

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ ИОДА СМЕСЯМИ ЭКСТРАГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Комплексная переработка бедного минерального и гидроминерального сырья является на сегодняшний день довольно актуальной задачей в связи с различными причинами. Использование новых источников получения ценных компонентов может быть связано с истощением уже имеющихся месторождений, с невозможностью переработки традиционного сырья из-за геополитических, экономических, логистических или иных причин. В силу того, что иод не образует сколько-либо значительных залежей в земной коре в виде минералов так как является очень подвижным мигрантом, но имеет тенденцию накапливаться в подземных водах вблизи нефтяных и газоконденсатных залежей, использование последних для добычи иода может быть перспективным.

Экстракционное извлечение иода из пластовых и буровых вод природного и техногенного происхождения является достаточно эффективным и экономически выгодным процессом. Для изучения процесса экстракции были использованы модельные водные растворы, по составу максимально приближенные к составу природных вод. Были определены основные равновесные параметры процесса экстракции в зависимости от состава экстракционной композиции. Исследовались смеси экстрагентов алифатического ряда – изооктан и циклогексан и ароматического ряда – бензол и толуол. Минерализация растворов задавалась путем добавления хлорида натрия в интервале концентраций от 0 до 4 моль/л. Содержание иода соответствовало минимальным промышленным концентрациям. В качестве основных методов исследования использовались метод «изомольных серий» и метод «переменных объемов».

В ходе исследования было определено, что при соотношении объемов органической и водной фаз 1:10 наиболее выраженный синергетный эффект достигается при использовании смеси экстрагентов алифатического и ароматического рядов в соотношении 7 к 3. Использование смесей такого состава позволяет достичь наибольшего коэффициента распределения и степени извлечения.

Ключевые слова: иод, экстракция, синергетный эффект, равновесие, степень извлечения, коэффициент распределения.

Изучению процесса экстракции иода посвящено достаточно большое [1]–[7] количество исследований, но в них недостаточно полно описываются равновесные параметры систем, в которых иод в процессе экстракции распределяется между органической экстракционной композицией и минерализованным водным раствором.

Целью работы являлось определение равновесных параметров экстракции иода смесями экстрагентов из водных растворов с различной минерализацией. Минерализация задавалась путем добавления в модельный водный раствор кристаллического хлорида натрия. В качестве компонентов экстракционной композиции использовались изооктан, циклогексан, бензол и толуол [8]–[11].

Метод «изомольных серий» достаточно распространенный и удобный в реализации метод определения состава экстрагирующихся соединений [1]. Составу экстрагирующегося соединения (сольвата) отвечает максимальное значение определяемого свойства. В случае экстракционного извлечения это десятичный логарифм коэффициента распределения.

Для изучения процесса экстракции использовали модельные растворы. Методики приготовления исходных модельных растворов иода и определения извлекаемого компонента представлена в работах [2], [3].

Методом Остромысленского-Жоба, изучали взаимное влияние экстрагента и разбавителя на процесс экстракции из минерализованных и бессолевых растворов. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз 1:10 [4].

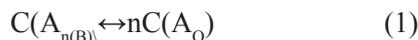
Экстракция смесью экстрагентов или смесью экстрагента и нейтрального разбавителя позволяет эффективно и безопасно извлекать полезное вещество при таком соотношении компонентов экстракционной композиции, когда наблюдается такое явление как синергетный эффект [12]–[15]. Проявление синергетного эффекта позволяет весьма значительно повысить коэффициенты распределения, что может быть очень полезно при проведении экстракционного извлечения. Зависимость десятичного логарифма коэффициента распределения вещества от состава смеси представляет собой кривую с

выпуклостью, обращенной от оси абсцисс, т.е. наблюдается положительный синергетный эффект (рисунки 1 и 2).

Наибольшее значение синергетного эффекта наблюдается при объёмном соотношении бензол-изооктан 3:7. Подобранные экспериментально соотношения экстрагент-разбавитель позволили изучить равновесие процесса экстракции и определить основные равновесные константы процесса экстракции. Результаты эксперимента представлены на рисунках 3 и 4.

Представленные зависимости наглядно демонстрируют, что в процессе экстракции извле-

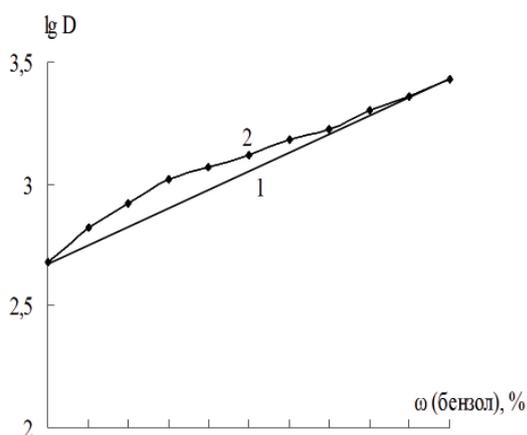
каемое вещество в пределах равновесных концентраций образует ассоциаты в водной фазе.



В таких случаях распределение описывается уравнением Н.А. Шилова:

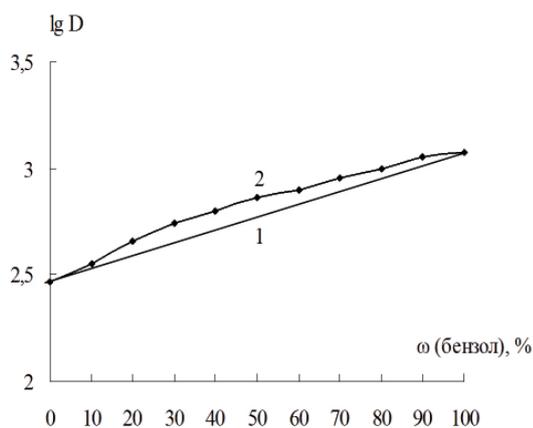
$$D = C(A_O^n) / C(A_{n(B)}) = C_O^n / C_B \quad (2)$$

где D – коэффициент, соответствующий величине $C(A_O)$ при условии, что $C(A_{n(B)})=1$ моль/л; n – коэффициент, степень ассоциации.



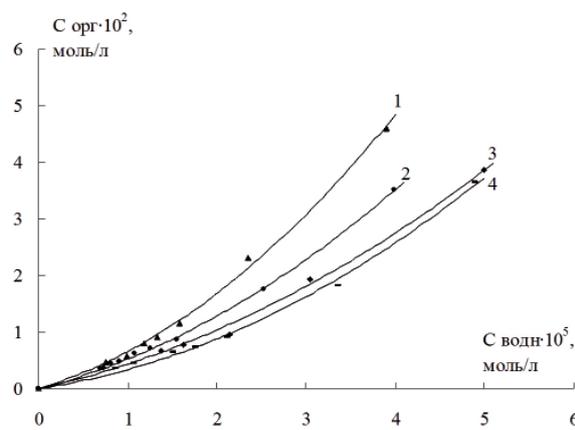
1 – аддитивность экстракции;
2 – экспериментальные данные

Рисунок 1 – Проявление синергетного эффекта в смеси «бензол-изооктан» при $C(NaCl) = 0$ моль/л



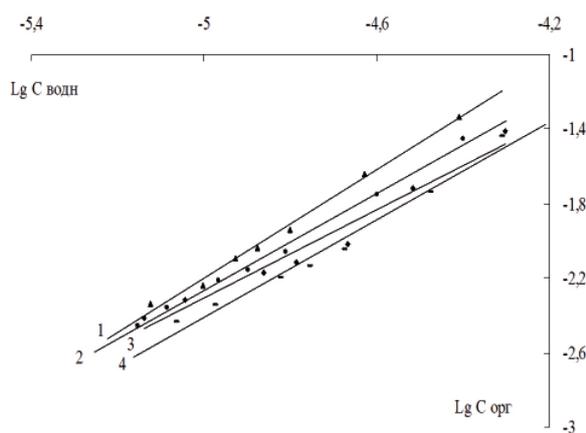
1 – аддитивность экстракции;
2 – экспериментальные данные

Рисунок 2 – Проявление синергетного эффекта в смеси «бензол-изооктан» при $C(NaCl) = 4$ моль/л



1 – $[Cl^-]=0$ моль/л; 2 – $[Cl^-]=0,5$ моль/л;
3 – $[Cl^-]=2$ моль/л; 4 – $[Cl^-]=4$ моль/л

Рисунок 3 – Равновесия экстракции иода смесью бензол-изооктан при соотношении объёмов 3:7



1 – $[Cl^-]=0$ моль/л; 2 – $[Cl^-]=0,5$ моль/л;
3 – $[Cl^-]=2$ моль/л; 4 – $[Cl^-]=4$ моль/л

Рисунок 4 – Билогарфмические концентрационные зависимости экстракции иода из смеси бензол-изооктан при соотношении объёмов 3:7

Таблица 1 – Равновесные параметры экстракции иода из модельных растворов с различной минерализацией композицией бензол-изооктан

$C_{(Cl^-)}$, моль/л	0	0,5	2	4
D	680	555	472	423
R	97,8	99,5	98,5	99,9
n	1,5	1,3	1,2	1,3

Таблица 2 – Равновесные параметры экстракции иода из модельных растворов с различной минерализацией композицией толуол-изооктан

$C_{(Cl^-)}$, моль/л	0	0,5	2	4
D	968	661	559	481
R	98,5	98,4	99,4	99,6
n	1,2	1,2	1,2	1,2

Также методом Остромысленского-Жоба был изучен процесс экстракции иода и установлено оптимальное соотношение экстрагент-разбавитель для смеси толуол-изооктан.

Для выбранного соотношения экстрагент-разбавитель изучено равновесие процесса экстракции.

Установлено, что увеличение минерализации водного раствора приводит к ухудшению извлечения иода из водного раствора (таблицы 1 и 2).

Данные таблиц 1 и 2 позволяют сделать вывод о том, что смесь толуола и изооктана в объёмном соотношении 3:7 является более эффективной по сравнению с аналогичной смесью с бензолом в качестве экстрагента из-за более высоких коэффициентов распределения во всем исследованном интервале минерализаций.

Для композиции циклогексан-изооктан во всем изученном интервале минерализаций синергетный эффект проявляется достаточно слабо, либо вообще отсутствует.

19.09.2017

Список литературы:

- 1 Пономарева, П. А. Применение метода изомольных серий при изучении экстракции йода из водных растворов композицией ТБФ-изооктан [Электронный ресурс] / Вишнякова К. Ю., Пономарева П. А. // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : материалы Всерос. науч.-метод. конф. (с междунар. участием), 4-6 февр. 2015 г., Оренбург / М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования «Оренбургский гос. ун-т». – Электрон. дан. – Оренбург, 2015. – С. 1172-1176. – ISBN 978-5-7410-1180-5.
- 2 Пономарева, П. А. Определение физико-химических параметров экстракции иода органическим растворителем из водных растворов с различной минерализацией / П. А. Пономарева, Э. В. Строева, Ю. В. Гаврюшенко // Материалы III Международной конференции по теоретической и экспериментальной химии. 21-22 сентября. – Караганда: «Изд-во КарГУ», 2006. – С. 168-170.
- 3 Пономарева, П. А. Исследование процесса распределения элементарного иода в системе органический растворитель – минерализованный водный раствор / П. А. Пономарева, Э. В. Строева // XI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии 2006» Самара, 2006, Тез. докл., Т.1 – С. 220-221
- 4 Пат. 2326810 Российская Федерация, МПК C01B 7/14, B01D 11/00. Способ извлечения иода / Пономарева П. А., Строева Э. В., Киекпаев М. А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет. - № 2006132779/15; заявл. 12.09.2009; опубл. 20.06.2008, Бюл. № 17. – 4 с.
- 5 Пономарева, П. А. Определение термодинамических параметров экстракции иода ТБФ в смеси с изооктаном из высокоминерализованных растворов / П. А. Пономарева // Вестник ОГУ. – 2011. - №6. – С. 419-420.
- 6 Robert M. Garrels, Charles L. Criest. Solutions, Minerals and Equilibria. –N.Y.,1965. -154-172 с .
- 7 Eigen V., Kustion K.// J.Am.Chem.Soc.1962. V.84.p.1355.
- 8 Veronius P., Brandstrom A. The ion pair formation of quaternary ammonium picrates in aqueous methylen chloride at 25C studied by conductivity and distribution// Acta Pharm. Sues. 1976. Vol. 30. P. 687–702.
- 9 Zhang, P. A solvent extraction process of the preparation of ultrahigh purity scandium oxide / P. Zhang, S. You, L. Zhang, S. Feng, Hou Songshou // Hydrometallurgy1997.- V.47 №1 - P.47 - 56.
- 10 Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. - М.: Металлургия, 1982. - 376 с.
- 11 Collins, A. G. Chemistry of some Anadarko basin brines containing high concentrations of iodide / A. G. Collins // Chemical Geology. 1969. Vol. 4, № 1/2 P. 169-187.

- 12 Gokhale A.S., Venkateswaren G. Solvent extraction cum radioanalytical method for iodine speciation: A revisit // Nucl. and Radiochem. Symp. -Visakhapatnam, 1992. P. 415-417.
- 13 Hanson M. W. Chloride, bromide, and iodide determination // J. Chem. Educ. 1961.-V. 38, №8.-P. 412.
- 14 Acree W.E., Bertrand G.L. Thermochemical investigations of nearly ideal binary solvents. 6. Solubilities of iodine and benzil in systems of nonspecific interactions // J. Solut. Chem. 1983. - V.12, № 2. - P. 401-413.
- 15 Solvent extraction behaviour of iodine and bromine in aqueous-organic systems, analogy with radioactive decay / N.K. Tunali, H.N. Erten, S. Ki-nikokoglu, Gumu? // J. Radioanal. Chem. -1979. V.49, № 2. - P.225-237.

Сведения об авторе:

Пономарева Полина Александровна, старший преподаватель
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3330, тел. (3532)372543; e-mail: pponomareva@narod.ru