



Исследование ионообменного процесса с образованием пересыщенных растворов соединений йода

Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Пинаева И.П., Бычков А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва

Аннотация

Ионообменное извлечение йода из природных высокоминерализованных вод обычно приводит к образованию I_2Cl^- -формы высокоосновного анионита. В процессе диспропорционирования сорбированного йода раствором наблюдается эффект ионообменного пересыщения (ИПИО). При распаде пересыщенного фильтрата на выходе из колонки образуется кристаллическая фаза переменного состава, отвечающего общей формуле $Na_xI_yO_z \cdot wH_2O$, где величина y/x изменяется в пределах 4:1 - 1:3, а w/x в пределах 0-6, при этом методом рентгено-фазового анализа показано, что 90% кристаллической фазы в продуктах составляет $NaIO_3 \cdot H_2O$. По эффективности и скорости процесса десорбции йода и по составу образующихся регенерационных растворов исследованный процесс имеет ряд преимуществ перед описанным в литературе процессом щелочной десорбции йода

Введение

Эффект образования пересыщенных растворов, сохраняющих стабильность в течение времени пребывания в пористых средах, в частности, в компактном слое ионообменника (ИПИО), и спонтанно распадающихся после выхода раствора из слоя, наблюдался для различных по своей природе органических и неорганических веществ [1-3]. Это явление позволяет проводить ионообменные процессы с использованием концентрированных растворов, направленно сдвигать ионообменное равновесие, совмещать в одной стадии десорбцию, регенерацию и выделение твердых продуктов, селективно выделять индивидуальные вещества и создавать условия для их ионообменного синтеза [1-7]. Описаны эффективные и экологически безопасные процессы получения чистых препаратов аминокислот [8-10], пресной воды [11,12], минеральных удобрений [13], магния и других ценных компонентов [11,12,14] из технологических растворов, природных и сточных вод. Актуальным представляется поиск новых ионообменных систем, в которых возможно проявление эффекта изотермического пересыщения и разработка на этой основе новых технологических процессов концентрирования и разделения веществ. Эффект ИПИО обнаружен, в частности, при пропускании раствора щелочи через слой высокоосновного анионита АВ-17, содержащего иод в форме анионов I_2Cl^- и I_3^- [15]. Предполагается, что в образующемся многокомпонентном растворе имеет место пересыщение IO_3^- -ионов.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса десорбции иода с высокоосновного анионита АВ-17 растворами щелочи в условиях пересыщения иодат-иона и оценке возможности его применения для регенерации анионита при ионообменном извлечении иода из гидроминерального сырья.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на высокоосновном анионите АВ-17, удельная емкость исследуемого образца, определенная из динамических опытов, составляла 2,66 мг-экв/мл. Из возможных форм анионита АВ-17, содержащих $I(0)$, для настоящего исследования были выбраны смеси I_2Cl^- – и Cl^- – форм, в которых доля I_2Cl^- составляла 1, 0,5 и 0,33 от общей емкости анионита, что отвечает составу анионитов, отработанных из рассолов в промышленных условиях [16]. Образцы анионита указанного состава готовили в статических условиях. Для этого контактировали рассчитанные количества Cl^- – формы анионита, растворов KI, KJO_3 известной концентрации и концентрированной HCl до полного поглощения зернами анионита кристаллов I_2 , образующихся при смешении указанных компонентов. Некоторые характеристики полученных для настоящего исследования образцов представлены в табл. 1.

Известный процесс десорбции йода из йодсодержащего анионита растворами щелочей, основан на реакциях [16]:



где X^- – галогенид-ион (Cl^- или I^-).

Из стехиометрических соотношений реакции (1) очевидно, что при диспропорционировании йода концентрация йодат-иона (г-ион/л) составит 1/5 от израсходованной концентрации щелочи (г-ион/л). Исходя из этого, минимальная концентрация щелочи для получения пересыщенных растворов йодатов должна превышать величину 2,9 моль/л для $NaOH$ (растворимость $NaIO_3$ при комнатной температуре 0,48 и 2,3 для KOH (растворимость KIO_3 – 0,38) моль/л. Эксперименты проводили с использованием растворов, $NaOH$ приводящих к образованию более растворимого йодата натрия.

Таблица 1. Характеристики анионита АВ-17 в зависимости от содержания I_2Cl^- – формы

Форма образца	Масса образца в в/с состоянии, г	Объем образца, набухшего в 0,1М NaCl, мл	Удельный объем, мл/г	ПОЕ, мг-экв/мл
I_2Cl^- – форма	5,7	5	0,88	2,82
$I_2Cl : Cl^- = 1 : 1$	4,2	4,9	0,86	2,66
$I_2Cl : Cl^- = 1 : 3$	3,5	5,3	0,64	2,66
Cl^- – форма	5,0	10,3	0,48	2,66

При этом была выбрана относительно небольшая степень пересыщения – 1,5. Требуемая для этого концентрация раствора $NaOH$ составляет 4,4 моль/л. Для упрощения системы ограничились получением экспериментальных данных, характеризующих только

процесс диспропорционирования, (десорбцию иода проводили растворами, не содержащими вытесняющего электролита, которым обычно является $NaCl$). В этом случае большая часть емкости регенерируемого анионита переходит в I^- – форму и в элюаты поступает лишь небольшая доля этого иона, образующегося в ходе диспропорционирования. Соответственно, процесс будет характеризоваться заниженными степенями регенерации. Выбор составов регенерирующего раствора, обеспечивающих удовлетворительное вытеснение образующихся при диспропорционировании ионов иода, представляется отдельной задачей.

Эксперименты проводили на лабораторных ионообменных колонках, в которые помещали ионит в исследуемой форме. Растворы $NaOH$ подавали с помощью перистальтического насоса с постоянной для каждого опыта скоростью. Фракции фильтрата, в которых наблюдалось образование твердой фазы, разделяли на стеклянных фильтрах с пористым дном. Осадки промывали очень малым количеством охлажденной до $+1- +2^{\circ}C$ дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к фильтратам после измерения объема последних. В равновесных растворах и осадках, высушенных до постоянного веса на воздухе, определяли содержание I^- -иона, окисленного йода; натрия и гидроксил-иона и строили кривые зависимости концентрации компонентов в этих фазах от прошедшего объема раствора.

Для определения состава исходных и равновесных смесей при подготовке образцов анионита, а также растворов и кристаллических фаз, образующихся в ходе экспериментальных исследований, использовали методы:

1) йодометрического титрования (определение IO_3^-), рассчитывая концентрацию определяемого компонента из соотношения:

$$N_{IO_3^-} = \frac{5 \cdot N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{al} \cdot 6}, \text{ г-экв/л; } (3)$$

2) йодатометрического титрования (определение I^-) с предварительным определением содержания IO_3^- в пробе. В случаях, когда концентрация IO_3^- в пробе, $C_{IO_3^-}$ была больше величины $2C_{I^-}$ и взаимодействие компонентов в анализируемой пробе завершалось до добавления титрующего раствора, титрование пробы проводили в присутствии добавки раствора NaI или KI известной концентрации. Концентрацию определяемого компонента рассчитывали из соотношения:

$$C_{I^- \text{ пробы}} = \frac{C_{IO_3^- \text{ пробы}} \cdot V_{al} + C_{IO_3^- \text{ станд}} \cdot V_{титр} - 2C_{I_{доб}} \cdot V_{доб}}{2 \cdot V_{al}}, \text{ г-ион/л; } (4)$$

3) ацидиметрического титрования с индикатором фенолфталеином (определение концентрации OH^- -ионов).

Концентрацию ионов Na^+ определяли методом атомной эмиссии на приборе ААС-1. Идентификацию кристаллических фаз, образующихся в элюатах в условиях ИПИО, проводили методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН 3 с использованием $Si K\alpha$ - излучения в интервале сканирования углов от 4 до $64 2\theta$.

Результаты и обсуждение

Условия, в которых наблюдается эффект ИПИО выбирали экспериментально, варьируя скорость пропускания регенерационного раствора (v , см/с), длину слоя АВ-17 (l , см) и, соответственно, время контакта (τ , с). Опытами, проведенными при скорости пропускания раствора $1.92 \pm 0,64 \cdot 10^{-3}$ см/с, было показано, что в коротких слоях анионита

($l \leq 8 \text{ см}, \tau \leq 5000 \text{ с.}$) образование пересыщенных растворов не наблюдается. При достаточных временах контакта для исследованного интервала скоростей в ходе регенерации образцов были получены растворы, из которых после выхода из колонки выпадали осадки белого кристаллического вещества, т.е., наблюдался эффект изотермического пересыщения. В области пика концентрации окисленной формы йода в выходящем растворе распад его происходил практически сразу после выхода из колонки. На последующих стадиях образование осадков наблюдалось в течение нескольких часов или после интенсивного встряхивания фильтратов. В нескольких случаях наблюдалось кратковременное появление кристаллов в слое анионита, не сопровождающееся нарушением гидродинамического режима процесса. Результаты исследования процесса регенерации анионита АВ-17 в I_2Cl – форме в условиях ИПИО при скоростях пропускания раствора $0,41 - 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка влияния условий десорбции на выход кристаллического продукта при концентрации $\text{NaOH } 4,46 \pm 0,006 \text{ г-ион/л}$

№, состав образца	Объем мл	Высота слоя, см	Скорость, см/с	t конт., с	масса осадка, мг	Макс. конц. окисл. формы, г-экв/л	Равновесная конц. окисл. формы, г-экв/л
1(рис.1) I_2Cl	43	11,88	0,00041	32532	230	1,78	0,91 - 1,70
2(рис.2) I_2Cl	43	11,88	0,00127	9325	760	0,34	0,16-0,17
3 I_2Cl	4	4,94	0,00192 $\pm 6,4 \cdot 10^{-4}$	2521	отс.		
4 I_2Cl	8	9,88		4965	отс.		
5(рис.3) I_2Cl	43	11,88		6525	650	1,70	1,05-0,58
6(рис.4) I_2Cl	43	11,88	0,00293	4264	1460	0,45	0,13 - 0,16
7(рис.5) I_2Cl	43	11,88	0,00803	1479	1740	2,04	0,64 - 0,54
8(рис.6) I_2Cl - Cl 1:1	43	11,88	0,00087	13669	740	2,42	0,65 - 0,50
9(рис.7) I_2Cl - Cl 1:3	43	11,88	0,00087	13652	210	1,24	0,66 - 0,59

На рисунках 1-5 сопоставлены данные, полученные для одинаковых загрузок анионита АВ-17 в I_2Cl – форме при различных линейных скоростях потока.

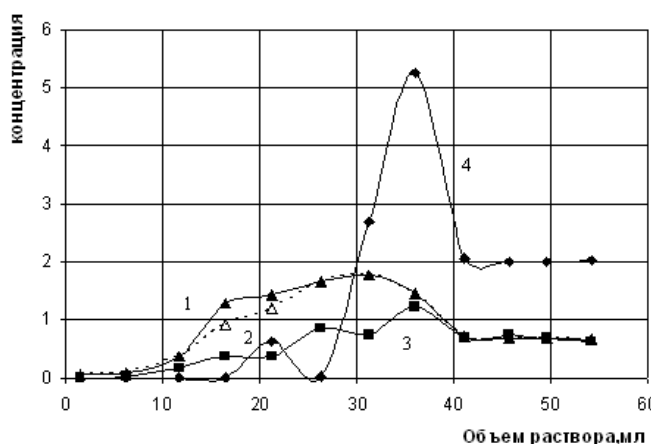


Рис.1. Изменение концентрации компонентов, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl -формы 4,47 н раствором NaOH . Объем образца 43 мл, $S=3,62 \text{ см}^2$, $L=11,9 \text{ см}$, $v=0,365 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$. Время контакта регенерирующего раствора с анионитом 32602,7с

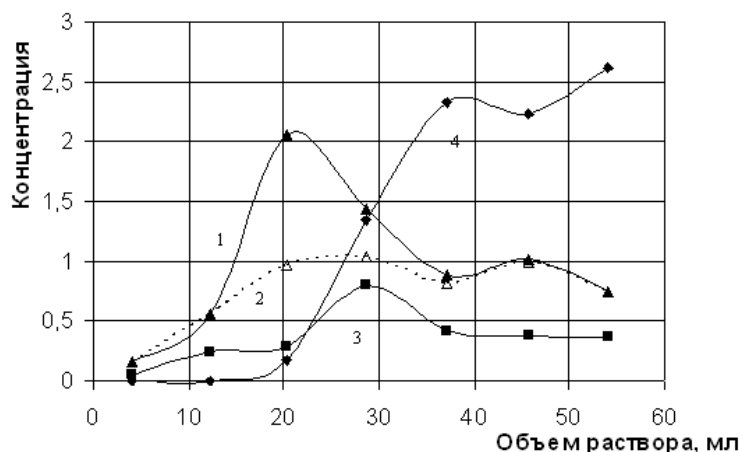


Рис.2.Изменение концентрации компонентов, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl -формы 4,47 н раствором NaOH от объема пропущенного раствора. Объем образца - 43 мл; $S=3,62 \text{ см}^2$; $L=11,9 \text{ см}$; $v=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$. Время контакта регенерирующего раствора с анионитом 9153,8 с

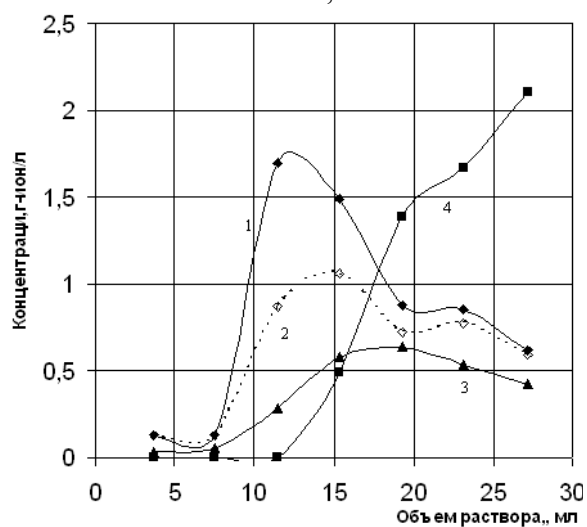


Рис.3.Изменение концентрации компонентов, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl -формы 4,47н. раствором NaOH от времени. Объем образца 43мл. $S=3,62 \text{ см}$, $L=11,9 \text{ см}$, $v=1,82 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$. Время контакта регенерирующего раствора с анионитом 6538,5 с

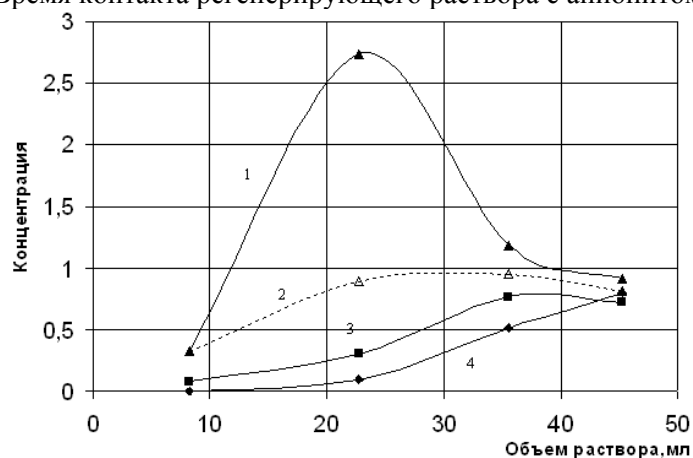


Рис.4.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации

I_2Cl -формы 4,4н раствором NaOH. Объем образца 43 мл; $S=3,62\text{см}^2$; $L=11,88\text{ см}$, $v=2,79\cdot 10^{-3}\text{см}^3/\text{с}$. Время контакта регенирующего раствора с анионитом 4258,1с

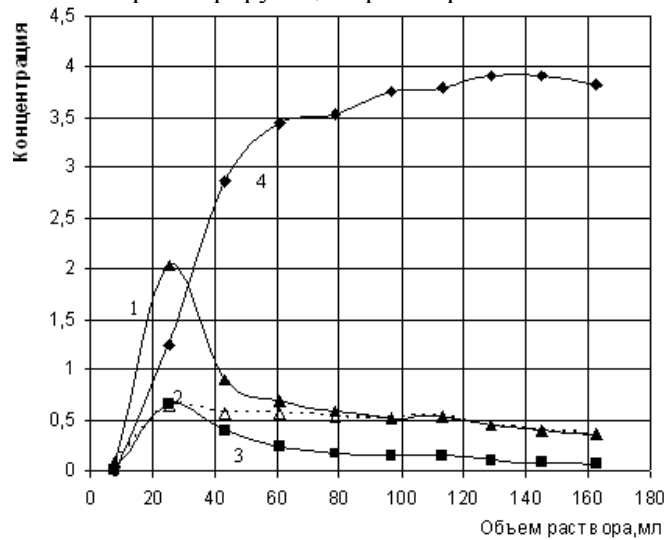


Рис.5.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl -формы 4,4н р-ром NaOH. Объем образца 43мл. $S=3.62\text{см}^2$, $L=11.88\text{см}$, $v=8,03\cdot 10^{-3}\text{ см}^3/\text{с}$.
Время контакта регенирующего раствора с анионитом 1479,4 с

Результаты, полученные для образцов АВ-17, содержавших смесь анионов $I_2Cl^- - Cl^-$ в соотношениях 1/2 и 1/3 представлены на Рис.6 и 7, соответственно.

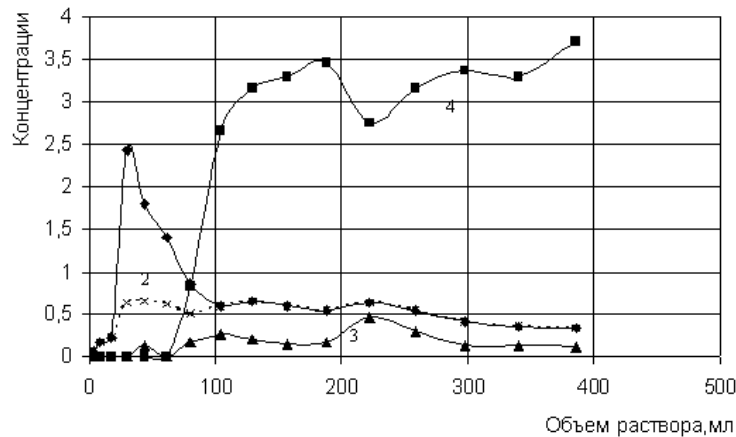


Рис.6.Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl-Cl^- -формы в соотношении 1:1 4,47н раствором NaOH. Объем образца 43 мл. $S=3.62\text{см}^2$, $L=11.9\text{см}$, $v=0,87\cdot 10^{-3}\text{см}^3/\text{с}$. Время контакта регенирующего раствора с анионитом 13678 с

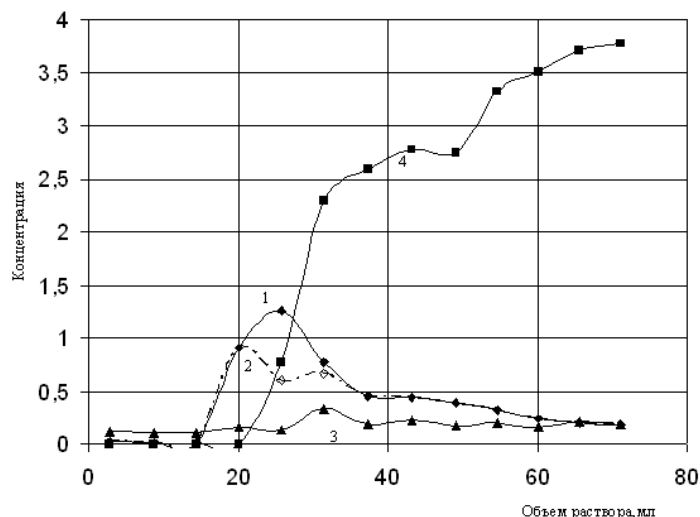


Рис.7. Изменение концентрации компонентов от времени, г-экв/л: I окисленный в пересыщенном растворе, I окисленный в равновесном растворе, I^- , OH^- при регенерации I_2Cl-Cl^- -формы в соотношении 1:3 4,52н р-ром NaOH. Объем образца 52 мл. $S=3.62\text{см}^2$, $L=14.4\text{см}$, $v=4,6 \cdot 10^{-3}\text{см}^3/\text{с}$. Время контакта регенирующего раствора с анионитом 3130 с

Исследования образующихся твердых фаз методом рентгено-фазового анализа показали, что все дифрактограммы имеют аналогичный вид. Установлено, что 90% кристаллической фазы в продуктах составляет $NaIO_3 \cdot H_2O$. Приведенные в Таблице 3 рентгенометрические данные одного из образцов (опыт рис.3) практически полностью соответствуют данным картотеки ASTM для указанного соединения.

Таблица.3. Табличные и экспериментальные данные рентгено-фазового анализа

табулированные значения для $NaIO_3 \cdot H_2O$		экспериментальные данные		табулированные значения для $NaIO_3 \cdot H_2O$		экспериментальные данные	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
7	80	6,99	40	2,67	40	2,392	10
5,9	100	5,83	50	2,42	68	2,345	5
4,82	25	4,77	20	2,28	30	2,117	10
4	60	3,972	100	2,25	4	1,991	10
3,8	4	3,789	10	2,11	16	1,9317	10
3,45	80	3,448	40	2,02	10	1,8983	10
3,2	40	3,187	40	1,97	40	1,8214	10
3,02	80	2,971	30	1,93	4	1,6859	10
2,9	16	2,823	10	1,87	16	1,6294	10
2,78	30	2,656	40	1,83	16	1,5946	40

Межплоскостные расстояния (d) соответствуют табулированным значениям. Изменения интенсивности (I), скорее всего, связаны с изменением содержания воды в кристаллогидрате. На рентгенограммах присутствуют рефлексы других фаз, но их содержание не превышает 5% от общего объема продуктов реакции, следовательно, количественное присутствие других форм, например, иодита и гипоиодитов можно считать рентгенографически не идентифицируемым. На основании этого химический анализ исследуемой системы и расчет количественных соотношений проводили, исходя из

предположения, что образующаяся в процессе диспропорционирования окисленная форма иода является иодат-ионом (иод в степени окисления +V).

Из представленных данных видно, что в исследованном интервале линейных скоростей концентрация пересыщенного раствора и равновесной с ним жидкой фазы изменяются в пределах 1,70 - 2,73 и 0,54 - 1,05 г-экв/л, соответственно (I_2Cl – форма), 1,24 - 2,42 и 0,50 - 0,66 г-экв/л, соответственно ($I_2Cl^- - Cl^-$ - формы). Степень пересыщения в точке максимума на выходных кривых окисленной формы иода изменяется в пределах приблизительно 1,6 - 4.

Концентрация насыщенного раствора $NaIO_3^-$ – иона составляет 9,5 г/100 мл (0,48 моль/л), что в окислительно-восстановительных эквивалентах составит величину 2,88 г-экв/л. Концентрации экспериментально полученных, насыщенных по окисленной форме иода растворов, ни в одном из проведенных опытов не достигали этой величины и при этом не оставались постоянными в ходе регенерации образца, (в отличие от процессов, описанных в [4-7], где на кривых изменения концентрации насыщенного по десорбируемому компоненту раствора имело место плато). Полученный результат противоречит сделанному на основе литературных данных и результатов рентгено-фазового анализа предположению о том, что образующаяся при диспропорционировании окисленная форма йода является йодатом натрия.

В табл. 4 представлены данные о количестве твердых фаз, образующихся в различных условиях проведения процесса десорбции иода с анионита АВ-17 щелочными растворами и результаты их химического анализа. Из этих данных видно, что соотношение

$$\frac{I(\text{мг} - \text{экв})}{Na(\text{мг} - \text{ион})}$$

образцов, изменялось в пределах 1-4, что также не соответствует формуле $NaIO_3$, для которой это соотношение равно 5. По-видимому, в исследованной области условий проведения процесса образуются пересыщенные растворы смеси солей натрия с анионами различных кислородсодержащих кислот иода, либо смешанные соли. Исходя из предположения, что конечным продуктом процесса диспропорционирования в условиях избытка OH^- являются кислородсодержащие соли общей формулы $Na_xI_yO_z \cdot wH_2O$, в которых степень окисления йода равна 5, можно рассчитать брутто-состав образующихся продуктов (атомные и массовые соотношения Na , I , O и H_2O). При расчете принимали $x=1$. Экспериментально определенное соотношение количеств

$$\frac{I(\text{мг} - \text{экв})}{Na(\text{мг} - \text{ион})}$$

(Табл.4) равно произведению y на степень окисления, т.е., $y \cdot 5$, откуда находим y . Очевидно, что $z = (1 + y \cdot 5)/2$ (1 и 2 - степени окисления Na и O). Масса безводной соли в образце, выраженная через известную из данных анализа e массу натрия в нем, составляет

$$m_{\text{безвод.соли}} = m_{Na} \left(1 + \frac{127}{23} y + \frac{16}{23} z \right) \quad (5)$$

а масса кристаллогидратной воды

$$m_{H_2O} = m - m_{\text{безвод.соли}} = m_{Na} \frac{18}{23} w, \quad (6),$$

откуда определяем w .

Из представленных в табл. 4 результатов расчета видно, что с ошибкой не более 0,1 от массы исследуемого образца полученные твердые фазы, за исключением одного, могут быть формально представлены как безводные соли или кристаллогидраты с атомными соотношениями $Na : I$ в пределах 4:1 - 1:3 и с содержанием кристаллогидратной воды на один атом Na до 6.

Таблица 4. Расчет состава твердых фаз, образующихся в процессе десорбции иода с анионита АВ-17 4,4-4,6 н растворами NaOH

Опыт	№ образца	Экспериментальные данные					Расчет				
		m, г	I мг-экв	Na		$y\alpha = I/Na$ г-экв/г-ион	y	z	$m_{\text{безв. соли}}$	w	$\frac{m - m_{\text{расч}}}{m}$
				мг-ион	г						
I_2Cl^-											
рис. 1	5	не определяли массу	2,12	0,73	0,017	2,9	0,58	1,95			
	6		1,29	0,37	0,008	3,5	0,7	2,25			
рис 2	3	0,5167	8,60	3,68	0,085	2,3	0,47	1,67	0,4016	1,74	0
	4	0,2075	3,51	1,30	0,030	2,7	0,54	1,85	0,1577	2,13	0
	5	0,0239	0,50	0,13	0,003	3,8	0,76	2,40	0,0208	1,32	0
	6	0,011	0,23	0,10	0,002	2,4	0,48	1,69	0,0107	0	0,03
рис. 3	3	0,3535	7,85	2,52	0,058	3,1	0,62	2,06	0,3403	0	0,04
	4	0,1601	4,08	0,94	0,022	4,3	0,87	2,67	0,1656	0,00	-0,03
	5	0,1148	1,42	0,47	0,011	3,0	0,60	2,01	0,0620	6,24	0
	6	0,0214	0,65	0,09	0,002	7,2	1,44	4,10	0,0245	-	не соотв. ф-ле
рис 4.	2	1,0782	22,95	7,96	0,183	2,9	0,58	1,94	1,0134	0,45	0
	3	0,1446	2,98	0,77	0,018	3,8	0,77	2,42	0,1235	1,52	0
	4	0,0385	0,66	0,49	0,011	1,3	0,27	1,17	0,0373	0	0,03
рис 5	2	1,4668	31,06	7,72	0,178	4,0	0,80	2,51	1,2770	1,37	0
	3	0,2932	6,98	1,51	0,035	4,6	0,93	2,82	0,2799	0,49	0
	4	0,1421	2,45	1,25	0,029	2,0	0,39	1,48	0,1209	0,94	0
	5	0,0636	0,80	0,61	0,014	1,3	0,26	1,16	0,0459	1,60	0
$I_2Cl^- : Cl^- = 1:1$											
рис 6	4	0,3071	6,42	2,97	0,068	2,2	0,43	1,58	0,3065	0	0,002
	5	0,1959	3,28	1,15	0,026	2,9	0,57	1,93	0,1451	2,45	0
	6	0,1646	2,70	1,89	0,044	1,4	0,29	1,21	0,1488	0,46	0
	7	0,0696	1,18	0,56	0,013	2,1	0,42	1,54	0,0569	1,25	0
$I_2Cl^- : Cl^- = 1:3$											
рис 7	5	0,256	4,39	2,14	0,049	2,1	0,41	1,53	0,2129	1,12	0
	6	0,0318	0,73	0,24	0,005	3,1	0,62	2,04	0,0317	0	0,003

Соединения такого состава в химии йода не описаны и, по-видимому, их образование обусловлено специфическими условиями исследуемой системы.

Сопоставляя данные химического (табл.4) и рентгено-фазового анализа, следует предположить, что значительная часть твердого продукта, получаемого в исследуемом процессе, находится в рентгено-аморфном (вероятно, мелкокристаллическом) состоянии. Необходимо подчеркнуть, что приведенные соотношения компонентов в исследованных образцах являются формальными и, возможно, лишь приблизительно характеризуют их природу. Детальное описание состава и структуры этих веществ требует большого объема физико-химических исследований и выходит за рамки предлагаемой работы.

Для оценки перспективности процесса десорбции иода с анионита АВ-17 в условиях ИПИО сравним некоторые результаты щелочной десорбции иода с высокоосновного анионита в исследованных условиях (с ИПИО) и результаты аналогичного процесса по известным из литературы технологическим схемам [17] (без ИПИО). Эти данные сопоставлены в табл. 5. Из Таблицы видно, что достигнутые результаты, даже без применения вытесняющего электролита вполне сопоставимы с литературными данными, полученными в условиях, рекомендованных для промышленного применения. Неизбежное в увеличение остаточной концентрации NaOH в регенерационных растворах, обусловленное

повышением его концентрации на входе в колонку в несколько раз по сравнению с данными [17], несомненно, может быть сведено к минимуму применением более длинных слоев сорбента и использованием десорбирующих растворов, содержащих вытесняющий электролит. Преимуществом такого способа может являться возможность получения части конечного продукта непосредственно на стадии десорбции, без дополнительных затрат реагентов, причем в виде ценных кислородсодержащих солей йода.

Таким образом, рассмотренный способ десорбции йода с высокоосновного анионита растворами щелочи представляется достаточно перспективным, и целесообразно проведение детального изучения механизма этого процесса, количественного описания и выбора рациональных условий его практической реализации.

Таблица 5. Результаты процесса десорбции йода с анионита АВ-17 при различных исходных загрузках анионита

Параметры	По данным [17]	I_2Cl^- – форма	$I_2Cl : Cl = 1 : 1$	$I_2Cl : Cl = 1 : 3$
Исходная загрузка анионита, кг/кг	0,3	0,89	0,445	0,30
мг йода	9684*)	29052	14526	9684
Исходная концентрация $NaOH$ в растворе, г/л	8	179	180,8	179
Пропущено кол. об.	10	2,4	4,3	1,7
Конечная концентрация $NaOH$ в растворе г/л	4	60,4	110,4	77,6
Исходная концентрация $NaCl$ в растворе, г/л	75-85	-	-	-
Продолжительность процесса, час	40	3,9	17	6,5
Средняя концентрация йода в растворе	14	71,6	50,6	32,6
Десорбировано йода мг	6020*)	7389	9356	2383
%	0,62*)	0,25	0,64	0,25
Максимальная концентрация йода в растворе, г/л		112	109	62,3

* - рассчитано по данным, приведенным в [17]

Заключение

1. Исследован процесс диспропорционирования йода в форме I_2Cl^- , сорбированного высокоосновным анионитом АВ-17, раствором $NaOH$ в фазе анионита в условиях пересыщения. Показано наличие эффекта ИПИО в широком интервале степеней заполнения анионита йодом и скоростей пропускания десорбирующего раствора.

2. Установлено, что при распаде пересыщенного фильтрата на выходе из колонки образуется кристаллическая фаза переменного состава, отвечающего общей формуле $Na_xI_yO_z \cdot wH_2O$, где величина y/x изменяется в пределах 4:1 - 1:3, а w/x в пределах 0-6, при этом методом рентгено-фазового анализа показано, что все дифрактограммы имеют аналогичный вид и 90% кристаллической фазы в продуктах составляет $NaIO_3 \cdot H_2O$.

3. По эффективности и скорости десорбции и по составу образующихся продуктов исследованный процесс имеет преимущества перед описанным в литературе процессом щелочной десорбции йода, в связи с чем целесообразно его дальнейшее исследование.

Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Миронова Л.И., Тихонов Н.А. Ионообменное изотермическое пересыщение растворов неорганических веществ// Тез. докл. 3-й регион. конф. «Проблемы химии и химической технологии». -Воронеж, 1995.- с.15-16
2. Хамизов Р.Х., Миронова Л.И., Тихонов Н.А., Киршин В.В. Ионообменное изотермическое пересыщение растворов неорганических веществ// Тез. докл. VIII Всеросс. конф. « Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов». -Воронеж, 1996.- с.57.
3. Putnis A., Prieto M., Fernandez-Diaz L. Fluid supersaturation and crystallization in porous media//Geol.Mag.-1995.-V.132, N.1.-P.1-13.
4. . Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене// ДАН.- 1997.- Т. 356, N 2.- С. 216-220.
5. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N. Ion exchange isothermal supersaturation//, in: Ion Exchange: Theory and Practice . Highlights of Russian Science. Marcel Dekker Inc.- New York. 1998.- Chapter 4
6. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N. and Kirshin V. Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions// Langmuir.- 1997.- V.13, N 26.- P.7186 -7192.
7. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N.A. Ion-Exchange Isothermal Supersaturation// Solv. Extr. Ion Exch.-1998- V.16, N 1.-P.151-221.
8. Муравьев Д.Н. Ионообменное изотермическое пересыщение аминокислот// Журн. физ. химии. - 1979. -Т. 53. N.2.- С. 438-442 .
9. Муравьев Д.Н., Горшков В.И. Очистка L -глутаминовой кислоты от примеси рацемата методом ионообменного изотермического пересыщения// Журн. физ. химии.- 1982.- Т.56, N. 6.- С.1560-1562.
10. Селеменев В.Ф., Орос Г.Ю., Огнева Л.А., Трубецкий Г.В., Чикин Г.А. Некоторые особенности взаимодействия глутаминовой кислоты с анионитом АВ-17-2П// Журн. физ. химии.- 1984.- Т. 58, N.10.- С. 2525-2528.
11. Khamizov R., Muraviev D., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion-exchange and sorption methods. // In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Ser. Adv. Chem. V.12/ Eds. J. Marinsky and Y. Marcus.- Marcel Dekker Inc.- New York. 1995.- Chapter 3, P.93-148 (глава в монографии).
12. Патент РФ 2089511, МКИ С 02 F 1/42, С 02 F 1/28. Способ комплексной переработки морской воды/Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Руденко Б.А., Миронова Л.И., Абрамов Е.Г., Фокина О.В., Новицкий Э.Г. Василевский В.П., Гдалин С.И., Черняев В.Д., Шварц М.Э., Джарджиманов А.С., Дмитриевский А.Н., Басниев С.К., Рахманин Ю.А. - Оpubл. 10.09.97 г. Бюл. N 25.
13. Muraviev D., Khamizov R., Tikhonov N., Krachak A., Zhiguleva T., Fokina O. Clean Ion-Exchange Technologies. I Synthesis of Chlorine-Free Potassium Fertilizers by Ion-Exchange Isothermal Supersaturation // Ind. Eng. Chem. Res. - 1998.-
14. Khamizov R.Kh., Mironova L.I., Tikhonov N.A., Bychkov A.V., Poezd A.D. Recovery of Pure Magnesium Compounds from Sea Water with the Use of the Supersaturation Effect in Ion-Exchange Processes // Sep. Sci. and Techn.- 1996.- V. 31, N 1. - P.1-20.
15. Khamizov R., Krachak A., Muraviev D., Fokina O. Isothermal supersaturation of inorganic substances in polymeric ion-exchangers of gel-type and potentials of technological application of this phenomenon// Abstr. 8-nd Intern. Congr. on Polymer Based Technology (POC-98) .-Ma'ale Nachamisha, Israel, 1998.- P.73.

16. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений.- М.: Химия, 1979.-304с.

17. Жилин А.Г. Исследование десорбции йода в аппарате с движущимся слоем анионита АВ-17-8// Химическая технология и химия.-1975.-Вып.3, Рига.-С.88-92.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 02-03-33144