

CHEMISTRY

Удосконалення технології вилучення йоду з водних систем

Н. М. Корчик, *Н. М. Буденкова, О. А. Пророк

Україна, м. Рівне, Національний університет водного господарства та природокористування

*Corresponding author. E-mail: budenkovnm@ukr.net

Paper received 28.01.19; Accepted for publication 05.02.19.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2019-193VII23-06>

Анотація. Технологія вилучення йоду з супутньої води на ділянках видобутку нафти та технологічні параметри були проаналізовані за допомогою системного аналізу існуючих технологій. Доведено, що оцінку окисно-відновної рівноваги системи в технологіях вилучення йоду за значенням Eh та гН₂ можна проводити лише при однакових значеннях рН. Встановлені оптимальні параметри (рН, Eh, гН₂) на кожному етапі технологічного процесу із застосуванням потенціометричного методу аналізу, що дозволяє знизити собівартість кінцевого продукту. Високий ефект екстракції йоду отриманий за рахунок усунення побічних процесів.

Ключові слова: екстракція, системний аналіз, окиснення, електроліз, Н-індекс, окисно-відновний потенціал.

Вступ. Актуальним є розробка способів вилучення йоду із відходів, в тому числі із супутніх вод нафтових родовищ, стічних вод промислових виробництв. Ця вода високомінералізована і може нести шкоду довкіллю. Особливо актуальною є ця проблема для Закарпатської, Івано-Франківської, Вінницької областей, де розміщені нафтові родовища.

Початком ієрархічної структури хімічного виробництва є елементарні процеси, які є типовими. Технології вилучення галогенів включають, як правило, комбінацію елементарних процесів, в тому числі типових для перетворення та розділення. Технології вилучення галогенів з точки зору системного аналізу потрібно розглядати як складні технологічні системи, що включають основну підсистему для вилучення з природних високомінералізованих вод, та побічні для добування продуктів та напівпродуктів з концентратів, які включають типові процеси. Використання системного підходу в технологічних схемах і процесах дозволяє значно спростити пошук та використання необхідної інформації для розробки і впровадження будь-якого видозміну технологічного процесу.

Огляд інформації по темі досліджень. Технологічні схеми вилучення йоду включають наступні стадії: попереднє очищення від домішок (нафтових кислот, феруму, солей твердості та ін.); вилучення із природних вод вилуговуванням; одержання концентратів та добування готового продукту окисненням І [1].

Типовими процесами в основних підсистемах для окиснення і вилучення йоду з природних високомінералізованих вод є:

1) хімічні: вилучення йоду у формі нерозчинних солей хімічними реагентами: вилучення йоду з підземних вод можливо утворенням малорозчинних йодидів купрум, аргентуму, гідраргіуму при дії розчинних солей відповідних металів:

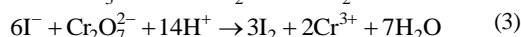
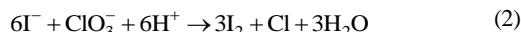


2) електрохімічні: виділення йоду електролізом шляхом окиснення йод-йону до елементарної форми та адсорбції на графітовому аноді;

3) масообмінні: виділення йоду з попереднім окисненням йод-йону хімічними реагентами до елементарної форми з наступною адсорбцією повітрям і отриманням концентрованих розчинів (більш відомий як повітряно-десорбційний метод).

В побічних підсистемах для добування йоду у формі продуктів (напівпродуктів) з концентратів є:

1) хімічні: вилучення з лужного розчину після поглинання йоду з йод-повітряної суміші, шляхом підкислення і оброблення окиснювачем для виділення вільного йоду:



2) масообмінні: десорбція з іонообмінних смол шляхом переведення йоду в органічну фазу; проводять спеціальними розчинниками в присутності йонів Mn²⁺; аніоніт після десорбції вилученого йоду регенерують і повертають на подальшу сорбцію йодид-йонів.

3) електрохімічні: електрохімічна десорбція з йод-вугілля заснована на пропусканні електричного струму крізь нагрітий електроліт (розчини NaCl, Na₂SO₄ і ін.), в яких знаходиться насичений йод-вуглець при цьому йод переходить в розчин, а потім, за рахунок підвищеної температури, сублимується; при цьому, можливо досягнути 100% вилучення.

4) комбіновані: термічна десорбція здійснюється при нагріванні насиченого йод-вугілля без доступу повітря при 200-400°C [2,3, 4].

Таким чином, технології вилучення галогенів з точки зору системного аналізу потрібно розглядати як складні технологічні системи, що включають основну підсистему для вилучення з природних високомінералізованих вод, та побічні для добування продуктів та напівпродуктів з концентратів, які включають типові процеси:

1) хімічні: підкислення, підлуговування, відновлення, окиснення, комплексоутворення;

2) масообмінні: екстракція, абсорбція, адсорбція, десорбція;

3) електрохімічні: електроліз;

4) теплові.

Також слід зауважити, що використання системного підходу в технологічних схемах і процесах дозволяє значно спростити пошук та використання необхідної інформації для розробки і впровадження будь-якого видозміну технологічного процесу.

Мета досліджень. За допомогою системного аналізу існуючих технологій внести зміни та удосконалити технологію вилучення йоду з водних розчинів.

Матеріали і методи досліджень. Для дослідження використовувалась високомінералізована вода Західних

регіонів України. Системний аналіз застосований для основних положень методу хімічного осадження. Для дослідження окисно-відновних параметрів технологічних розчинів та внесення змін в технологію вилучення йоду застосований потенціометричний метод аналізу.

Основні параметри у системі осад-речовина: внутрішні: рН, Eh, rH₂, мольне співвідношення реагентів, концентрації, зовнішні: температура, тиск тощо. Встановлено, що оцінку окисно-відновної рівноваги системи високо-мінералізованих вод в технологіях вилучення йоду за значенням Eh та rH₂ можна проводити лише при однакових значеннях рН [1,4,5].

Таблиця 1. Склад високомінералізованих природних водних систем для вилучення цінних компонентів

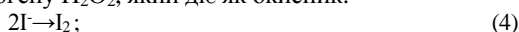
№ п/п	Показники	Одиниці виміру	Значення
1	Густина	г/м ³	1.23-1.27
2	рН		2.4-6.85
3	Eh	мВ	195-490
4	rH ₂		11,5-30,6
5	Солевміст	г/дм ³	239-412
6	Кальцій	мг/дм ³	32000-75630
7	Магній	мг/дм ³	6906-12920
8	Ферум	мг/дм ³	7100-8600
10	Натрій	мг/дм ³	33870-43510
11	Калій	мг/дм ³	3000-9420
12	Сульфати	мг/дм ³	71-200
13	Йодиди	мг/дм ³	5.92-59.2

Вміст розчиненого йоду дозволяє проводити економічно-ефективне його вилучення з даних водних систем.

Результати дослідження. На основі результатів потенціометричного титрування встановлені основні параметри окисно-відновної та кислотно-основної рівноваги високо-мінералізованих водних систем в технології передочищення: Eh= +100мВ, рН= 6, rH₂= 15,45.

Інший технологічний процес вилучення йоду із високомінералізованих вод, що досліджується системним аналізом, включає в себе:

а) окиснення йодид-йону до вільного йоду у присутності сульфатної кислоти H₂SO₄ пероксидом гідрогену H₂O₂, який діє як окисник:



б) відгонка отриманого йоду I₂;

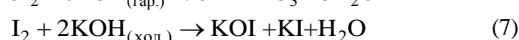
в) розчинення йоду у суміші гідроксиду калію КОН та пероксиду гідрогену H₂O₂, який за даних умов діє як відновник:



г) повторне окиснення йодид-йону до вільного йоду у присутності сульфатної кислоти та вилучення його у вигляді товарного продукту.

З точки зору системного аналізу далі наведені технологічні моделі.

Гідроліз йоду у лужному середовищі, який використовують для отримання концентрованих розчинів в йодному виробництві:



Однак, солі які утворюються - йодати та інші мають меншу розчинність і утворюють осад в процесі насичення розчину. Для запобігання цього явища і підвищення ефективності поглинання лужним розчином рекомендується проводити процес в присутності відновника - пероксиду гідрогену:

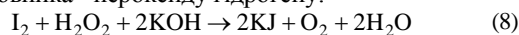


Рис. 2. Основна підсистема технологічного процесу отримання йоду

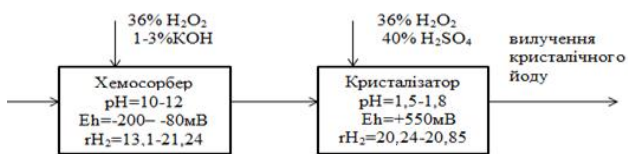
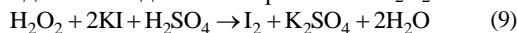
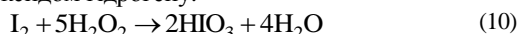


Рис. 3. Допоміжна підсистема технологічного процесу отримання йоду

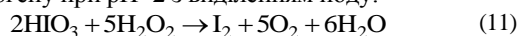
Для вилучення йоду у вільному стані застосовують взаємодію KJ з підкисленим розчином H₂O₂:



цікавий приклад взаємодії йоду при рН=1 з пероксидом гідрогену:



а також наступна взаємодія IO₃⁻ з пероксидом гідрогену при рН=2 з виділенням йоду:



Перевагою даного методу є те, що в якості окисника і відновника використовується пероксид гідрогену H₂O₂, який залежно від середовища (рН та rH₂) може бути і окисником, і відновником, що спрощує технологічний процес.[1,5]

Встановлено, що при редокс-потенціалі системи <550мВ можливий процес надлишкового окислення йоду до йодату IO₃⁻, а тому виникає необхідність строгого регулювання активної реакції водних систем, зокрема показників рН і rH₂.

Таблиця 2. Склад технологічного розчину для окиснення йодид-йону пероксидом гідрогену при різних значеннях рН

рН	Кількість H ₂ O ₂ в % до йоду від стехіометричного	Вміст йоду в пробі, %			
		йоду	гідралізованого	йодид-йону	перекисного
3,0	50	49,2	-	30,8	-
	100	97,4	-	2,6	-
	103	100	-	-	-
	200	80,8	-	-	19,2
6,0	100	97,5	-	2,5	-
	102	100	-	2,5	-
	200	80,1	-	2,5	18,9
7,0	100	93,7	3,5	2,8	-
	103	96,4	3,6	-	-
	105	95,5	3,5	-	1
	150	86,6	3,4	-	10
	200	78,1	3,3	-	18,6
8,0	100	82,6	14,7	2,7	-
	103	85,0	15,0	-	-
	113	82,5	14,5	-	3
	150	76,1	13,9	-	10

Таблиця 3. Характеристика стану окисно-відновної рівноваги у водних системах на окремих етапах обробки

Місце відбору проби	рН	Eh	rH ₂
Свердловина	4,7	-100	13,0
Рукав чистої води	4,5	+100	19,5
Змішувач	4,5	+100	19,5
Десорбер	4	+400	28,9
Хемосорбер	9,5	-200	19,2
Кристалізатор	1,8	+550	29,6

На підставі досліджень результатів потенціометричного титрування та їх диференціації визначають концентрації речовин залежно від значень рК кислотно-

основних форм. Можна стверджувати, що перетворення йоду відбувається в послідовності: $I_2 \rightarrow I^- \rightarrow I_2$

Тому були проведені додаткові дослідження для знаходження оптимальних умов процесу з метою зменшення витрат кислоти та отримання продукту з високим виходом за рахунок виключення побічних реакцій. На основі кривих потенціометричного титрування $Eh = f(pH)$ розчинів сировини з пероксидом гідрогену встановлено, що окиснення за реакцією (9) здійснюється при pH 0,5-2.

На основі потенціометричного методу аналізу були визначені основні параметри (pH, Eh та rH_2) для кожного з етапів технологічного процесу.[3,5]

Провівши кореляційний аналіз залежності концентрації йоду від параметрів pH, Eh, rH_2 були отримані наступні коефіцієнти варіації (табл. 3.4), які свідчать про відсутність чіткої лінійної залежності виходу продукту від даних параметрів. Наявна лише залежність pH від концентрації йодид - йонів, оскільки на дану реакцію витрачається лужний реагент, що і спричинює таку зміну. Проте чітко відслідковується значний ріст виходу в певних межах значень pH і rH_2 .

Таблиця 4. Характеристика стану системи на етапах видобування йоду

Десорбер 1	C(I-)	pH	Eh	rH ₂	d C(I-)	d rH ₂ (I-)
C(I-)	1					
pH	-0,81595	1				
Eh	0,594835	-0,42022	1			
rH ₂	0,493198	-0,27752	0,988398	1		
d C(I-)	-0,30625	0,307229	0,22586	0,29055	1	
d rH ₂ (I-)	0,276083	-0,12662	0,37446	0,375261	0,001082	1
Десорбер 2	C(I-)	pH	Eh	rH ₂	d C(I-)	d rH ₂ (I-)
C(I-)	1					
pH	-0,81595	1				
Eh	0,594835	-0,42022	1			
rH ₂	0,493198	-0,27752	0,988398	1		
d C(I-)	-0,30625	0,307229	0,22586	0,29055	1	
d rH ₂ (I-)	0,276083	-0,12662	0,37446	0,375261	0,001082	1

Висновки. Регулювання параметрів системи за величинами Eh і pH складне, що пов'язано з тим, оскільки сама величина Eh залежить від значень pH і потребує проведення процесу в ручному режимі (почергове додавання реагентів). Запропоновано для регулювання технологічного процесу використовувати незалежні один від одного показники стану системи pH і rH_2 , при цьому регулювання pH здійснювати дозуванням KOH, а регулювання rH_2 дозуванням пероксиду гідрогену H₂O₂, що

дозволяє впровадити систему автоматичного регулювання процесу за допомогою спеціальних комп'ютерних програм. Діапазон оптимальних значень добування лужного розчину KI, згідно експериментальних даних, становить: pH= 11.1 - 11.4, rH_2 = 32.3 - 33.8 при яких процес відбувається стабільно із найбільшою ефективністю. Таким чином, високий ефект вилучення йоду досягнутий за рахунок виключення побічних процесів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рогова А.Ф., Корчик Н.М. Спосіб вилучення йоду з природних розсолів. Пат. № 7789, ИАСО 1В 7/00 СО21/52, 2007.
 2. Ананьева В., Трохименко О., Хворов М. та ін. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах // Вісн. кийвськ. ун-ту ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2007. т. 44. – с. 10–12.
 3. Губанова Л.С., Кирилова Т.Я., Толмачева З.И. Исследования в области технологии и производства йода.//М.: НИИТЗХИМ 1975, – 45с.
 4. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М: Химия, 1995. – 432с.
 5. Корчик Н.М., Буденкова Н.М., Турченко К.В. Одержання лужних розчинів йодидів в технології добування йоду. Вісник УДУВГП, вип.4(28), 2004 р- с.149-154.

REFERENCES

1. Rohova A.F, Korchik N.M. Method for extracting iodine from natural brines. Patent. No. 7789, IASO 1B 7/00 CO21 / 52, 2007.
 2. Ananieva V., Trochimenko O., Khvorov M. and others. Determination of various forms of iodine in highly mineralized geothermal waters // Bulletin kyivsk. un-tu im. Shevchenko. Chemistry. - 2007, Vol. 44. - p. 10-12
 3. Hubanova L.S., Kyrylova T.Ia., Tolmacheva Z.Y. Research in the field of technology and iodine production.//M.: NIITZHIM 1975, - 45s.
 4. Kensenko V.I., Stasinevich D.S. Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds.-M: Chemistry, 1995.-432c.
 5. Korchik N. M., Budenkova N. M., Turchenyuk K.V. Preparation of alkaline solutions of iodides in iodine extraction technology. Bulletin of UDUVGP, issue 4 (28), 2004 - p.149-154.

Improvement of the technology of extracting iodine from water systems

N. M. Korchyk, N. M. Bydenkova, O. A. Prorok

Abstract. Iodine extraction technology out of accompanying water in oil extraction sites as well as various leaches being analyze by means of system analysis. There were established optimal parameters (pH, Eh, rH_2) for every stage of technological process based on potentiometric method of analysis. They decrease the cost of the final product. High iodine extraction effect gained due to elimination of side processes. The technology of iodine extracting from contiguous water at oil extraction sites and technological parameters being analyze using a system analysis of existing technologies. It has proved that the evaluation of the oxidation-reduction equilibrium of the system in iodine extraction technologies by the values of Eh and rH_2 could be carried out only with the same pH values. The optimum parameters (pH, Eh, rH_2) have been establishing at each stage of the technological process using the potentiometric method of analysis, which decrease the cost of the final product. High iodine extraction effect gained due to elimination of side processes.

Keywords: extraction, system analysis, oxidation, electrolyze, pH-index, redox potential.