

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ ЙОДА ТБФ В СМЕСИ С ИЗООКТАНОМ ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Статья содержит результаты исследования по определению термодинамических параметров экстракции из высокоминерализованных растворов композицией трибутилфосфат – изооктан. Ключевые слова: трибутилфосфат (ТБФ), йод, экстракция, термодинамика, равновесие.

Экстракция, как способ извлечения йода органическими экстрагентами из водной фазы, известна давно и активно применяется в аналитической химии. Известно [1], что с помощью экстракции керосином йод извлекали в промышленности. Но значительные потери углеводорода, связанные с его уносом с рафинатом, привели к тому, что от способа отказались и заменили его преимущественно воздушной отгонкой.

В настоящее время использование экстракции в целях промышленного извлечения йода, например, из пластовых и буровых вод не находит должного применения в технологии извлечения элементов, чьи концентрации по сравнению с количеством перерабатываемого сырья малы [2]. Таким образом, задача исследований в данной области сводится к подбору эффективного индивидуального экстрагента или композиции [3]. Имеются данные по определению аналогичных параметров экстракции йода из бессолевых растворов [4]. Представленные равновесные данные об экстракции йода из высокоминерализованных водных растворов предваряют исследования в области технологии экстракционного извлечения элемента из минерализованных водных растворов, как возможной альтернативы сорбционного извлечения [5, 6].

Следует отметить, что поиск наиболее эффективного способа выделения галогенов, в частности йода, из природных и техногенных растворов обусловлен специфическими характеристиками потенциального сырья (пластовые воды Оренбургского газоконденсатного месторождения). Пластовые воды и буровые растворы этого месторождения к моменту переработки не являются термальными, содержат очень низкие концентрации извлекаемого компонента (до 0,079 ммоль/л) и характеризуются высокой минерализацией – до 5 моль/л, с преимущественным содержанием хлорида натрия – до 96 % по массе солей.

Исследования равновесий экстракции проводились на модельных водных растворах йода с минерализацией 4 и 5 моль/л. Методика приготовления модельных растворов представлена в

работах [7, 8]. Исходную концентрацию элементного йода задавали в водных растворах в интервале 0,5–1,0 ммоль/л. Характер равновесного распределения йода между водной и органической фазами изучали методом переменных объемов в термостатических условиях. По прошествии необходимого времени контакта фаз водную фазу отделяли от органической и анализировали титриметрическим методом.

Для расчета термодинамических констант процесса экстракции были изучены равновесия экстракции при температурах 278 К и 288 К для растворов с содержанием хлорид ионов 4 и 5 моль/л. Изотермы представлены на рисунке 1.

Данные зависимости являются линейными и адекватно описываются уравнениями прямой с коэффициентами аппроксимации 93–97%. Значения коэффициентов распределения йода между водной и органической фазами составили 351,08 и 211,53 при 278,15 К и 288,15 К для растворов с $C(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л и 326,72 и 237,91 при 278,15 К и 288,15 К для растворов с $C(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л, соответственно.

Согласно уравнению изобар Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

для растворов с $C(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л, величина энтальпии процесса составила $\Delta H_{\text{расч.}}^0 = -33,729$ кДж/моль.

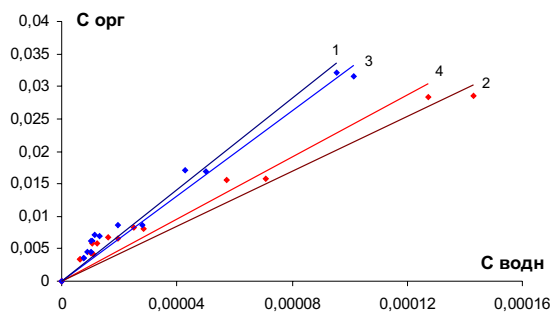


Рисунок 1. Изотермы экстракции йода в системе $\text{I}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - 10\% \text{ ТБФ}$ в изооктане при различных температурах: 1 – 278 К; 2 – 288 К при $C(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л и 3 – 278 К; 4 – 288 К при $C(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л

Результат графического анализа экспериментальных данных в полулогарифмических координатах $\lg D$ от $1/T$ для растворов с $C(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л представлен на рисунке 2, зависимость 1.

Уравнение соответствующей прямой, имеет вид

$$y = 1761,7x - 3,7916 \quad (2)$$

Поскольку $\Delta G^0 = -2,3RT \lg D$, то

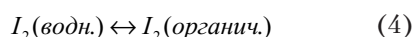
$$\lg D = -\frac{\Delta H^0}{2,3RT} + \frac{\Delta S^0}{2,3R} \quad (3)$$

Так как выражение (3) и уравнение (2) в данном случае описывают одну и ту же зависимость, то, следовательно, свободный член в уравнении

(2) равен $\frac{\Delta S^0}{2,3R}$, откуда $\Delta S^0 = -72,609$ Дж/моль·К.

Тогда изменение свободной энергии Гиббса экстракции $\Delta G_{\text{расч}}^0 = -13,188$ кДж/моль.

Равновесие



смещено в сторону распределения в органическую фазу. Константа равновесия в указанном процессе составляет $K_p^{298} = 2,314$.

По уравнению (1) рассчитали величину энтальпии процесса для растворов с $C(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л. Она составила $\Delta H_{\text{расч}}^0 = -21,118$ кДж/моль.

Результат графического анализа экспериментальных данных в полулогарифмических координатах $\lg D$ от $1/T$ представлен на рисунке 2, зависимость 2. Уравнение соответствующей прямой, имеет вид

$$y = 1103x - 1,4534 \quad (5).$$

Согласно выражению (3) и уравнению (5), $\Delta S^0 = -27,833$ Дж/моль·К. Тогда изменение свободной энергии Гиббса экстракции $\Delta G_{\text{расч}}^0 = -13,246$ кДж/моль. Равновесие (4) смещено в сторону распределения в органическую фазу.

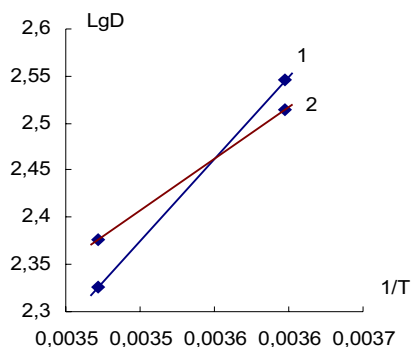


Рисунок 2. Графическое определение энтальпии экстракции: 1 – $C(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л; 2 – $C(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л

Константа равновесия в указанном процессе составляет $K_p^{298} = 2,32$.

Таким образом, полученные результаты и их анализ позволили сделать следующие выводы:

– определенные в ходе эксперимента термодинамические константы экстракции йода из высокоминерализованных водных растворов характеризуют распределение, как самопроизвольный эндотермический процесс (для концентрации хлорида натрия 4 моль/л: $\Delta G_r^0 = -13,188$ кДж/моль, константа равновесия экстракции. $K_p^{298} = 2,314$; для растворов, содержащих 5 моль/л хлорида натрия: $\Delta G_r^0 = -13,246$ кДж/моль, константа равновесия экстракции. $K_p^{298} = 2,32$).

– выбранная композиция ТБФ – алифатический разбавитель позволяет весьма эффективно извлекать йод с коэффициентом распределения близким к 300, в достаточно широком интервале температур. Данная композиция по своей экстрагирующей способности не уступает таким экстрагентам, как бензол с коэффициентом распределения 365 и изоамиловый спирт – 208 [1], являясь при этом более дешевым, безопасным и доступным экстрагентом.

22.07.2011

Список литературы:

1. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома и йода и их соединений. М./ Химия, 1995.-432 с.
2. Строева Э.В., Стряпков А.В. Выбор условий экстракции йода при анализе пластовых вод/ Тез. докл. и лекций XII Российской конференции по экстракции.- М.: 2001 г. с. 212-213.
3. Пат. 2331576 Российская Федерация, МПК С 01 В 7/14, В 01 D 11/00. Способ извлечения йода [Текст] / Пономарева П. А., Строева Э.В., Киякпаев М.А. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет». — № 2006127311/15 ; заявл. 27.07.2006 ; опубл. 20.08.08, Бюл. № 23. — 3 с. : ил.
4. Пономарева П.А., Строева Э.В. Определение термодинамических и кинетических параметров экстракции йода ТБФ в смеси с изооктаном из бессолевых растворов. // Химическая промышленность сегодня, 2007, №12, с. 22-26.
5. Строева Э.В., Стряпков А.В., Киякпаев М.А. Исследование кинетики сорбции йода из водных растворов методом прерывания // Химическая промышленность сегодня. –М: 2004. № 6, 33-38 с.
6. Строева Э.В. Физико-химические основы извлечения йода из высокоминерализованных растворов Оренбургского газоконденсатного месторождения: Дисс. ...канд. хим. наук. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004
7. Пономарева П. А., Строева Э. В., Гаврюшенко Ю. В. Определение физико-химических параметров экстракции йода органическим растворителем из водных растворов с различной минерализацией.// Материалы III Международной конференции по теоретической и экспериментальной химии. 21-22 сентября. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2006 г. с. 168 -170.
8. Пономарева П.А., Строева Э.В. Исследование процесса распределения элементарного йода в системе органический растворитель – минерализованный водный раствор. // XI Международная научно-техническая конференция «Научные химические технологии 2006» Самара, 2006, Тез. докл., Т.1 с.220-221.

Сведения об авторе: **Пономарева Полина Александровна**
преподаватель кафедры химии Оренбургского государственного университета