорцинов в воде увеличивается с температурой.

3. Экстракция из нефтяного углеводородного растворителя в воду осуществляется с помощью органических растворителей. Показано, что эффективность экстракции зависит от температуры и природы растворителя. В качестве растворителя использовались бензол и толуол. Показано, что бензол является более эффективным растворителем, чем толуол.