

А.А. Гасанов¹, Г.З. Сулейманов², Г.И. Келбалиев²

ЖИДКОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В ЭКСТРАКТОРЕ С МЕШАЛКОЙ

¹Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности, г. Баку;

²Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
НАН Азербайджана, г. Баку
alakbar48-48@mail.ru

Разработана технология жидкофазной экстракции, обеспечивающая максимальную очистку сточных вод от таких компонентов электролитной композиции, как бутилгликоль, фенилизопропанол, уксусная кислота и ацетилацетон. Предложена математическая модель процесса, учитывающая гидродинамику жидких потоков, массоперенос в фазах для каждого компонента. С помощью дифференциальной ячеечной модели определены параметры процесса, вычислены основные размеры экстрактора, а также представлена трехступенчатая технологическая схема с минимальным расходом экстрагента.

Ключевые слова: аппарат, диффузия, математическая модель, очистка сточных вод, технология, экстракция.

Введение. В лакокрасочных цехах автомобильной промышленности широко используют электролитные композиции, содержащие сильно- и слаборастворимые в воде органические вещества – бутилгликоль, фенилизопропанол, уксусную кислоту и ацетилацетон. В настоящее время ни один из существующих методов очистки сточных вод от таких загрязняющих веществ по отдельности не позволяет, с эколого-экономической позиции, очистить воду до уровня ПДК [1 – 15]. Благодаря простоте технологического оформления процесса очистки сточных вод от органических соединений наиболее перспективными являются экстракционные методы.

Цель данной работы – разработка экологически и экономически эффективной безотходной технологии очистки сточных вод лакокрасочных цехов.

© А.А. Гасанов, Г.З. Сулейманов, Г.И. Келбалиев, 2016

сочной промышленности жидкофазной экстракцией изопропиловым эфиром в системе экстракторов с мешалкой.

Методика эксперимента. Исследования жидкофазной экстракции проводили со сточной водой, состав которой приведен в работе [4].

Исходя из физико-химических свойств растворителя (степени растворимости компонентов, селективности, эффективности, коэффициента распределения) в качестве экстрагента использовали диизопропиловый эфир [4 – 8]. Оптимальный расход экстрагента определяли при расходе сточной воды 3 дм³/ч и изопропилового эфира 200 см³/ч.

Аппаратурное оформление узла экстракции основано на графической интерпретации ступенчатой кривой между рабочей линией и линией равновесия, в результате чего для обеспечения эффективности процесса выбрана трехступенчатая система.

На основе проведенных экспериментов распределение экстрагента осуществляли по трем ступеням – соответственно 100; 50 и 50 см³/ч. При этом объемное соотношение сточной воды к изопропиловому эфиру составляет 30 : 1; 60 : 1 и 60 : 1. Экстракцию проводили при 20°С в аппарате с диаметрами экстрактора (D) 0,12 м и мешалки (d_m) 0,08 м. Общее время расслоения экстракта и рафинада составляло примерно один час. После расслоения экстракт поступал на ректификацию для отделения диизопропилового эфира, который может быть в дальнейшем использован как растворитель. Показано, что эффективность процесса экстракции существенно зависит от скорости вращения мешалки, а для трехступенчатой системы – от распределения скорости перемешивания по ступеням. Так, при распределении скорости в первой ступени, равной 250, во второй – 500, а в третьей – 1000 об./мин степень очистки сточной воды составляет 99,77 мас.%. Продолжительность перемешивания – соответственно 10; 20 и 40 мин. Повышение скорости мешалки связано с возникновением турбулентности потока (причем развитой и изотропной), интенсифицирующего массообменный процесс экстракции. Указанное подтверждается теоретическими предпосылками [16]: чем выше скорость вращения мешалки, тем выше скорость дробления жидкости растворителя – диизопропилового эфира. Рост скорости дробления жидкости прежде всего приводит к увеличению межфазной поверхности между диизопропиловым эфиром и сточной водой и повышению скорости массопереноса органических остатков из сточной воды в растворитель. Увеличение межфазной поверхности обуславливает повышение скорости и степени экстрак-

ции [17]. Рост скорости вращения мешалки одновременно повышает степень дробления жидкости растворителя и число капель диизопропилового эфира, что обеспечивает возрастание скорости коалесценции и укрупнение капель экстракта, а также эффективности расслоения системы экстракт – рафинад при экстракции. Зависимость степени экстракции при очистке сточных вод диизопропиловым эфиром от соотношения воды к растворителю можно записать в виде

$$E = 43,53 + 3,492\Theta - 0,069 \Theta^2,$$

где E – эффективность экстракции, Θ – соотношение воды к растворителю.

Как следует из рис. 1, это выражение дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при коэффициенте корреляции $r^2 = 0,98$.

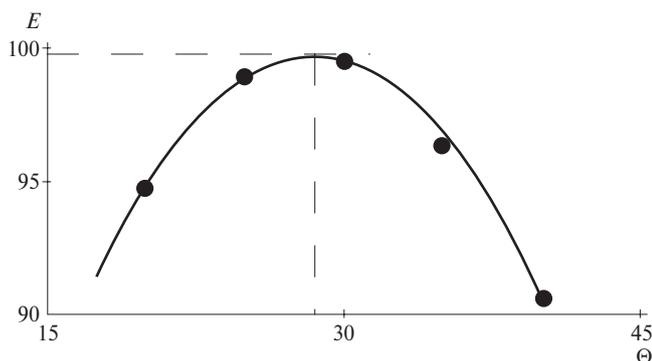


Рис. 1. Зависимость эффективности экстракции от соотношения воды к растворителю.

Учитывая множество разнообразных требований, предъявляемых к аппаратуре (производительность, физические свойства жидкостей, массопередача в водную фазу, низкие соотношения скоростей потоков ($U_3/U_{с.в} < 0,4$), тенденция к эмульгированию, ограниченная производственная площадь, легкость управления, низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы), нами был выбран экстрактор с мешалкой.

Модель и расчет экстрактора для очистки сточных вод. С целью расчета и проектирования данного процесса разработана математическая модель экстракции, основанная на системе дифференциальных урав-

нений массопереноса при больших значениях числа Пекле ($Pe \gg 1$) и определяющая межфазное распределение концентраций загрязняющих компонентов в ячейках по высоте экстрактора с мешалкой:

$$\varepsilon\omega \frac{d(C_1)_i}{dh_i} = -K_1 F [(C_1)_i + (\alpha_1 C_1)_i] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (1)$$

$$\varepsilon\omega \frac{d(C_2)_i}{dh_i} = -K_2 F [(C_2)_i + (\alpha_2 C_2)_i] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (2)$$

$$\varepsilon\omega \frac{d(C_3)_i}{dh_i} = -K_3 F [(C_3)_i + (\alpha_3 C_3)_i] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (3)$$

$$\varepsilon\omega \frac{d(C_4)_i}{dh_i} = -K_4 F [(C_4)_i + (\alpha_4 C_4)_i] \frac{V_{c.B.}}{V_3}, \quad (4)$$

где i – номера ячеек; C_1, C_2, C_3, C_4 – соответственно концентрации бутилгликоля, фенилизопропанола, уксусной кислоты и ацетилацетона в экстракционной (дисперсной) фазе, моль/дм³; $\alpha_1 C_1, \alpha_2 C_2, \alpha_3 C_3, \alpha_4 C_4$ – соответственно концентрации тех же компонентов в рафинатной фазе, моль/дм³; ε – объемная доля дисперсной фазы в сплошной фазе; ω – число оборотов мешалки; K_i – коэффициент массопередачи i -того компонента, м/с; Δh_i – расстояние между ячейками (0,2 м); $V_{c.B.}$ – объемный расход сточной воды; V_3 – объемный расход изопропилового эфира; F – удельная поверхность межфазового контакта, м²/м³.

Интегрируя эти уравнения с учетом начальных условий и гидродинамических факторов, получим следующую систему уравнений:

$$(C_1^э)_i - (C_1^э)_{i+1} e^{-\frac{K_1 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} = \left[(C_1^{c.B.})_i + (C_1^{c.B.})_i e^{-\frac{K_1 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} \right] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (5)$$

$$(C_2^э)_i - (C_2^э)_{i+1} e^{-\frac{K_2 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} = \left[(C_2^{c.B.})_i + (C_2^{c.B.})_i e^{-\frac{K_2 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} \right] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (6)$$

$$(C_3^э)_i - (C_3^э)_{i+1} e^{-\frac{K_3 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} = \left[(C_3^{c.B.})_i + (C_3^{c.B.})_i e^{-\frac{K_3 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} \right] \frac{V_{c.B.}}{V_3}; \quad (7)$$

$$(C_4^э)_i - (C_4^э)_{i+1} e^{-\frac{K_4 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} = \left[(C_4^{с.в})_i + (C_4^{с.в})_i e^{-\frac{K_4 F \cdot \Delta h_i}{\varepsilon \cdot \omega}} \right] \frac{V_{с.в.}}{V_э}. \quad (8)$$

Объемную долю дисперсной фазы в сплошной фазе можно записать как

$$\varepsilon = \frac{v_{ср}}{W_k}, \quad (9)$$

где $v_{ср}$ – средняя скорость потока в аппарате, которую находим по уравнению

$$v_{ср} = \frac{v_э}{\Phi} + \frac{v_{с.в.}}{1 - \Phi} \quad (10)$$

(здесь $v_э$ и $v_{с.в.}$ – фиктивные скорости экстрагента и сточной воды, составляющие соответственно $0,245 \cdot 10^{-5}$ и $7,34 \cdot 10^{-5}$ м/с; Φ – удерживающая способность, определяемая из уравнения $\Phi^3 + 2\Phi^2 + 1,06\Phi - 0,127 = 0$ (корни кубического уравнения: $\Phi_1 = 0,174$; $\Phi_2 = 0,125$; $\Phi_3 = 0,716$; наименьший их этих корней совпадает с найденным путем подбора значения удерживающей способности, в связи с чем, принимая $\Phi = 0,125$, имеем $v_{ср} = 10,35 \cdot 10^{-5}$ м/с); W_k – истинная линейная скорость капли для малых значений числа Рейнольдса ($Re \ll 1$), которую можно рассчитать при помощи уравнения Стокса

$$W_k = \frac{d_k^2 (\rho_{с.в.} - \rho_э) g}{18 \mu_{с.в.}}, \quad (11)$$

хотя при больших значениях числа Re выражение для скорости осаждения или всплытия капли отклоняется от (11), поскольку большие капли подвергаются деформации и дроблению [16]. В этом выражении $\rho_{с.в.}$ – плотность сточной воды ($1 \cdot 10^3$ кг/м³); $\rho_э$ – плотность экстрагента (изопропиловый эфир) (728 кг/м³); $\mu_{с.в.}$ – коэффициент динамической вязкости сточной воды ($1 \cdot 10^3$ Пз); d_k – средний диаметр капли дисперсной фазы (м), который можно вычислить следующим образом:

$$d_k = 0,5(\omega d_m)^{-1,75} \cdot \left(\frac{\sigma_3^3 \cdot \nu_{c.в.}}{\rho_{c.в.} \cdot \rho_3^2} \right) = 0,665 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Далее из уравнения (11) получаем $W_k = 5,44 \cdot 10^{-3}$ м/с, чему соответствует $\varepsilon = 10,35 \cdot 10^{-5} / 5,44 \cdot 10^{-3} \approx 0,02$.

Удельную поверхность межфазового контакта F ($\text{м}^2/\text{м}^3$) рассчитаем в виде $F = 6\varepsilon / d_k = 200$.

Коэффициенты массопередачи для каждого компонента определим по уравнению

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{K_i^{c.в.}} + \frac{m_i}{K_i^д}, \quad (13)$$

где m_i – коэффициент распределения i -того компонента в фазах и определяется из уравнения равновесия: $m_1 = 0,2141$; $m_2 = 0,2139$; $m_3 = 0,2142$; $m_4 = 0,2143$.

В явлениях массопереноса коэффициенты массоотдачи определяются через число Шервуда ($Sh = K_i d_k / D_i$) и равны $K_i = Sh D_i / d_k$. Приняв $Sh \approx 17,9$, коэффициенты массоотдачи $K_i^{c.в.}$ и $K_i^д$ i -того компонента в сточной воде и дисперсной фазе можно записать в виде

$$K_i^{c.в.} = \frac{17,9 D_i^{c.в.}}{d_k}; \quad K_i^д = \frac{17,9 D_i^д}{d_k}, \quad (14)$$

где $D_i^{c.в.}$ и $D_i^д$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов в сточной воде и изопропиловом эфире, определяемые как

$$D_i^{c.в.} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\varphi_{c.в.} M_{c.в.})^{0,5} T}{\mu_{c.в.} V_i^{c.в.}}; \quad D_i^д = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\varphi_д M_д)^{0,5} T}{\mu_д V_i^{0,6}}. \quad (15)$$

Здесь $\varphi_{c.в.}$ и $\varphi_д$ – факторы ассоциаций в сточной воде и дисперсной фазе ($\varphi_{c.в.} = 2,6$; $\varphi_д = 1,0$); T – абсолютная температура, равная 293 К; $M_{c.в.}$ и $M_д$ – молекулярные массы сточной воды и дисперсной фазы; V_i – мольные объемы компонентов ($V_1 = 111,0$; $V_2 = 185,0$; $V_3 = 61$; $V_4 = 125,6$ $\text{см}^3/\text{моль}$).

Следует отметить, что в условиях изотропной турбулентности эффективный коэффициент диффузии ($D_э$) определяется как аддитивная сумма коэффициентов молекулярной (D) и турбулентной диффузии (D_T): $D_э = D + D_T$ [16] (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты молекулярной диффузии, распределения компонентов, массоотдачи и массопередачи

Компоненты	$D_i^{c.B.} \cdot 10^9$	$D_i^{\Delta} \cdot 10^9$	$K_i^{c.B.} \cdot 10^4$	$K_i^{\Delta} \cdot 10^3$	$K_i \cdot 10^5$	m_i
	м ² /с		м/с			
Бутилглицоль	0,894	4,18	0,242	0,113	0,231	0,2141
Фенилизопропанол	0,658	3,07	0,108	0,083	0,170	0,2139
Уксусная кислота	1,280	5,98	0,347	0,162	0,332	0,2142
Ацетилацетон	0,831	3,88	0,225	0,105	0,215	0,2143

Как следует из этой таблицы, фенилизопропанол обладает низким значением коэффициента диффузии, что является лимитирующим для всего процесса массопереноса. Результаты решения этих уравнений при указанных данных для первой экстракционной колонны с мешалкой (с учетом $\Delta h_i = 0,2$ м) приведены в табл. 2, из которой видно, что в 3-й ячейке полученные в рафинате равновесные с экстрактом концентрации компонентов равны исходным их концентрациям [4]. Поэтому количество ячеек принимается равным 3. Из полученных концентраций можно определить степень экстракции для каждого компонента. Таким образом, в экстракционной колонне I степень экстракции по бутилглицолю составляет 75,22, фенилизопропанолу – 75, уксусной кислоте – 75,17, ацетилацетону – 75%. Согласно этим данным экстракцию следует продолжить в экстракционной колонне II (см. табл. 2).

После второй ступени степень экстракции по бутилглицолю, фенилизопропанолу, уксусной кислоте и ацетилацетону составляет соответственно 15,04; 15; 14,97 и 16,67%. Полученные сведения для полной очистки сточных вод в экстракционной колонне II позволяют продолжить процесс в третьей ступени (см. табл. 2).

Таблица 2. Распределение концентраций компонентов в экстракционных колоннах

Номер		Бутилгликоль		Фенилизо-пропанол		Уксусная кислота		Ацетилацетон	
		моль/дм ³							
экс-трак-торов	ячеек	$C_1^э$	$C_1^{с.в}$	$C_2^э$	$C_2^{с.в}$	$C_3^э$	$C_3^{с.в}$	$C_4^э$	$C_4^{с.в}$
I	1	0,00	0,113	0,000	0,048	0,000	0,145	0,000	0,0120
	2	0,92	0,055	0,375	0,024	1,150	0,071	0,094	0,0059
	3	2,55	0,028	1,080	0,012	3,261	0,036	0,270	0,0030
II	1	0,000	0,028	0,000	0,0120	0,000	0,0363	0,000	0,0030
	2	0,187	0,022	0,150	0,0095	0,450	0,0288	0,037	0,0024
	3	1,020	0,011	0,430	0,0048	1,304	0,0146	0,108	0,0011
III	1	0,000	1,100	0,0464	0,480	0,000	1,460	0,0036	10,000
	2	0,582	0,101	0,2688	0,028	0,779	0,126	0,0226	0,240
	3	0,629	0,051	0,2800	0,014	0,838	0,064	0,0236	0,220

Так как расстояние между ячейками $\Delta h_i = 0,2$ м, высота аппаратов при диаметре 0,12 м составляет: $H_1 = H_2 = H_3 = 3 \cdot 0,2 = 0,6$ м.

Общие результаты расчета трехступенчатой экстракционной системы очистки сточных вод приведены в табл. 3.

Таблица 3. Показатели жидкофазной экстракции по ступеням

Номер ступени	Расход экстрагента, см ³ /ч	Степень экстракции, мас.%			
		бутилгликоля	фенилизо-пропанола	уксусной кислоты	ацетилацетона
1	100,0	75,22	75,00	75,17	75,00
2	50,0	15,04	15,00	14,97	16,67
3	50,0	9,28	9,71	9,62	8,15

Из представленных данных видно, что с увеличением высоты экстрактора концентрация компонентов в экстрактной фазе повышается, а в рафинатной фазе, наоборот, снижается. Такая тенденция наблюдается и при экспериментальных исследованиях.

На основе полученных сведений предложена безотходная технология очистки сточных вод лакокрасочного производства от органических растворителей до ПДК примеси с использованием трехступенчатой перекрестной жидкостной экстракции с дальнейшим выделением и рециркуляцией диизопропилового эфира для повторного возвращения в цикл [4, 5].

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений концентрации компонентов в экстрактной и рафинатной фазах в экстракторе I представлены на рис. 2. Как видно, закономерности изменения концентраций по высоте экстрактора сохраняются и при экспериментальном исследовании.

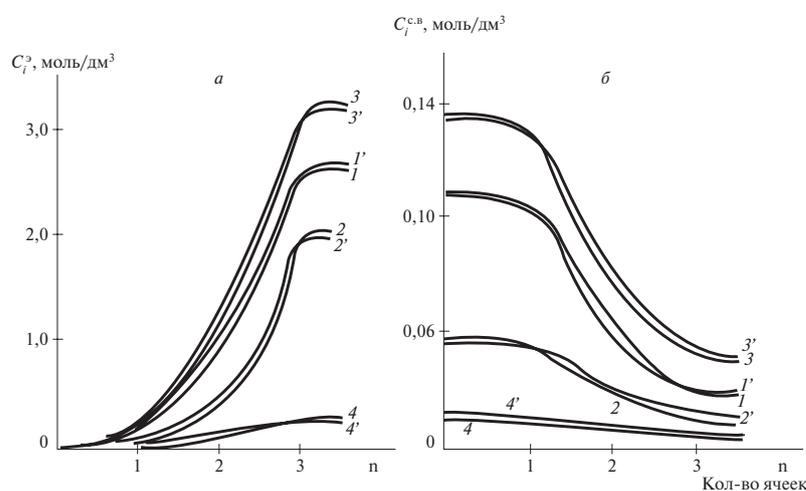


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций компонентов по высоте экстрактора в первом аппарате в экстрактной $C_i^э$ (а) и рафинатной $C_i^{с.в}$ фазах (б): 1,1' – расчетные и экспериментальные концентрации бутилгликоля; 2,2' – то же фенилизопропанола; 3,3' – то же уксусной кислоты; 4,4' – то же ацетилацетона.

Выводы. Предложена научно обоснованная безотходная экологически и экономически эффективная технологическая схема экстракционной очистки сточных вод от органических соединений диизопропиловым эфиром с возвратом растворителя для дальнейшего использования. Разработанный метод очистки сточных вод лакокрасочного производства жидкофазной экстракцией позволяет достичь высокой степени очистки – 99,54 – 99,77%. При этом содержание загрязняющих компонентов в сточной воде находится на уровне предельно допустимой концентрации.

Созданная математическая модель адекватно описывает процесс и полностью отражает основные особенности экстракции в аппарате с мешалкой.

Резюме. Розроблено технологію рідкофазної екстракції, яка дає максимальну очистку стічних вод від компонентів електролітної композиції, як, наприклад, бутилгліколь, фенілізопропанол, оцтова кислота та ацетилацетон. Запропоновано математичну модель процесу, яка враховує гідродинаміку рідких потоків, масоперенос у фазах для кожного компоненту. За допомогою диференціальної коміркової моделі визначені параметри процесу, розраховані основні розміри екстрактора, а також представлено тріступінчасту технологічну схему з мінімальними витратами екстрагента.

A.A. Gasanov, G.Z. Suleymanov, G.I. Kelbaliyev

ANALYSES OF LIQUID EXTRACTION CLEANING PROCESS OF LACQUER DYE PRODUCTION WATERS IN THE EXTRACTOR WITH MIXER

Summary

Liquid phase extraction technology providing maximum cleaning from the components of electrolyte composition as butylglycol, phenylisopropanol, acetic acid and acetylacetone has been developed. Mathematical model of the process considering hydrodynamics of liquid flows, mass transfer in the phases for each component has been made up. With the help of differential cell model process models have been determined, main dimensions of the extractor have been calculated and three-stage technological scheme with minimum extragent has been offered.

Список использованной литературы

- [1] *Amuda O.S., Ibrahim A.O.* // African J. Biotechnol. – 2006. – 5, N16. – P. 1483 – 1487.
- [2] *Patel H., Vashi P.T.* // Eur. J. Chem. – 2010. – 7, N4. – P. 1483 – 1487.

- [3] *Гасанов А.А., Алиев А.М.* // Логистика и экономика ресурсоэнергосбережения в промышленности (МНПК "ЛЭРЭП -5-2011"). – Саратов, 2011. – С. 92 – 94.
- [4] *Gasanov A. A.* // J. Sci. Res. and Development. – 2015. – **2**, N9. – P. 50 – 55.
- [5] *Kelbaliev G.I., Suleimanov G.Z., Phariborz A.Zorofi, Gasanov A.A., Rustamova A.I.* // Rus. J. Appl. Chem. – 2011. – **83**, N6. – P. 1114 – 1119.
- [6] *Gasanov A.A.* // Eur. Appl. Sci. – 2014. – N4. – P. 96 – 100.
- [7] *Келбалиев Г.И., Сулейманов Г.З., Расулов С.Р., Гусейнова Л.В.* Массообменные процессы в технологии очистки сточных вод. – М.: Спутник, 2013. – 343 с.
- [8] *Келбалиев Г.И., Сулейманов Г.З., Фариборз А.Зороуфи, Гасанов А.А., Рустамова А.И.* // Хим. пром-сть. – 2011. – **88**, №1. – С. 35 – 41.
- [9] *Зюлковский З.* Жидкостная экстракция в химической промышленности. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 480 с.
- [10] *Chang I.S., Clech P.I., Jefferson B., Judd S.* // J. Environ. Eng. – 2002. – **128**, N11. – P. 1018 – 1029.
- [11] *Judd S.J.* // Water Sci. and Technol. – 2004. – **49**, N2. – P. 229 – 235.
- [12] *Tuszler D., Zynter R.G., Batsch A., Brugger A., Geissler S., Zhou H., Klee D., Melin T.* // Desalination. – 2006. – **189**. – P. 119 – 128.
- [13] *Pat 5209843 USA / J. Wiese.* – Publ. 05.11.1993.
- [14] *Pat. 201001176039 USA / A. Honji, H. Ishii, A. Mochizuki, N. Saho, T. Tsuyama, H. Isogami.* – Publ. 15.07.2010.
- [15] *Pat. 6413417 USA / K. Yamasaki, K. Chuo, S. Okamoto, Y. Tao.* – Publ. 02.07.2002.
- [16] *Гасанов А.А., Сулейманов Г.З., Алиев А.М.* // Защита окруж. среды в нефтегаз. комплексе. – 2014. – № 8. – С. 47 – 56.
- [17] *Келбалиев Г.И., Расулов С.Р.* Гидродинамика и массоперенос в дисперсных системах. – СПб: Химиздат, 2014. – 568 с.

Поступила в редакцию 17.03.2016 г.