

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 6, Number 304 (2015), 55 – 59

УДК 546.151:66.094.3

**THE STUDY OF IODIDE ION OXIDATION TO ELEMENTAL IODINE
WITH THE FURTHER SORPTION ON INDUSTRIAL IONITES****A.O. Baikonurova, S.S. Konyratbekova, S. Baimakhanova, M.S. Malimbaev**
a.baikonurova@yandex.kz

Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan

Key words: iodide solution, ion exchange, a synthetic sorbent, oxidation, sorption.

Abstract. The paper presents a method of oxidizing iodide ion to elemental iodine, which is then used for the leaching of gold. For the oxidation of iodide ion from natural waters and model solutions as oxidants were used enrichment tailings of Zhairam deposit containing manganese oxide and about 20% freshly prepared solution of manganese oxide. The conditions and the optimal parameters of the oxidation of iodide ion and iodine sorption of ion exchange resins are shown, and the resins are widely used in industry. The experimental results showed that the resins have a sufficiently high capacity for iodine.

The application area of results is a hydrometallurgical processing of gold materials.

**Изучение окисления иодид-иона до элементного иода
с дальнейшей его сорбцией на промышленных ионитах****А.О. Байконурова, С.С. Коныратбекова, С. Баймаханова, М.С. Малимбаев**Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан**Ключевые слова:** иодидный раствор, иодид-ион, ионный обмен, ионообменная смола, окисление, сорбция.

Аннотация. В статье приведен способ окисления иодид-иона до элементного иода. Для окисления иодид-иона природных вод и модельных растворов в качестве окислителей использовали хвосты обогащения руд Жайремского месторождения с содержанием оксида марганца ~ 20 % и свежеприготовленный раствор оксида марганца. Приведены условия и оптимальные параметры процессов окисления иодид-иона и сорбции иода ионообменными смолами, широко используемыми в промышленности. Результаты эксперимента показали, что иониты обладают достаточно высокой емкостью по иоду.

Область применения результатов является гидromеталлургическая переработка золотосодержащих материалов.

Специфической особенностью механизма сорбции галогенов из водных растворов состоит в том, что они могут извлекаться ионитами в элементарном виде [1].

По поглощаемости ионитами галогенид-ионы могут быть расположены в порядке возрастания в ряду $Cl < Br < I$. Следовательно, ион иода будет вытеснять хлор-ион из ионообменных материалов. Однако при извлечении иодид-ионов из рассолов с высокой концентрацией хлорид-ионов быстро достигается состояние равновесия по хлориду. Количество сорбируемых иодид-ионов тем меньше, чем выше отношение хлор-иона к иодид-иону.

Некоторые иониты, в том числе АВ-17, способны поглощать элементарные галогены в количестве, превышающем их собственную массу. Считается, что при этом происходит образование комплексных полигалогенидных ионов, которые прочно удерживаются фиксированными ионами функциональных групп смолы. Сорбционная емкость ионита по иоду при этом не должна зависеть от концентрации хлорид-иона в рассоле. Поэтому для сорбции иода

на ионите необходимо предварительно окислить содержащиеся в рассоле иодид-ионы до элементного состояния.

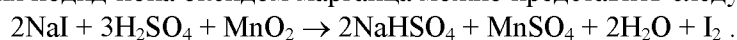
Наиболее пригодным для окисления иодид-иона является хлор. Использование хлора позволяет снизить расход кислоты при подкислении природных щелочных вод до pH 4 [2]. Однако использование и дозировка газообразного хлора вызывает определенные технологические трудности.

В технологии иода для селективного окисления иодида используют нитрит натрия [3]. Однако окисление нитритом натрия осуществляется при низких значениях pH растворов, что влечет за собой повышенный расход кислоты. Кроме того, образующиеся в ходе реакции оксиды азота требуют организации дополнительных мер по охране окружающей среды.

Использование в качестве окислителя соединений марганца может позволить добиться полного окисления иодид-ионов, при этом повысить экономические показатели и упростить аппаратное оформление процесса.

Нами были проведены исследования окисления иодид-ионов в модельных растворах в присутствии хвостов обогащения руд Жайремского месторождения с содержанием оксида марганца ~ 20 % и свежеприготовленного оксида марганца [4].

Реакцию окисления иодид-иона оксидом марганца можно представить следующим образом:



Изучение окисления иодид-ионов оксидом марганца были проведены из модельных растворов, приготовленных путем растворения элементного иода и иодида калия в растворе серной кислоты до значений pH 1–3 (таблица 1, рисунки 1, 2).

Таблица 1 – Зависимость содержания иода в исследуемом растворе от продолжительности процесса окисления иодид-иона

Время отбора проб, ч	Концентрация иода в растворе, г/дм ³		
	в присутствии синтетического диоксида марганца	в присутствии хвостов обогащения марганцевой руды	
	KI:MnO ₂ = 4:1	KI:MnO ₂ = 4:1	KI:MnO ₂ = 1:5
Начало опыта	3,67	3,90	1,92
0,5	4,83	6,08	3,53
1,0	5,87	6,39	4,42
2,5	5,40	6,39	4,50
1,5	5,92	6,39	4,44
2,0	5,93	6,39	4,50
3,0	5,50	6,39	4,50
24,0	5,50	6,39	4,50
Примечание – CI _{2нех} ~ 0,5 г/дм ³ ; SKI _{нех} ~15,36 г/дм ³ , pH ~1.			

Из полученных данных видно, что скорости выделение иода в присутствии синтетического оксида марганца и хвостов обогащения марганцевой руды практически идентичны.

Установлено, что основное количество иода выделяется в начальный момент контактирования руды с подкисленным раствором. С понижением pH раствора (<1) выделение иода существенно возрастает. Процесс в сильно кислой среде завершается за 20–30 мин.

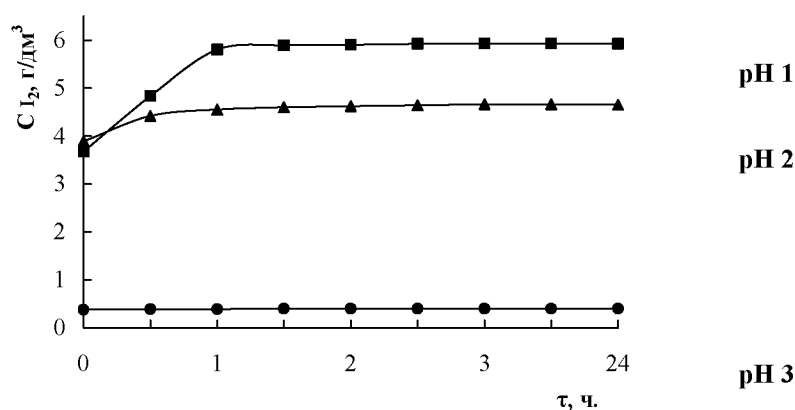


Рисунок 1 – Скорость выделения иода в присутствии синтетического диоксида марганца

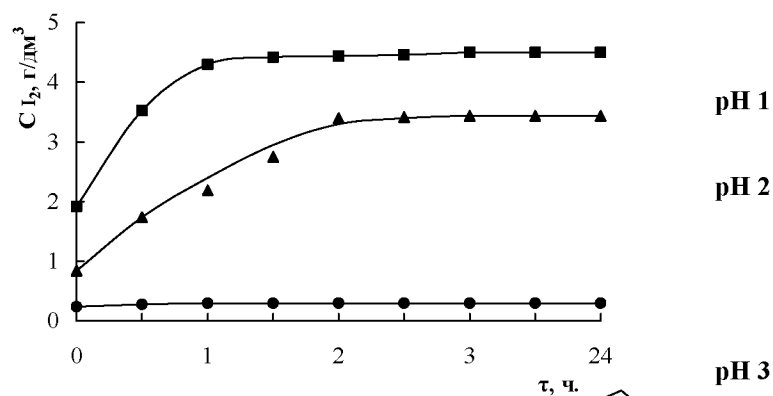


Рисунок 2 – Скорость выделения иода в присутствии хвостов обогащения марганцевой руды

В качестве анионитов были использованы синтетические смолы марки АВ-17 и АМ-2Б, характеристики которых приведены в таблице 2. Выбор сорбентов был обусловлен следующим: смола АВ-17 успешно применяется в иодо-бромной промышленности и имеет механическую прочность 92 % [5]. Смола АМ-2Б, используемая в процессах сорбции металлов из пульпы, по механической прочности превосходит АВ-17 (прочность – 98 %).

Нами была изучена зависимость насыщения сорбентов иодом от продолжительности процесса. Сорбцию проводили в статических условиях при комнатной температуре. Исходный раствор с концентрацией хлорида натрия – 30 г/дм³, иода 50÷100 мг/дм³ подкисляли азотной кислотой до pH 3, значение которого было выбрано по предварительным опытам.

Таблица 2 – Характеристика смол

Марка смолы	Сырьевая база	Активные группы	СОЕ, экв/г по 0,1 N раствору		Максимальная рабочая температура, °С
			HCl	H ₂ SO ₄	
АМ-2Б	Стирол, дивинил-бензол, триметиламин	–N ⁺ (R) ₃ , –N ⁺ (CH ₃) ₃	3,20	-	50-60
АВ-17	Стирол, дивинил-бензол (8 %)	–N ⁺ (R) ₃ , –N ⁺ (CH ₃) ₃	4,3	4,8	60

Навеску смолы при активном перемешивании помещали в емкость с иодсодержащим

раствором. Пробы отбирали через каждый час. Полученные результаты приведены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Результаты сорбции иода на сорбенте АМ-2Б в зависимости от продолжительности процесса

Cl_2 исх, мг/дм ³	Время отбора проб, ч	Концентрация иода в растворе, мг/дм ³	Содержание иода в смоле, мг/см ³
55,3	1	55,3	–
	2	47,4	26,3
	3	43,4	39,6
	4	39,5	52,6
	5	35,5	66,0
	6	35,5	66,0
106,6	1	98,7	39,5
	2	94,8	59,0
	3	94,8	59,0

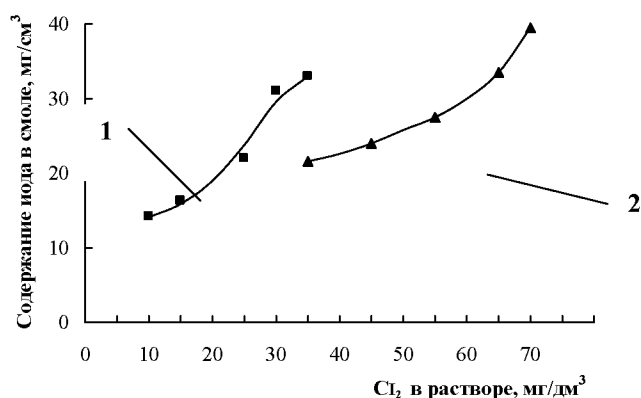
Насыщение смолы АВ-17 иодом при исходных концентрациях галогена ~ 50 и ~ 100 мг/дм³ достигается через 2 ч.

Таблица 4 – Результаты сорбции иода на смоле АВ-17 в зависимости от продолжительности процесса

Концентрация иода в исходном растворе, мг/дм ³	Время отбора проб, ч	Концентрация иода в растворе, мг/дм ³	Содержание иода в смоле, мг/см ³
51,3	1	47,4	19,5
	2	43,5	39,3
	3	43,5	39,3
102,4	1	86,9	77,5
	2	79,0	117,0
	3	79,0	117,0

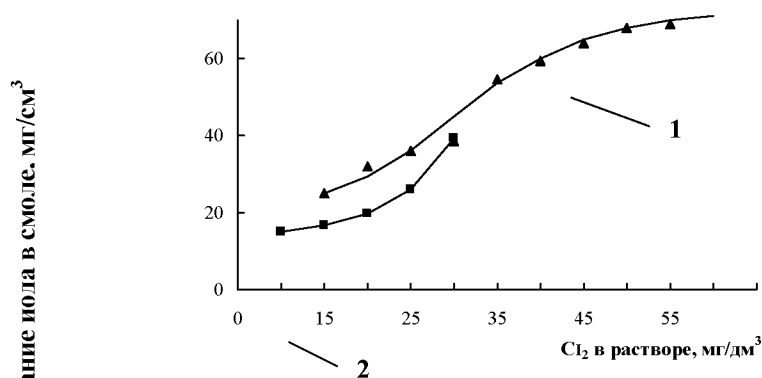
Из полученных данных видно, что сорбционное равновесие при использовании смолы АМ-2Б установилось через 5 ч для растворов с концентрацией иода ~ 50 мг/ дм³, а для растворов с концентрацией иода ~ 100 мг/дм³ – через 2 ч.

На рисунках 3, 4 приведены изотермы сорбции иода на выбранных смолах, полученных в статических условиях (смолу объемом 0,6÷3,0 см³ заливали 5 дм³ иодсодержащим раствором и перемешивали в течение 24 ч; по завершении опыта определили концентрацию иода в фильтрате).



1 – Cl_2 исх ~ 50 мг/дм³; 2 – Cl_2 исх ~ 100 мг/дм³

Рисунок 3 – Изотермы сорбции иода на анионите АМ-2Б



1 – Cl_2 $\text{исх} \sim 50 \text{ мг/дм}^3$; 2 – Cl_2 $\text{исх} \sim 100 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок 4 – Изотермы сорбции иода на анионите АВ-17

Таким образом, полученные данные позволяют рекомендовать хвосты обогащения марганцевой руды Жайремского месторождения в качестве окислителя иодид-ионов при сорбционном извлечении иода из растворов природного происхождения.

Анализ изотерм сорбции иода на ионитах АМ-2Б и АВ-17 позволяет сделать следующее заключение:

- иониты обладают достаточно высокой емкостью по иоду;
- резкий подъем изотерм при малых равновесных концентрациях иода в растворе свидетельствует о том, что ценный компонент из промышленных вод будет извлекаться данными ионитами с достаточной полнотой;
- иониты, имеющие изотерму подобного типа, благоприятны для извлечения иода из высокоминерализованного сырья, какими являются пластовые воды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химия и технология иода, брома и их производных / Под ред. С.И. Яворского. – М.: Химия, 1965. – 223 с.
- [2] Денисович Б.П. Иод и его производство. – М.: Химия, 1938. – 215 с.
- [3] Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Технология брома и иода. – М.: Химия, 1960. – 302 с.
- [4] Вистяк Л.И., Черемухин Е.Н. Химия и технология иода, брома и их соединений. – М.: Химия, 1984. 58–61 с.
- [5] Соколов В.В., Костромитинов Ю.В., Семенов Л.П. В кн.: Исследование в области технологии производства иода. – Москва. 1975. – С. 29-39.

REFERENCES

- [1] Chemistry and Technology of iodine, bromine and their derivatives. Ed. S.I. Yavorsky. – M.: Chemistry, 1965. – 223 p.
- [2] B.P. Denisov Iodine and its production. – M.: Chemistry, 1938. – 215 p.
- [3] Ksenzenko V.I., Stasinevich D.S. Technology bromine and iodine. – M.: Himiya, 1960. – 302 p.
- [4] Vistyak L.I., Cheremuhin E.N. Chemistry and Technology of iodine, bromine and their compounds. – M.: Chemistry, 1984. 58 – 61 p.
- [5] Sokolov V.V., Kostromitinov J.V., Semenyuk L.P. Proc.: The study in the field of production technology of iodine. – Moscow. 1975. – P. 29 – 39.

Иодид - ионин элементтік иодқа дейін тотығуы және оны әрі қарай өнеркәсіптік иониттерде сорбциялауын зерттеу

Ә.Ө. Байқоңырова, С.С. Қоңыратбекова, С. Баймаханова, М.С. Мәлімбаев

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: иодидті ерітінді, ионалмасу, синтезделген сорбент, тотығу, сорбция.

Аннотация. Мақалада иодид-ионин элементтік иодқа дейін тотығуы және оны әрі қарай алтынды шаймалау үшін қолданылатыны келтірілген. Табиғи сулардан және модельді ерітінділерден иодид-ионин тотықтыру үшін, тотықтырғыш ретінде құрамында $\sim 20\%$ марганец тотығын құрайтын Жайрем кен орындарындағы байытылған кендердің қалдықтарын және дайындаған марганец тотығын пайдаландық. Өнеркәсіпте кенінен пайдаланатын иониттерге иодты сорбциялаудың және иодид-ионинның тотығу процесінің оптималды параметрлері мен жағдайы келтірілген. Иониттер иодты сіңіру сымдылығы бойынша жоғары қаблетті екенін тәжірибелердің нәтижелері көрсетті.

Нәтижелерді қолдану аймағы – алтынқұрамды материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу.