

И.А.Умбаров, Х.Х.Тураев, Ш.А.Касимов, М.И.Умбарова

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО ЙОДА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

Термезский государственный университет, г. Термез

E-mail: i_umbarov@mail.ru

Аннотация

В статье получены и обобщены данные по технологическим характеристикам различных методов получения йода из йодсодержащих вод. Сравнивались многие способы выделения элементного йода из концентратов и усовершенствованы технологическая линия извлечения йода путем широкого использования прямоточных колонн с насадками из колец Рашига для десорбции и абсорбции йода. Для выделения элементного йода из концентратов в качестве окислителя применены растворов гипохлорита кальция и перекиси водорода.

Annotatsiya

Maqolada tarkibida yod bo'lgan suvlardan yod olishning turli usullarining texnologik xususiyatlari bo'yicha ma'lumotlar olingan va umumlashtirilgan. Konsentratlardan yod elementini ajratib olishning ko'pgina usullari o'zaro taqqoslangan va yod desorbsiyasi va absorbsiyasi uchun Rashig xalqasidagi nasadkali to'g'ri oqimli kolonnadan keng foydalanish yo'li bilan yod olishning texnologik liniyasi takomillashtirilgan. Yod elementini konsentratlardan ajratib olish uchun oksidlovchi sifatida kalsiy gipoxlorit va vodorod peroksiddan foydalanilgan.

Annotation

The article received and compiled data on the technological characteristics of different methods of obtaining iodine from the iodine-containing water. We compared the number of ways of allocation of elemental iodine concentrates and refined production line of iodine extraction by making full use once-through a packed column of Raschig rings for desorption and absorption of iodine. For isolation of elemental iodine as an oxidizing agent concentrates used in solutions of calcium hypochlorite and hydrogen peroxide.

Ключевые слова: гидротермальные воды, попутные нефтяные воды, среда, содержание, минерализация, воздушно- десорбция, йод, автоматизация.

Введение. В природе широко распространены подземные многокомпонентные растворы солей, в которых основным компонентом (до 90% от суммы солей) является хлористый натрий [1]. Воды, как правило, являются щелочными, содержат незначительное количество бикарбонатов

щелочноземельных элементов, а концентрация брома и йода позволяет организовать их промышленное извлечение [2]. Известно, что значительная часть йодобромных предприятий, добывающих подземное гидроминеральное сырье для переработки его с целью получения йода и брома, не перерабатывает отработанные воды на предмет извлечения других компонентов, особенно таких как хлористый натрий, вода [3].

Цель работы. Цель исследования является усовершенствование способы выделения элементного йода из концентратов и технологическая линия извлечения йода.

Поставленная задача решается следующим образом: - выбор и применение рациональной схемы концентрирования воды и рассолов (кратность, стадийность); - рациональное сочетание и взаимоувязка процессов концентрирования, кристаллизации соли и извлечения компонентов; - оптимальный подбор химических реагентов при осуществлении технологических процессов; - подготовка воды и утилизация побочных продуктов с получением товарной продукции.

Ход исследования. К абсорбенту, находящемуся в кристаллизаторе, подается концентрированная серная кислота до $\text{pH}=3.5$ и окислитель. Для выделения элементного йода из абсорбентов пригодны все известные окислители (двухромовокислый калий, хлорат калия, перекись водорода, гипохлорит кальция, перманганат калия и нитрит натрия). Выделение элементного йода из концентратов проводилось по схеме, приведенной в рис.1-4. табл. 1.

А) Для осаждения йода из абсорбента (концентрата) берется 100 л раствора, содержащий около 12 г/л йода который подкисляется добавлением серной кислоты до $\text{pH} = 3,5$.

Если pH среды раствора абсорбента достигает значения от 4,5 до 3,5, в кристаллизаторе начинает осажаться молекулярный йод. При полном осаждении находящегося в растворе йода, если использовать в качестве окислителя двухромовокислый калий, реакция окисления идёт по следующему уравнению:



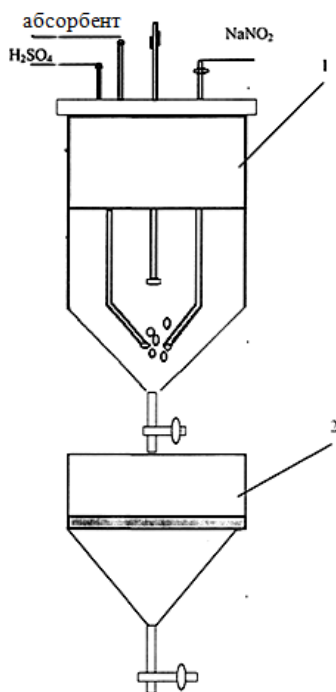


Рис.1. Принципиальная технологическая схема осаждения элементарного йода из абсорбентов 1-кристаллизатор, 2-нутч-фильтр.

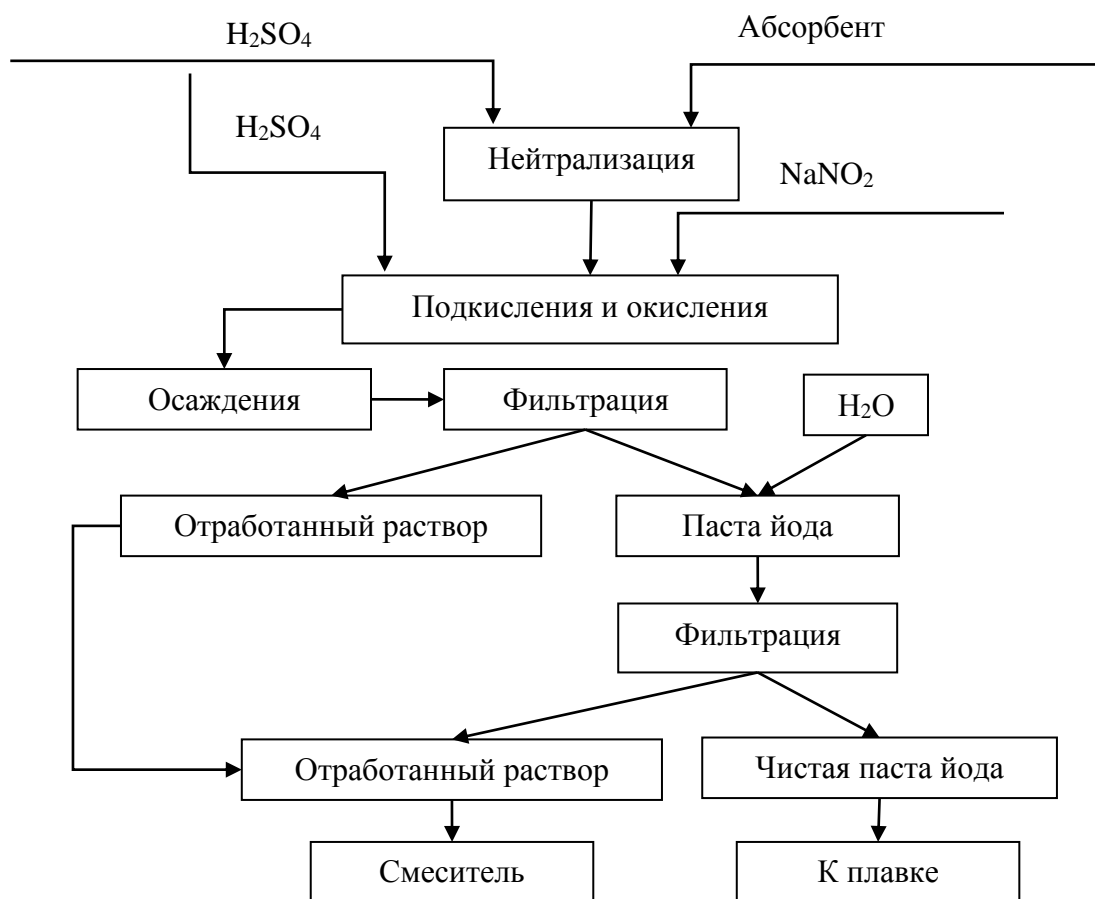


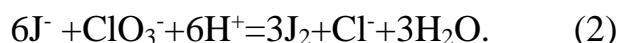
Рис.2. Принципиальная схема осаждения элементарного йода из абсорбента

Выделение элементарного йода из концентратов

Окисление буровой воды	H ₂ O ₂ (перекись водорода)		Ca(ClO) ₂ (гипохлорит кальция)		Cl ₂ (хлор)	
	Нейтральная, кислая	Кислая	Кислая	Кислая	Кислая, щелочная, нейтральная	кислая
Получение йода-пасты	K ₂ Cr ₂ O ₇ (двуххромовокислый калий, хромпик), J ₂ выход до 75% (4350 сум/кг)	KClO ₃ (Бертолева соль), J ₂ выход до 85% (3000 сум/кг)	H ₂ O ₂ (перекись водорода) J ₂ + KJO ₃ (до 50%) (450 сум/кг)	Ca(ClO) ₂ (гипохлорит кальция) J ₂ выход до 50% (420 сум/кг)	KMnO ₄ (перманганат калия) J ₂ + KJO ₃ (до 50%) (7155 сум/кг)	NaNO ₂ (нитрит натрия) J ₂ выход до 97,6% (2827 сум/кг)
Особенности	1. Высокая стоимость. 2. Красноватая окраска затрудняет контроль процесса	1. Малая скорость реакции. 2. Необходимость катализатора FeCl ₂ 3. Подогрев до 40°C	1. Переокисление иодида в иодат. 2. Сложная технология. 3. Потери окислительных свойств при хранении	1. Большая трудоемкость. 2. Разлагается со временем.	1. Переокисление до иодата. 2. Высокая стоимость. 3. Малорастворим в воде. 4. Фиолетовый цвет затрудняет контроль процесса	1. Высокая стоимость.
Трехкратная промывка йода-пасты в 10 крат. объеме воды. Выход йода, %	85-90%	90%	~40% Потери йода за счет растворения йода	30-40% Нерастворимые соли кальция затрудняют промывку	~40% Потери йода за счет растворения йода	80%

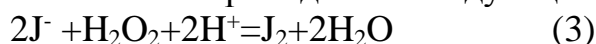
Вследствие красноватого цвета двуххромовокислого калия могут возникать трудности при контролировании концентрации йода в растворе. По данному способу осаждается около 75% йода из раствора.

Б) При использовании в качестве окислителя хлората калия для осаждения йода из абсорбента процесс окисления протекает по следующей реакции:



Для ускорения реакции окисления йодида в хлорат калия добавляли катализатор. В отсутствие катализатора реакция длится 6-8 часов, а в присутствии 0,5 г/м³ ванадата аммония она закаливается за 1-2 часа при одновременном снижении расхода кислоты. Окончание процесса выделения йода определяют по анализу маточника, в котором должно оставаться не более 0,3 кг/м³ йодида.

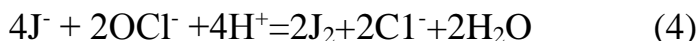
В) При использовании 20%-ная раствора перекиси водорода для осаждения йода процесс окисления проходит по следующей реакции.



Для окисления йода используется 20%-ная перекись водорода, полученная путём разбавления 30% раствора перекиси водорода в тёмном месте. Процесс окисления с помощью перекиси водорода необходимо

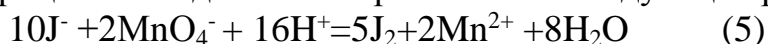
провести путём перемешивания раствора.

Г) При использовании в качестве окислителя кальция гипохлорита для выделения йода из абсорбента, реакция окисления протекает по следующему уравнению:



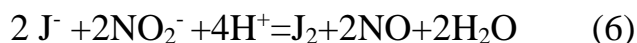
Однако, использование кальция гипохлорита- в качестве окислителя имеет следующие недостатки: кальций гипохлорит по истечении времени разлагается, и соответственно снижаются его окислительные свойства. В процессе окисления полученная йодная паста загрязняется плохо растворимыми солями кальция, что затрудняет получение чистого йода.

Д) При использовании в качестве окислителя калия перманганата для осаждения йода процесс осаждения его протекает по следующей реакции



Реакция окисления йода протекает в кислой среде. Недостаток применения перманганата калия в качестве окислителя йода из абсорбента в следующем: перманганат калия медленно растворяется в воде, раствор имеет окраску, это затрудняет контролирование процесса осаждения. Кроме того, если после внесения калия перманганата раствор быстро не перемешивать, то он переокисляет ионы йода, доводя их до состояния йодатов. Калий перманганат является сравнительно дорогим окислителем.

Е) При использовании в качестве окислителя нитрита натрия в кислой среде для осаждения йода процесс осаждения его протекает по следующей реакции:



Использование нитрита натрия в качестве окислителя имеет ряд преимуществ. Процесс окисления йода проходит достаточно быстро с образованием окиси азота, которая, окисляясь кислородом, образует димерную двуокись или четырех окись азота. Образующаяся четырех окись азота также служит для окисления йода.

Полученные результаты и их обсуждение. Представляет интерес контроль полноты осаждения йода из абсорбента при различных значениях рН. Нами были получены данные о потенциале окисления иодид-ионов при различных значениях рН. Для этого использовались абсорбенты различной концентрации, причем независимо от концентрации окислительные потенциалы менялись лишь от значений рН раствора. Полученные данные приведены в табл.2 и на рис.3.

Таблица 2.

Данные потенциометрического титрования абсорбента

№	Концентрация абсорбента в, г/л	Объем, мл	рН	φ, В	Вес осадка йода, г	Остаточная концентрация йода в абсорбенте, г/л	Содержания йода в абсорбента, %	Окраска раствора абсорбента
1	12	50	5	0,509	0,308	3,556	29,0	Темно-

2	-//-	-//-	4,5	0,515	0,396	3,207	26,7	красная
3	-//-	-//-	4,0	0,521	0,472	2,710	22,5	
4	-//-	-//-	3,5	0,544	0,580	1,600	13,3	Красная
5	-//-	-//-	3,2	0,558	0,787	0,795	6,62	
6	-//-	-//-	3,0	0,567	0,863	0,285	2,37	Бледно-желтая
7	-//-	-//-	2,9	0,569	0,871	0,278'	2,31	
8	-//-	-//-	2,6	0,576	0,811	0,410	3,41	Желто-красная
9	-//-	-//-	2,3	0,584	0,748	0,530	4,41	Красная
10	-//-	-//-	2	0,590	0,655	0,889	7,30	

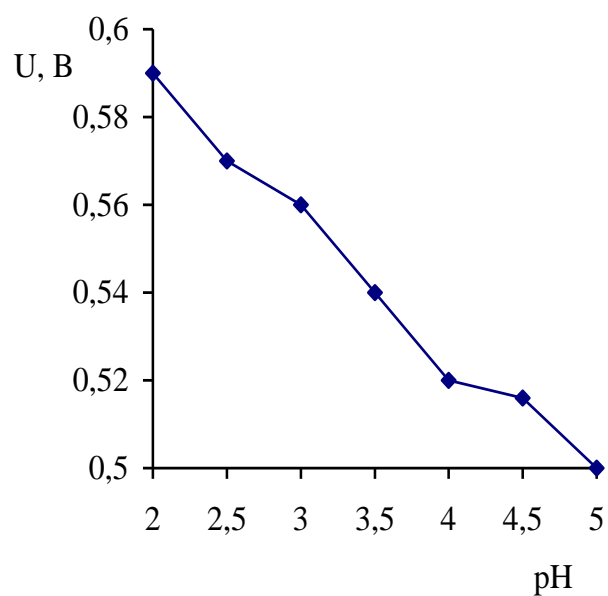


Рис. 3. Зависимость влияния растворов рН среды на потенциал.

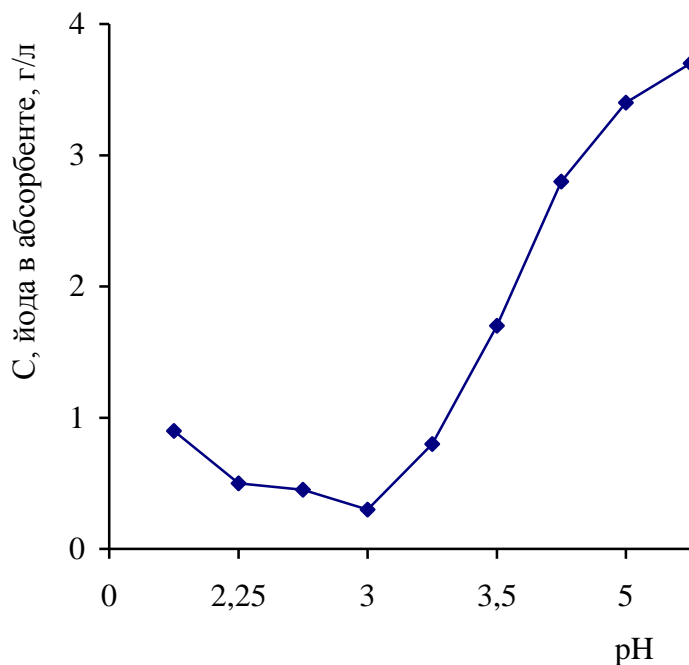


Рис. 4. Данные растворимости йода в кислой среде абсорбента.

При этом остаточная концентрация йода в растворе была минимальной при значениях pH в интервале 4-2,9, то есть этот интервал является оптимальным для осаждения йода. Данные о растворимости йода приведены на рис. 26.

По литературным данным [4] и учитывая растворимость йода в воде [5] остаточную концентрацию йода в абсорбенте следовало бы определять равной 0,63-0,58 г/л, но как следует из полученных нами данных (рис.4.) возможно снижение остаточной концентрации йода до 0,2 г/л, что существенно повышает выход йода. В этом заключается усовершенствование процесса осаждения йода из абсорбента [6].

Кроме того, полученные данные позволяет контролировать процесс окисления йодид-ионов как в процессе выделения йода из абсорбента так и в процессе его получения путем контроля потенциала окисления йодид-ионов (0,569), что дает возможность автоматизировать процесс производства йода.

Для выделения элементарного йода из концентратов пригодны почти все известные окислители, но практическое применение нашли только два: перекись водорода и нитрит натрия, причем единственным недостатком окислителя нитрита натрия является его сравнительная дороговизна.

После выделения элементарного йода из концентратов по схеме приведенной в табл.1 дальнейшую технологическую очистку йодной пасты проводили следующим образом: кристаллы фильтруются через нутч-фильтр и промываются водой. Количество воды равно массе промываемых кристаллов. Фильтрат и промывная вода подается на линии насоса буровой воды (поз.5).

Далее отфильтрованный и промытый йод в виде йода - пасты накапливается в полиэтиленовом мешке и периодически очищается путем

его плавки под концентрированной серной кислотой либо сублимированием
Физико-химические характеристики предложенных и использованных
реагентов приведены в табл.3.

Таблица 3.

Использованные реагенты при выделении йода воздушно-
десорбционным способом

№	Наименование	ГОСТ, ТУ	Состав
1	Йодсодержащая исходная вода	Не имеет	Содержание $I_2 = 21,32$ мг/л, pH=6-7
2	Кислота серная	ГОСТ 3118-77	$H_2SO_4 = 94\% = 1,84$ г/см ³
3	Хлор жидкий	ГОСТ 2263-79	Содерж. Cl=99.8%
4	Едкий натрий	ГОСТ 11078-78	Содерж NaOH=95%
5	Оксид кальция	ТУО.18-75-75	Содерж..CaO=75%

Очищенный кристаллический йод, содержащий основного вещества не менее 99,5 % и соответствующей требованиям ГОСТа 4159-79 принимается в приёмники йода, представляющий цилиндр из фторопласта (D=150-300 мм, H=200-300мм), закрытые с торцов фторопластовыми листами. После остывания плавки, йод измельчается механическим путем и засыпается как готовый продукт в стеклянную емкость с полиэтиленовым вкладышем.

Степень выхода йода по стадиям.

Степень десорбции	- 94%
Степень абсорбции	- 99,5%
Степень выделения из абсорбента	- 91.6%
При очистке	- 85,9%

Выход йода в готовый продукт (общий выход) 77%.

Выводы. Нами была усовершенствована технологическая линия извлечения йода путем широкого использования прямооточных колонн с насадками из колец Рашига для десорбции и абсорбции йода. Кроме того, в качестве окислителя нами был применен раствор гипохлорита кальция и перекиси водорода. Данные показали, возможность замены более агрессивного хлора на более доступные и менее агрессивные окислители гипохлорит кальция и перекись водорода.

Литература

1. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений: учебное пособие для вузов. –М.: Химия. 1995. –С. 290-309.
2. Носкова Галина Николаевна. Определение различных форм йодсодержащих соединений в водах вольтамперометрическими методами : Дис. канд. хим. наук : 02.00.02 : Томск, 2004. 177 с. РГБ ОД, 61:05-2/232
3. Умбаров И.А., Тураев Х.Х. Исследование кинетики окисления йодид ионов в гидротермальных водах различными окислителями // Узбекский химический журнал, Ташкент. №6. -2015. -С. 12-16.

4. Умбаров И.А., Тураев Х.Х. Исследование процесса осаждение йода из раствора абсорбента с потенциометрическим титрованием // Вестник ТашГТУ, Ташкент. №4.-2015. –С. 151-156.

5. Патент № SAP 00448 UZ. SAP 20040071. Ахмедов Н.А., Кучухидзе Т.В., Бакиев С.А. и др. Установка для извлечения йода из подземных вод. Заявлено 15.12.2004; Опубл. 30.12.2005. Бюл. № 5. – С. 184-186.

6. Умбаров И.А. Комплексная переработка природных подземных вод // материалы Республиканской научно-технической конференции горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития. Навои. 15-16 ноября 2016 г. –С.366.

Кандидат технических наук **И.А.УМБАРОВ**,
Термезский государственный университет,
Доктор химических наук, профессор **Х.Х.ТУРАЕВ**,
Термезский государственный университет
Старший научный сотрудник-соискатель **Ш.А.КАСИМОВ**,
Термезский государственный университет
Учительница 59-школа **М.И.УМБАРОВА**,
Сурхандарьинская область Кумкурганский район

I.A.Umbarov, H.H.Turaev, Sh.A.Kasimov, M.I.Umbarova

**IMPROVEMENT METHOD FOR ISOLATING ELEMENTAL IODINE
FROM CONCENTRATE**

Termez State University, Termez

E-mail: i_umbarov@mail.ru