

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ АНИОНООБМЕННЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

В статье рассматриваются теоретические аспекты сорбции полигалогенидных ионов на высокоосновном анионообменнике в различных условиях. Влияние солевого фона и величины значения pH показано на модельных растворах с концентрацией фоновой соли от 0,0 до 5,0 моль/л. Рассмотрено влияние следовых количеств Na_2CO_3 на процесс сорбции иода, а также предложен ряд селективности АВ-17-8 в Cl^- – форме для полигалогенидных ионов.

Изучение вопросов извлечения иода из пластовых вод Оренбургского нефтегазового месторождения носит характер региональной проблемы по ряду причин. Во-первых, Оренбургский регион является зоной, эндемичной по иоду, несмотря на гидрогеологическую предрасположенность этого региона к наличию таких микроэлементов, как иод, бром и бор. Рассолы, обогащенные бромом и иодом, развиты преимущественно в нижней девонско-рифейской части разреза, что соответствует глубинам от 1000 до 2200 м [1], и относятся к хорошо экранированным частям бассейнов. Кроме этого, попадание иода в водоемы с активным водообменом в достаточных концентрациях, по мнению ряда авторов [2,] невозможно из-за сублимации свободного иода, образующегося при окислении иодидов в солеродных бассейнах. Во-вторых, наличие иода и брома в пластовых водах Оренбургского нефтегазового месторождения в промышленных концентрациях соответственно около 10 и 250 мг/л [3], что согласуется с ранее проведенными исследованиями, делает возможным постановку технологической задачи. В-третьих, добыча иода и брома на территории Оренбургского региона позволит в определенной мере решить экономическую задачу, связанную с тем, что в период до 1991 года обеспечение нужд народнохозяйственного комплекса бывшего СССР осуществлялось за счет развитой иодо-бромной отрасли на Украине (Крым, г. Саки).

Подземные рассолы в странах СНГ и во многих других странах являются единственным видом сырья для получения иода и, кроме того, содержат значительное количество брома. Большие количества рассолов добываются вместе с нефтью при обводнении скважин и являются мешающим фактором. В связи с этим является рациональным использование вод выработанных нефтяных месторождений, т. к. сточные воды нефтяных месторождений и пластовые воды являются бесплатным сырьем. Кроме этого, добыча иодо-бромных рассолов из непродуктивных по нефти горизонтов и использование сточных вод иодо-бромного произ-

водства для поддержания пластового давления на нефтяных месторождениях является наиболее перспективной схемой в условиях Оренбургского нефтегазового месторождения, т. к. предполагает иметь максимальное число скважин и практически неограниченные запасы пластовых вод. В условиях данной схемы перспективным становится извлечение иода из рассолов с минимальной промышленной концентрацией иодида.

К наиболее часто применяемым способам извлечения иода из минеральных вод относят адсорбционные, экстракционные и флотационные [4.] Метод сорбции анионитами позволяет вести извлечение иода из рассолов при низкой температуре и из термальных вод, кроме этого селективен. Органические примеси, содержащиеся в пластовых водах, не сорбируются анионитами, следовательно, получаемый иод обладает достаточной чистотой. Еще одно несомненное преимущество метода сорбции анионитами заключается в возможности концентрирования извлекаемого вещества за счет высокой емкости ионита, а следовательно, сокращение затрат на регенерацию реагентов в сравнении с методом экстракции, а также сокращение энергозатрат в сравнении с методом воздушной десорбции.

Исследованию процесса сорбции иода из водных растворов с различной степенью минерализации посвящено значительное число работ. При этом основной задачей являлось выяснение влияния минерализации растворов на ход сорбции, а также определение констант процесса, протекающего преимущественно в фазе сорбента. Однако в работе Абросимовой [5] и Ахмедьяровой [6] показано, что лимитирующей стадией сорбции иода на АВ-17 является внешняя и внутренняя диффузия. Это означает, что на процесс сорбции должны оказывать большее влияние строение и состав поглощаемых частиц, чем процессы комплексообразования в фазе самого ионита.

Абросимовой [5] был произведен расчет констант равновесия ионного обмена относительно

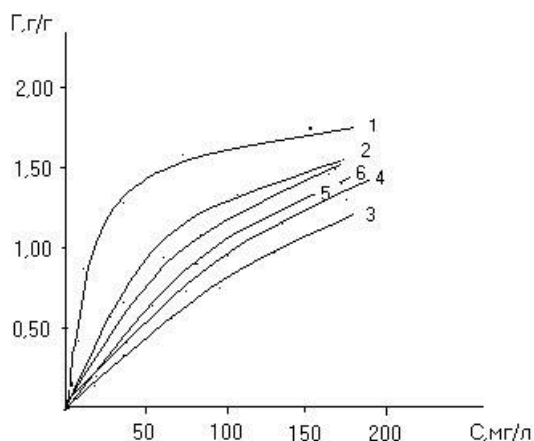


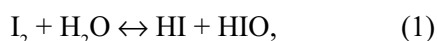
Рисунок 1. Изотермы сорбции иода из хлоридных растворов на АВ-17 вCl⁻форме:
 1 – бессолевого водный раствор иода; 2 – 0,5 моль/л [Cl⁻];
 3 – 1,0 моль/л [Cl⁻]; 4 – 2,0 моль/л [Cl⁻]; 5 – 4,0 моль/л [Cl⁻];
 6 – 5,0 моль/л [Cl⁻]

несвязанного молекулярного иода с учетом коэффициентов активности и получен ряд монотонно возрастающих значений с ростом концентрации хлорид-иона. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что равновесие определяется не только концентрацией молекулярного иода, но и состоянием самого ионита, которое может меняться под влиянием окружающего раствора.

Существует мнение, согласно которому поглощение галогенов можно рассматривать как процесс образования комплексных полигалогенидных ионов, которые прочно удерживаются фиксированными ионами смолы. Если смола заряжена такими же ионами галогенида, какой присутствует в растворе, то процесс сводится к установлению ионообменного равновесия [4].

Поскольку процесс сорбции иода из водных растворов с концентрацией поглощаемого иона до 0,003 М лимитируется скоростью внешней диффузии, рассмотрим подробнее процессы, протекающие во внешнем растворе.

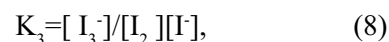
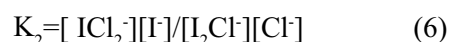
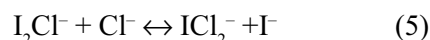
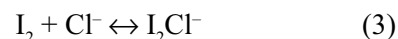
Возможные процессы, протекающие в бессолевым растворе, – это реакция гидролиза:



со степенью гидролиза $\alpha_r = 0,7\%$ в насыщенном растворе при температуре 20°C, $K_r = 2,0 \times 10^{13}$, а также реакция комплексообразования тригалогенида:



С $K_p = 710$. Согласно литературным данным [7], процессы, протекающие в солевых растворах, содержащих комплексообразующие ионы, осуществляются с образованием полигалогенидных ионов:



при этом в присутствии хлорида резко снижается кажущаяся константа образования I_3^- [8]:

Таблица 1. Кажущиеся константы образования I_3^-

Концентрация NaCl моль/л	0,0	1,0	2,0	4,0	5,2
$K_{обр.I_3^-}$	710	228	127	55	46

Известно также, что устойчивость полигалогенидных ионов зависит от их строения. Наиболее устойчивыми являются однородные тригалогениды, симметричные ионы вида X-Y-X (Cl-I-Cl), где X – легкий галоген, а Y – тяжелый значительно более стабильны, чем несимметричные вида X-Y-Y.

В нашей работе проведены исследования сорбции элементного иода из модельных водных растворов, содержащих различную концентрацию хлорид-иона. Сорбцию иода из растворов мы рассматриваем как процесс, осуществляющийся на поверхности раздела фаз, скорость которого лимитируется внешней диффузией и зависит от природы поглощаемой частицы. Различные по составу полигалогенидные частицы обладают различным строением, различной степенью гидратации, зарядом и многими другими свойствами, которые оказывают влияние на поведение их в растворе и последующее взаимодействие с ионитом, т. е. на механизм сорбции.

Рассмотрим систему $I_2 - H_2O$

Принимая во внимание степень гидролиза и условия эксперимента (насыщенный при 25°C раствор $I_2 - 0,95 \sum 1,31$ ммоль/л приготовлен путем растворения элементного йода в воде, без добавления иодида), следует предположить, что I_3^- как частица, участвующая в адсорбции, образуется в фазе раствора в незначительных количествах при значении pH = 2,00. Следовательно, более вероятным является действие полярных молекул воды на неполярную молекулу I_2 , приводящее к индуцированию диполя и его последующему взаимодействию с ионитом. Такое взаимодействие приводит к образованию I_2Cl^- в фазе смолы. Данный вид взаимодействия определяют как сорбцию по механизму

му неионообменного присоединения к противоиону в фазе ионита: $R^+Cl^- + nI_2 \leftrightarrow R^+Cl^-(I_2)_n$. (9)

Вид изотерм указывает на различный механизм сорбции I_3^- , образующийся в растворе при $pH=4,60$, и элементарного иода при $pH=2,00$. В первом случае это ионообменный механизм, а во втором – необменная сорбция, обусловленная образованием в фазе смолы полигалогенидного комплекса вида I_2Cl^- .

Рассмотрим систему $I_2 - NaCl - H_2O$

В водные растворы элементарного иода с концентрациями, близкими к концентрации насыщенного раствора, предварительно подкисленные до $pH=2,00$ для предотвращения гидролиза, были добавлены необходимые количества $NaCl$. Сорбция проводилась в статических условиях при встряхивании до 5 суток. Результаты исследований представлены на рисунке 3.

Полученные результаты хорошо отражают тенденцию к снижению сорбции при увеличении минерализации от бессолевого раствора до 2 моль/л и последующее заметное возрастание. Сорбция иода из раствора с $[Cl^-] = 5$ моль/л осуществляется с той же селективностью, что и из бессолевого и содержащего $[Cl^-]$ в количестве 0,5 моль/л раствора. Однако этот же эффект можно наблюдать на графиках изотерм, представленных на рисунке 1: насыщение ионита при сорбции из маломинерализованных растворов происходит быстрее, чем этот же процесс в высокоминерализованных растворах.

Принимая во внимание перечисленные факты, следует предположить, что в растворах с различной степенью минерализации присутствуют различные полигалогенидные ионы, которые по-разному участвуют в адсорбции. Таким образом, мы предполагаем, что в растворе с концентрацией Cl^- до 1,0 моль/л находятся I_2Cl^- ионы, а в растворе с концентрацией Cl^- свыше 1,0 моль/л – преимущественно ICl_2^- и некоторое количество I_3^- . Образование частицы трииодида обусловлено реакцией комплексообразования (7).

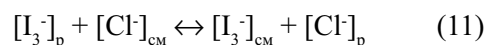
На участке малых концентраций, очевидно, находит подтверждение высказанное предположение, что из более минерализованных растворов, по сравнению с бессолевым, сорбция идет эффективнее, до достижения предельного насыщения.

Несмотря на то, что I_2 извлекается из растворов с различной минерализацией в различных формах, предполагаемый механизм является чистым ионным обменом. Этот процесс может быть выражен так:

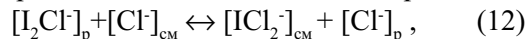


Таким образом, при появлении в растворе комплексообразующих ионов изменяется механизм адсорбции.

Согласно [5] константа обмена реакции



на два порядка выше константы обмена реакции



что, по мнению авторов, подтверждается увеличением поглощения иода из хлоридных рассолов в присутствии иодида. Величина константы обмена с участием $[ICl_2^-]$ в литературе не упоминается.

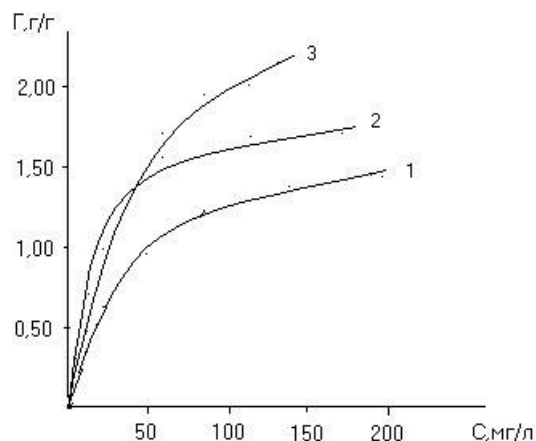


Рисунок 2. Изотермы сорбции элементарного иода на ионите АВ-17-8 в Cl^- -форме из бессолевых водных растворов при различных значениях pH .

1 – $pH=2,00$; 2 – $pH=2,00^*$; 3 – $pH=4,60$

* – результат взят из литературных источников [5]

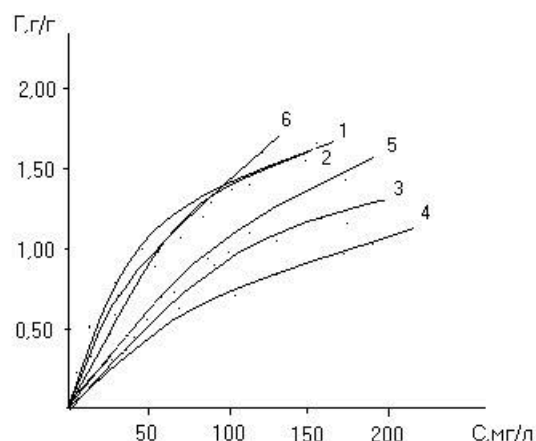
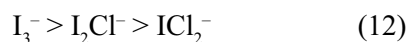


Рисунок 3. Изотермы сорбции элементарного иода на АВ-17-8 в Cl^- -форме из хлоридных растворов с различной степенью минерализации при значении $pH=2,00$.

1 – бессолевого водный раствор; 2 – $[Cl^-]=0,5$ моль/л; 3 – $[Cl^-]=1,0$ моль/л; 4 – $[Cl^-]=2,0$ моль/л; 5 – $[Cl^-]=4,0$ моль/л; 6 – $[Cl^-]=5,0$ моль/л

По нашему мнению, различная селективность и эффективность сорбции элементного иода в виде полигалогенидных ионов из растворов с различной минерализацией объясняется преимущественным образованием в соответствующих растворах различных полигалогенидных ионов. В связи с этим, опираясь на литературные данные и имея экспериментальные результаты, мы провели сравнительный анализ трех частиц I_3^- ; I_2Cl^- и ICl_2^- , наиболее вероятно образующихся в растворах, по следующим признакам: способность к гидратации, радиус иона, электроотрицательность центрального атома, дипольный момент частицы и энтальпия образования.

Известно, что селективность анионитов определяется различием в гидратации анионов в фазе ионита и внешнем растворе. Чем выше сродство аниона к протону, зависящее от размеров, заряда, структуры и наличия гидрофильных групп, тем сильнее он стремится перейти из концентрированной фазы ионита в разбавленный внешний раствор. Таким образом, вид изотерм сорбции (рисунки 1 и 2) указывает на различную, но достаточную селективность анионита АВ-17-8 в Cl^- -форме по отношению ко всем полигалогенидным ионам. Известно также, что ионы, имеющие одинаковый заряд, сорбируются ионообменником тем лучше, чем больше радиус иона, т. к. ион большего радиуса менее гидратирован [10]. В нашем случае наибольшим радиусом обладает I_3^- , а наименьшим, очевидно, ICl_2^- . Причем с уменьшением атомного номера и электроположительности центрального элемента сложных анионов уменьшается гидратация аниона и увеличивается его сродство к иониту. Принимая во внимание значения электроотрицательности галогенов и наиболее вероятные с точки зрения устойчивости структуры этих частиц, становится очевидным, что ряд сродства к иониту будет иметь следующий вид:



Для оценки адсорбируемости часто используется правило уравнивания полярностей Ребиндера, согласно которому вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате его адсорбции будут уравниваться полярности этих фаз, т. е. по полярности это вещество должно занимать промежуточное положение между веществами, составляющими фазы.

Для сравнения полярностей частиц, участвующих в адсорбции, нами был применен метод компьютерного моделирования АМ1, позволивший

провести расчет дипольного момента, полной энергии и энтальпий образования. С этой же целью смоделирована и рассчитана простейшая структура, соответствующая АВ-17-8 (Cl^- -форме). Результаты представлены в таблице 2:

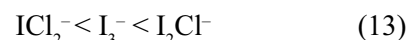
Таблица 2. Термодинамические характеристики частиц и фаз

Частица (фаза)\характеристика	ΔE , ккал/моль	ΔH_f , ккал/моль	μ , D
I_3^-		-51,53*	0,03
ICl_2^-	-25340,85	-91,81	0,00
I_2Cl^-	-24727,63	-66,28	3,09
H_2O	-8038,22	-29,26	1,86
$R_4N^+Cl^-$	-28927,58	16,36	11,35

*- литературные данные [4]

Сравнивая величины дипольных моментов и значения энтальпий образования исследуемых частиц, приходим к неоднозначному выводу. Термодинамически наиболее вероятным является образование частицы ICl_2^- , а наименее вероятным – I_3^- . Сравнение дипольных моментов поглощаемых частиц и фаз указывает на то, что из раствора лучше всего будет сорбироваться I_2Cl^- .

Таким образом, по совокупности рассмотренных признаков полигалогенидных частиц ряд селективности анионита АВ-17-8 в Cl^- -форме имеет следующий вид:

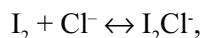


Рассматривая процесс адсорбции I_2 из водных растворов как стадию технологической цепи извлечения иода из промышленных рассолов и принимая во внимание ранее изученные материалы, в ходе нашего эксперимента была рассмотрена система $I_2-NaCl-Na_2CO_3-H_2O$. Добавление в систему Na_2CO_3 в количестве $\approx 0,04$ ммоль/л приближает изучаемые модельные растворы к реальным природным рассолам, причем создает такие значения pH растворов, которые соответствуют щелочным рассолам хлоридно-карбонатного типа. Варьируя минерализацию модельного раствора в пределах $0,0 \sum 5,0$ моль/л по Cl^- , получаем соответствующее изменение значений pH этих растворов в интервале $4,5 \sum 8,3$, т. к. введение Na_2CO_3 осуществлялось пропорционально.

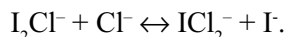
В ходе эксперимента исследована возможность сорбции элементного иода из растворов с различной степенью минерализации при подкислении до значения $pH=2,00$, а также при тех значениях pH, которые устанавливались при приготовлении модельных растворов. В результате проведенных экспериментов рассмотрено влияние ионов $[OH^-]$ на механизм адсорбции.

Рассмотрим систему I_2 -NaCl-Na₂CO₃-H₂O (АВ-17-8 Cl⁻ форма) при значениях pH, устанавливающихся без подкисления

В растворах протекают следующие процессы: для растворов с концентрацией по [Cl⁻] до 1,0 моль/л:



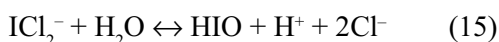
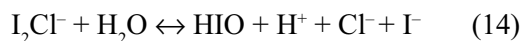
для растворов с концентрацией по [Cl⁻] более 1,0 моль/л:



Кроме этого, в присутствии ионов OH⁻ протекает гидролиз I₂ по уравнению:

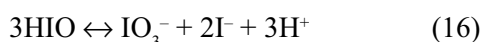


С $K_{г, HIO} = 4,0 \cdot 10^{-13}$; при $7,0 \leq pH \leq 8,0$ молекулы HIO малоустойчивы, а в насыщенных растворах практически не образуются. Кроме этого, в указанных условиях возможен гидролиз полигалогенидных ионов по следующим уравнениям:



Гидролиз межгалогенных соединений протекает таким образом, что более легкий атом галогена превращается в галогенид-ион, а более тяжелый – в галогеноватистую кислоту [4].

Таким образом, при увеличении значения pH равновесие в данных реакциях смещается в сторону образования HIO. Исходная концентрация I₂ уменьшается, что создает дополнительное условие для второй ступени гидролиза HIO, протекающего по уравнению:



Таким образом, при наличии в исходных растворах Na₂CO₃ вследствие гидролиза и комплексобразования могут присутствовать следующие частицы: I₂Cl⁻, ICl₂⁻, I₃⁻ – как продукты комплексобразования, а также продукты их гидролиза: IO⁻, I⁻, IO₃⁻. Однако, принимая во внимание факторы, определяющие устойчивость комплексных частиц, минерализацию раствора и значения pH, следует отметить, что в растворах с [Cl⁻] до 1 моль/л преимущественно будут содержаться частицы I₂Cl⁻, а в растворах с [Cl⁻] свыше 1 моль/л – продукты гидролиза элементарного иода. Для получения достоверного результата анализ всех исследуемых растворов до сорбции и после осуществлялся в одинаковых условиях. Для этого анализируемый раствор подкисляли до значения pH=2,00. Полученные результаты представлены на рисунке 4.

Графики изотерм сорбции в достаточной мере иллюстрируют высокую селективность АВ-17-8 в Cl⁻ форме к полигалогенидным ионам и низкую

избирательную способность к кислородсодержащим продуктам гидролиза иода. Низкая селективность ионита обусловлена высоким сродством к протону у групп IO⁻ и IO₃⁻ и, как следствие, их значительную гидратированность. На рисунке 4 это графики 4, 5 и 6, в области малых концентраций наблюдается отрицательная адсорбция.

Рассмотрим систему I₂-NaCl-Na₂CO₃-H₂O при pH=2,00.

Присутствие H⁺ полностью подавляет действие Na₂CO₃ и, следовательно, исключает возможность

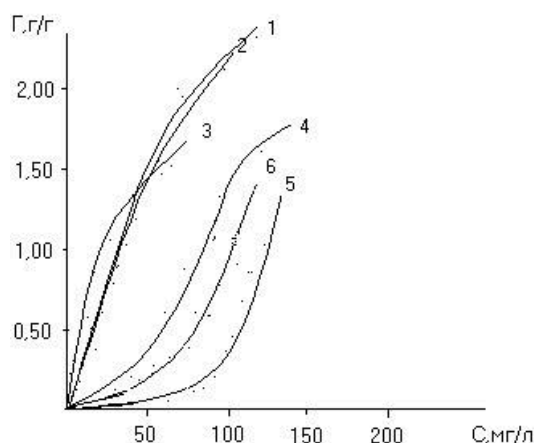


Рисунок 4. Изотермы сорбции иода из минерализованных растворов, содержащих примесь Na₂CO₃, при значениях pH №2,00
1 – бессолевой водный раствор; 2 – [Cl⁻]=0,5 моль/л;
3 – [Cl⁻]=1,0 моль/л; 4 – [Cl⁻]=2,0 моль/л;
5 – [Cl⁻]=4,0 моль/л; 6 – [Cl⁻]=5,0 моль/л

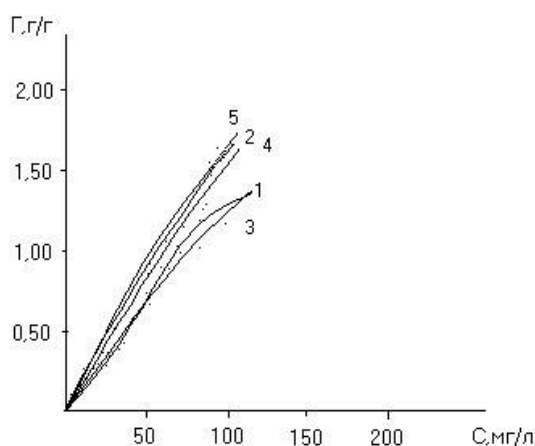


Рисунок 5. Изотермы сорбции иода из минерализованных растворов, содержащих примесь Na₂CO₃ в исходных растворах и впоследствии подкисленных до значений pH = 2,00.
1 – бессолевой водный раствор; 2 – [Cl⁻]=0,5 моль/л;
3 – [Cl⁻]=2,0 моль/л; 4 – [Cl⁻]=4,0 моль/л;
5 – [Cl⁻]=5,0 моль/л.

гидролиза, т. е. возможность образования I_3^- . При этом сорбция иода на ионите происходит по ионообменному механизму, причем из растворов иод извлекается в виде I_2Cl^- или ICl_2^- в зависимости от степени минерализации. Результаты исследования представлены на рисунке 5.

Таким образом, в минерализованных растворах элементный иод образует полигалогенидные ионы состава I_2Cl^- ; ICl_2^- и I_3^- , наличие в растворе которых зависит от концентрации хлорид-иона. Высокоосновный ионит АВ-17-8 в Cl^- -форме обладает высокой селективностью по отношению к этим ионам. Причем по совокупности рассмотренных свойств этих частиц может быть предложен ряд селективности вида: $ICl_2^- < I_3^- < I_2Cl^-$.

I_2 в бессолевом растворе сорбируется по неионообменному механизму, образуя в фазе смолы комплексный ион – I_2Cl^- . При наличии в растворе хлорид-ионов образуются I_2Cl^- ; ICl_2^- и I_3^- , которые сорбируются по ионообменному механизму.

Введение добавки Na_2CO_3 в количестве до 0,004 моль/л существенно влияет на протекание гидролиза элементного иода. Процесс гидролиза в высокоминерализованных растворах при значении $pH > 7,0$ преобладает над процессом комплексообразования, что влечет за собой образование кислородсодержащих групп, по отношению к которым анионит обладает низкой селективностью. При последующем подкислении таких растворов до значений $pH = 2,00$ это влияние полностью нивелируется.

Список использованной литературы:

1. Гаев А.Я. Гидрогеохимия Урала и вопросы охраны подземных вод. Свердловск: Изд-во Урал.ун-та, 1989. 368 с.
2. Валяшко М.Г. О некоторых физико-химических и геохимических проблемах галогенеза // Проблемы соленакопления. Новосибирск, 1977. С. 109-120.
3. Кротова В.А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений (на примере Предуралья) // Тр. ВНИГРИ. Л., 1962. Вып. 191. С. 340. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «Химия». 1995. – 432 с.: ил.
4. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «Химия». 1995. – 432 с.: ил.
5. Абросимова Л.Э. Физико-химическое изучение процесса сорбции иода из хлоридных растворов анионитом АВ-17. Дисс. канд. хим. наук, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1977.
6. Ахмедярова И.М. Исследование динамики сорбции иода анионитом АВ-17 из подземных вод Туркмении. Дисс. канд. технич. наук, Ашхабад, 1981.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.шк., 1998. – 743 с., ил.
8. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с., ил.
9. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Уч. для вузов / А.Ф. Жуков, И.Р. Колосова, В.В. Кузнецов и др.; Под ред. О.М. Летрухина. – М.:Химия, 2001. - 496 с.: ил.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.: ил.