

УДК 541+542.61+628.32

В.Н. Бехтерев¹, Е.А. Кабина¹, С.А. Логинова²

УДАЛЕНИЕ ХЛОРМЕТАНОВ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

¹Научно-исследовательский центр курортологии и реабилитации
Федерального медико-биологического агентства России;

²Государственный университет, г. Сочи, Россия
vic-bekhterev@yandex.ru

Исследовано удаление хлорметанов из водных сред методом парофазной экстракции. В качестве экстрагентов использовали ацетонитрил, этоксиэтан и гексан. На примере извлечения из водных растворов хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода установлено, что парофазная экстракция более эффективна, чем газовая. Предложена технологическая схема удаления хлорметанов из загрязненных вод парофазной экстракцией в проточном режиме с замкнутым циклом по использованию экстрагента.

Ключевые слова: парофазная экстракция, технология очистки воды, хлорметаны.

Введение. Разработка новых методов извлечения органических веществ из воды имеет важное значение для химической технологии [1 – 3], в том числе в связи с поиском наиболее эффективных способов очистки загрязненных вод [3]. В последнее время для водоочистки все активнее разрабатываются сорбционные методы [4, 5]. Предложен метод парофазной экстракции (ПФЭ) [6], основанный на перераспределении целевых компонентов между водным раствором и находящимся с ним в контакте паром органического растворителя. Исследованы закономерности ПФЭ летучих карбоновых кислот и фенолов [7 – 9]. Показано, что эффективность извлечения органического вещества зависит от его природы и природы экстрагента [9]. Изученные нами органические соединения, содержащие кислород, представляют собой слабые кислоты. Поэтому необходимо было исследовать поведение

© В.Н. Бехтерев, Е.А. Кабина, С.А. Логинова, 2014

других классов веществ, например хлорметанов, содержание которых строго нормируется при обеззараживании вод хлором. В природные водоемы они попадают также и с промышленными сточными водами [10, 11]. Изучена возможность создания на базе ПФЭ технологической схемы удаления хлорметанов из загрязненных вод.

Цель данной работы – определение основных закономерностей парофазной экстракции хлорметанов в связи с технологией водоочистки.

Методика эксперимента. Эффективность ПФЭ дихлорметана, хлороформа и тетрахлорметана из модельных водных растворов исследовали в статическом и динамическом режимах с использованием лабораторной установки, описанной в [9]. В экстракционном модуле для регулируемого нагрева исходного образца воды применяли термостат В-491 (фирма "Buchi", Швейцария). Экстрагентами являлись ацетонитрил, диэтиловый эфир и гексан. Определение хлорметанов проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М с электрозахватным детектором и капиллярной колонкой ZB-5 (фирма "Varian") длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,50 мкм.

Результаты и их обсуждение. В данной работе не ставилась задача полномасштабного сравнения предлагаемого подхода в удалении хлорметанов из водных сред с существующими, помимо газовой экстракции, методами. Однако следует заметить, что применяемые способы очистки от хлороформа производственных вод, базирующиеся на его химическом разложении, приводят к образованию других галоидметанов, в том числе дихлорметана и метилхлорида [12]. Предлагаемое же нами технологическое решение позволяет эффективно извлекать из воды хлороформ совместно с другими хлорметанами.

Установлено, что парафазная экстракция таких гидрофильных соединений, как одноосновные карбоновые кислоты $C_2 - C_6$ [9], более эффективна, чем газовая (ГЭ), которая заключается в барботировании газа (обычно азота или воздуха) сквозь раствор. Это позволило надеяться на успех и в случае хлорированных производных метана. Как видно из табл. 1, при добавлении этанола в раствор хлороформа и тетрахлорметана в воде в герметичном флаконе-контейнере при 100°C (по аналогии с методом анализа равновесного пара [13] или Headspace Analysis [14]) в парогазовой фазе заметно возрастает концентрация хлорметана в сравнении с пробой, в которую этанол не добавляли, т.е. с процедурой ГЭ, а также дистилляции [15] – начального этапа процесса перегонки.

Из экспериментальных данных также следует, что летучесть не является единственной движущей силой в процессе переноса веществ из водной среды в парогазовую, а затем и в конденсат, получаемый при ПФЭ в результате отгонки растворителя. Приведенные в табл. 1 сведения, как и при ПФЭ органических кислот [7], являются подтверждением участия паров добавленного в пробу растворителя в извлечении растворенных веществ из воды.

Таблица 1. Эффективность извлечения хлорметанов из воды методом газовой экстракции воздухом в сравнении с парофазной экстракцией этанолом ($n = 5$; $P = 0,95$)

Метод экстракции	Содержание хлорметана в парогазовой фазе, нг/см^3	
	CHCl_3	CCl_4
ГЭ	$0,75 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,05$
ПФЭ этанолом (добавка в пробу 3%)	$2,3 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,15$

Примечание. Концентрация трихлорметана в воде составляла 97, тетрахлорметана – 188 нг/см^3 . Объем водного раствора – 5 см^3 (содержит 3% этанола); рН 6 – 7.

В предложенной модели ПФЭ [9] вычисляемый коэффициент распределения извлекаемого компонента $*K_{eq}$ в системе водный раствор – пар экстрагента можно определить следующим образом:

$$*K_{eq} = K_{\text{пфэ}} \left(\frac{\rho_D}{\rho_V} \right) = V_L / \left[\left(\frac{m_0}{m_D} - 1 \right) \cdot V_D \right], \quad (1)$$

где m_0 – масса извлекаемого компонента в пробе воды до ПФЭ; m_D – то же в получаемом конденсате; V_L , V_D – объем соответственно жидкой фазы (водной) и конденсата после ПФЭ; ρ_D , ρ_V – плотность соответственно конденсата и паровой фазы.

В случае проточной ПФЭ [9], когда экстракцию осуществляют, подавая жидкий экстрагент в объем уже нагретого и термостатируемого водного раствора (выше температуры кипения экстрагента на $\sim 15 - 20^\circ\text{C}$), макрокомпонентный состав жидкой и паровой фаз стаби-

лен и определяется только фазовой диаграммой вода – экстрагент. В таких условиях проведения ПФЭ в контакте находятся водный раствор с постоянным составом воды и экстрагента и пар экстрагента. Данный режим ПФЭ подобен непрерывной, проточной ГЭ [13], с отличием лишь в том, что вместо газа в этом случае используют пар органической жидкости [16].

В настоящей работе методом ПФЭ в статическом варианте [9] из воды извлекали дихлорметан, хлороформ и тетрахлорметан. Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют, что переход от хорошо растворимых в воде органических кислот [9] к хлорированным углеводородам сопровождается резким (в $\sim 10 - 160$ раз) возрастанием $*K_{eq}$ между водным раствором и паром органического растворителя – ацетонитрила. Повышается эффективность экстракции: дихлорметан практически количественно (на 80%) извлекается из 300 см^3 воды путем однократной ПФЭ уже 10 см^3 ацетонитрила.

Изучение эффективности извлечения летучих карбоновых кислот $C_2 - C_6$ алифатическими спиртами или ацетонитрилом методом ПФЭ [7] показало, что с уменьшением летучести кислоты [17] коэффициент распределения $*K_{eq}$ возрастает. Таким же образом ведут себя данные кислоты и в условиях ГЭ [18]: коэффициенты распределения указанных кислот практически линейно возрастают с увеличением числа метиленовых групп в углеродном скелете [19]. Вместе с тем, как видно из табл. 2, на примере хлорметанов наблюдается и существенное отличие в поведении извлекаемых компонентов при ГЭ и ПФЭ. С уменьшением летучести при переходе от дихлорметана к тетрахлорметану и уменьшением полярности [17] эффективность ГЭ возрастает [13, 20, 21]. Однако в аналогичной ситуации при ПФЭ указанных галоидметанов из воды ацетонитрилом (см. табл. 2) установлена противоположная закономерность. $*K_{eq}$ дихлорметана при ПФЭ ацетонитрилом выше, чем в случае тетрахлорметана. С учетом ранее установленных закономерностей ПФЭ кислот и фенолов [7, 18], можно сделать вывод, что это связано с различной степенью увеличения растворимости хлорметанов в воде при добавлении к ней экстрагента, который в процессе ПФЭ находится как в конденсированной, так и паровой фазах. Различие в поведении при ПФЭ указанных групп веществ может быть связано и с тем, что органические кислоты в воде более гидратированы, чем хлорметаны.

Таблица 2. Эффективность извлечения хлорметанов из воды методом парофазной экстракции ацетонитрилом в сравнении с газовой экстракцией ($n = 7$; $P = 0,95$)

Хлорметан	Метод экстракции	Параметры процесса $K_{эф}, K_{ГЭ} = C_{газ} / C_{вода}$	Степень извлечения хлорметанов, %
CH_2Cl_2	ГЭ	0,123 [20]	0,61*
	ПФЭ	55 ± 10	80**
$CHCl_3$	ГЭ	0,116 [20], 0,123 [19]	0,58 – 0,61*
	ПФЭ	33 ± 4	70 ± 10 **
CCl_4	ГЭ	0,116 [20] 0,714 [19]	$0,58 \pm 3,51$ *
	ПФЭ	20 ± 7	48 ± 7 **

* Рассчитана, согласно [12], на основе данных о коэффициентах распределения [19, 20] в условиях ГЭ при пропускании 15 см^3 воздуха через 300 см^3 водного раствора хлорметанов; **определена в условиях ПФЭ. Объем водного раствора – 300, ацетонитрила – 10, собираемого конденсата – $15 \pm 0,3 \text{ см}^3$; исходная концентрация в воде дихлорметана – 5, трихлорметана – 0,2, тетрахлорметана – 0,05 мкг/см³.

Подтверждением изложенного служат также результаты ПФЭ изучаемых хлорметанов диэтиловым эфиром в проточном режиме (табл. 3). Из представленных в табл. 2 и 3 данных видно, что снижение растворимости в воде экстрагента при переходе от ацетонитрила к эфиру сопровождается уравниванием коэффициентов распределения хлорметанов в системе пар экстрагента – вода. Кроме того, установлено, что при замене ацетонитрила эфиром степень извлечения хлорметанов не снижается, а получаемый в результате ПФЭ эфирный экстракт почти не содержит воды ($\leq 1,5\%$). Из табл. 3 видно также, что практически 30%-ное извлечение из воды хлорметанов достигается уже при 50-кратном превышении объема отдающей фазы над принимающей.

В дальнейшем, даже с помощью обычной дистилляции с использованием дефлегматора длиной 50 см, удалось отделить диэтиловый эфир от экстракта, снизив в нем концентрацию тетрахлорметана более чем в 18, а хлороформа – почти в 60 раз. Таким образом можно возвращать экстрагент (эфир) обратно в ПФЭ-модуль, очистив его от извлекаемых из воды веществ путем ректификации. Полученные результаты на примере ПФЭ хлорметанов из водных растворов открывают перспективу создания новой технологии, а именно ПФЭ органических

веществ из водных сред в проточном режиме с замкнутым циклом по использованию экстрагента.

Таблица 3. Проточная парофазная экстракция хлорметанов из воды этоксиэтаном и гексаном со скоростью подачи экстрагента 1 см³/мин в течение 10 мин ($n = 5$; $P = 0,95$)

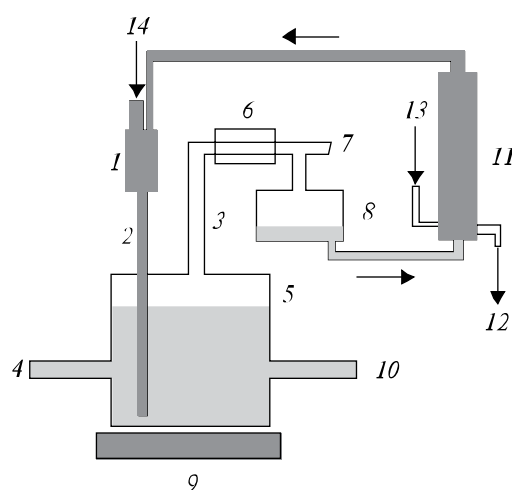
Экстрагент	Параметры ПФЭ	Хлорметан		
		CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
(C ₂ H ₅) ₂ O	*K _{eq} (T _{пфэ} = 34 ± 0,5°C)	55 ± 7	66 ± 7	50 ± 6
	Степень извлечения, %	27 ± 4	31 ± 4	23 ± 3
C ₆ H ₁₄	*K _{eq} (T _{пфэ} = 72 ± 0,5°C)	–	190 ± 25	–
	Степень извлечения, %	–	82 ± 9	–

Примечание. Исходная концентрация дихлорметана в воде составляла 0,011, трихлорметана – 0,006, тетрахлорметана – 0,003 мкг/см³ при объеме водного раствора 500 см³.

Применение гексана вместо диэтилового эфира в качестве экстрагента в ПФЭ выгодно с точки зрения снижения токсичности используемого растворителя и пожароопасности технологии. С другой стороны, как видно на примере извлечения хлороформа (см. табл. 3), степень извлечения при этом даже возрастает. Это, отчасти, может быть связано с повышением температуры проведения процесса ПФЭ при использовании гексана. Однако проведение ПФЭ при сниженном давлении даст возможность снизить температуру экстракционного процесса.

Схема установки для проточной ПФЭ хлорметанов из воды представлена на рисунке. В отличие от ранее предложенной [9], она включает ректификационный узел, в котором используемый для ПФЭ растворитель отделяют, направляя получаемый экстракт из емкости 8 на вход ректификационной колонны II. После очистки от извлеченных из водной матрицы целевых компонентов экстрагент возвращают в систему его подачи в экстракционный модуль I для ПФЭ. Тем самым замыкается цикл применения в качестве экстрагента органической жидкости. Концентрат целевых компонентов извлекают из ректификационной колонны через выход I2 для последующего технологического

этапа. Для повышения эффективности и селективности предусмотрен также механизм отделения экстрагента от экстракта по принципу экстрактивной ректификации путем введения в колонну соответствующих ингредиентов через вход 13. Подпитка системы свежими порциями экстрагента по мере его расходования в результате частичной потери в отводимом концентрате предусмотрена через вход 14. Снижения содержания экстрагента в отработанном водном растворе, отводимом через выход 10, добиваются выбором условий ПФЭ (температура, давление). Остаточные количества экстрагента в водном растворе после ПФЭ в случае такого гидрофобного растворителя, как гексан, могут быть эффективно снижены путем барботирования воздухом, так как коэффициент распределения его между водой и воздухом достаточно высокий (7,14 при 20°C) [13].



Принципиальная технологическая схема проточной парофазной экстракции органических веществ с замкнутым циклом использования экстрагента: 1 – жидкостный насос-дозатор подачи экстрагента; 2 – трубопровод для подачи экстрагента; 3 – отгонная емкость с исходной пробой; 4 – трубопровод для подачи исходной пробы; 5 – паропровод; 6 – холодильник для конденсации паров экстрагента с целевыми компонентами; 7 – отвод для подключения компрессора или вакуумного насоса; 8 – емкость для сбора ПФЭ-экстракта; 9 – нагреватель; 10 – выход-слив исчерпываемой фазы; 11 – ректификационная колонна для возвращения экстрагента в производственный цикл ПФЭ; 12 – слив концентрата извлеченных целевых компонентов; 13 – вход в ректификационную колонну; 14 – вход в насос-дозатор.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при извлечении хлорметанов из воды ПФЭ является более эффективным процессом, чем ГЭ. Предложена технологическая схема ПФЭ в динамическом режиме с замкнутым циклом использования экстрагента. В качестве экстрагентов можно использовать как гидрофильные, так и гидрофобные растворители; выделять из производственных и сточных вод высокотоксические органические соединения, в том числе хлорметан. В будущем разработанный метод может быть использован также для возвращения в технологический процесс ценных компонентов из промывных и сбрасываемых вод.

Авторы выражают благодарность за техническую помощь в химико-аналитических исследованиях заведующей отделом Сочинского филиала Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае И.В. Мищенко.

Резюме. Для видалення хлорметанів з водних середовищ запропоновано метод парофазної екстракції. В якості екстрагентів використовували ацетонітрил, етоксіетан і гексан. На прикладі вилучення з водних розчинів хлористого метилену, хлороформу і чотирьохлористого вуглецю встановлено, що парофазна екстракція більш ефективна, ніж газова. Запропоновано технологічну схему видалення хлорметанів із забруднених вод парофазною екстракцією в проточному режимі із замкнутим циклом з використанням екстрагента.

V.N. Bekhterev, E.A. Kabina, S.A. Loginova

REMOVAL OF CHLOROMETHANES FROM WATER BY THE METHOD OF VAPOUR-PHASE EXTRACTION

Summary

For extraction of chloromethanes from aqueous media the method of vapor-phase extraction is offered. Acetonitrile, ethoxyethane and hexane were used as extractants. On the example of isolation of a methylene chloride, chloroform and tetrachloromethane from water solutions it was established that vapor-phase

extraction is more effective, than gas extraction. Of principle technological scheme for a removal of chloromethanes from water by vapor-phase extraction in a dynamic mode with the closed cycle of extractant using was offered.

Список использованной литературы

- [1] *Гиндин Л.М.* Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
- [2] *Rousseau R.W.* Separation (Technology). – Toronto: John Wiley and Sons, 1987. – 1010 p.
- [3] *Demirev A., Nenov V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2005. – 27, N 4. – P. 16–21.
- [4] *Matuska O.V., Paranyak R.P., Gumniisky J.M.* // Ibid. – 2010. – 32, N4. – P. 399–407.
- [5] *Smolin S.K., Shvydenko O.G., Zabneva O.V. et al.* // Ibid. – 2009. – 31, N6. – P. 643–652.
- [6] *Пат. 2296716 РФ, МКП C02F1/04, B01D3/40, C02F1/40* / В.Н. Бехтерев, Е.А. Кабина. – Опубл. 10.04.2007, Бюл. № 10.
- [7] *Бехтерев В.Н.* // Журн. физ. химии. – 2008. – 82, № 6. – С. 1100–1104.
- [8] *Бехтерев В.Н., Бехтерев А.Н., Золотарев В.М.* // Оптический журн. – 2008. – 75, № 1. – С. 7–10.
- [9] *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* // Журн. прикл. химии. – 2007. – 80, Вып. 5. – С. 737–742.
- [10] *Кириченко В.Е., Первова М.Г., Паишкевич К.И.* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – XLVI, № 4. – С. 18–27.
- [11] *Зуев Е.Т., Фомин Г.С.* Питьевая и минеральная вода: Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. – М.: Протектор, 2003. – 320 с.
- [12] *Пат. 2110485 РФ, МПК C02F1/58, C02F1/70* / А.К. Денисов, А.С. Дедов, Ю.Б. Насонов и др. – Опубл. 10.05.1998, Бюл. № 12.
- [13] *Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. – Л.: Химия, 1982. – 280 с.
- [14] *Keith L.H.* Identification and analysis of organic pollutants in water. – Michigan: Ann Arbor. Science, 1977. – 718 p.
- [15] *Крель Э.* Руководство по лабораторной перегонке /Пер. с нем. В.И. Чернышева, А.В. Шафрановского, под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1980. – 520 с.

- [16] *Бехтерев В.Н.* // Автореф. дис ... докт. хим. наук. – М., 2011. – 41 с.
- [17] *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. – [4-е изд., стереотип.] /Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. – СПб.: Химия, 1994. – 432 с.
- [18] *Vekhterev V.N.* // J. Chem. and Eng. Data. – 2008. – 53, N4. – P. 905–909.
- [19] *Виттенберг А.Г., Калмановский В.И., Косткина М.И. и др.* // Журн. аналит. химии. – 1999. – 54, № 2. – С. 187–195.
- [20] *Виттенберг А.Г.* // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 1. – С. 6 – 21.
- [21] *Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.В. и др.* Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 732 с.

Поступила в редакцию 12.06.2013 г.