

**МЕТОД ЭКСТРАКЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЙОДА
ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «УМИД»****Бегманов Сафар Нурмаматович**

ассистент кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: begmanovsn@mail.ru

Мухиддинов Баходир Фахриддинович

проф. кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои

Ваноев Хуснитдин Мирзоевич

доц. кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои

Турдиева Одина Джурсаевна

ст. преподаватель кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои

Пулатов Шахзод Эркинович

студент кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои

**METHOD OF EXTRACTION DEPOSITION OF CRYSTALLINE IODINE
FROM RESERVOIR WATERS OF THE UMID OIL FIELD****Safar Begmanov**

Assistant of the Department of Chemical Technology
the Navoi State Mining and Technology University,
Republic of Uzbekistan, Navoi

Bakhodir Mukhiddinov

Professor of the Department of Chemical Technology
the Navoi State Mining and Technology University,
Republic of Uzbekistan, Navoi

Khusniddin Vapoyev

Doctor of philosophy of the Department of Chemical Technology,
the Navoi State Mining and Technology University,
Republic of Uzbekistan, Navoi

Odina Turdiyeva

Senior Lecturer of the Department of Chemical Technology
the Navoi State University of Mining and Technology,
Republic of Uzbekistan, Navoi

Shakhzod Pulatov

Student of the Department of Chemical Technology
the Navoi State University of Mining and Technology,
Republic of Uzbekistan, Navoi

АННОТАЦИЯ

Данная статья основана на выделении йода из пластовых вод нефтегазоконденсатного месторождения Умид в Бухарско-Каршинском артезианском бассейне Республики Узбекистан, путем химического окисления и экстракции органическим растворителем. В экстракционном методе сравнивали выход йода в очищенных и неочищенных образцах подземных пластовых вод, изучали соотношение водной фазы и фазы растворителя в процессе экстракции, а также, соотношение рафинированного и восстановительного раствора. Кроме того, освещены процессы осаждения йода, восстановленного из рафината и обогащенного до твердого состояния. Были взяты и проанализированы рентгеновские снимки полученного йода. По результатам эксперимента была предложена технология извлечения йода.

ABSTRACT

This article is based on the isolation of iodine from the reservoir waters of the Umid oil and gas condensate field in the Bukhara-Karshi Artesian basin of the Republic of Uzbekistan, by chemical oxidation and extraction with an organic solvent. The extraction method compared the iodine yield in purified and untreated groundwater samples, studied the ratio of the aqueous phase and the solvent phase during extraction, as well as the ratio of refined and reducing solution. In addition, the processes of precipitation of iodine and reduced from raffinate and enriched to a solid state are highlighted. X-rays of the iodine obtained were taken and analyzed. According to the results of the experiment, a technology for extracting iodine was proposed.

Ключевые слова: гидротермальные воды, кристаллический йод, экстракция, органический растворитель, окислитель, восстановитель.

Keywords: hydrothermal waters, crystalline iodine, extraction, organic solvent, oxidizer, reducing agent.

Введение. В мире йод используют в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине и ветеринарии, при производстве минеральных удобрений. Также йод является основным фактором профилактики эндемического зоба и других заболеваний. Гормоны, вырабатываемые щитовидной железой в организме человека, обладают седативным, то есть успокаивающим действием и являются основным фактором развития умственной деятельности. А нормальное функционирование щитовидной железы обеспечивает йод. Соответственно, дефицит йода в организме может привести к неспособности им выполнять вышеуказанные действия и, как следствие, к возникновению заболеваний щитовидной железы, а также к возникновению умственной отсталости и даже психических расстройств [1].

Эта проблема в настоящее время входит в ряд общегосударственных и определяется соответствующими постановлениями правительства и государственных органов. Доказательством этого является постановление Президента Республики Узбекистан “О дополнительных мерах по обеспечению здорового питания населения” от 10 ноября 2020 года. А с 20 сентября 2023 года в Узбекистане началась работа по обеспечению йодом по программе “Ёркин миллат”. Препараты йода предоставляются бесплатно для всех детей в возрасте от 3 до 15 лет через Министерство здравоохранения и Министерство дошкольного и школьного образования [2].

По вышеуказанным причинам, локализация производства йода является актуальной проблемой.

Методическая часть и материалы

В качестве объекта исследования являются пластовые воды нефтяного месторождения Умид в Кашкадарьинской области. Состав пластовой воды был проанализирован в лаборатории водных проблем АО “Навоийского горно-металлургического комбината”. Установлено, что в воде йод присутствует в виде соединения йодидов. Состав воды приведен в таблице 1.

Для извлечения вода очищалась традиционным известковым методом кристаллического йода в чистом виде [3]. Образцов сухих твердых остатков очищенных и неочищенных пластовых вод были получены и проанализированы с использованием спектрофотометра SHIMADZU IRTrace-100.

Метод экстракции основан на извлечении молекулярного йода путем растворения его в органическом растворителе [4], а фотометрический метод был разработан для определения количества йода в органической фазе. Для этого использовалась установка спектрофотометра СФ-56. Процедура определения длины волны для определения концентрации йода в СФ-56 следующая. В очищенную пластовую воду объемом 500 мл, наливали раствор 2% H_2O_2 в 5 различных объемах и экстрагировали 50 мл бензола, и были получены результаты. Установлено, что в спектре на рисунке 1 оптимальной длиной волны является 500 нм.

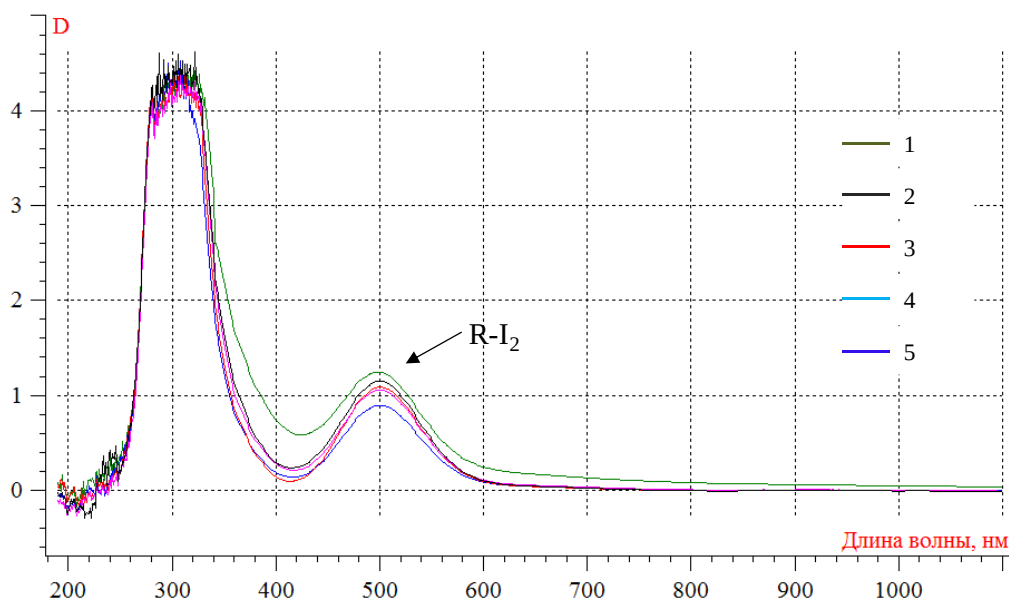


Рисунок 1. Вид спектра с установки спектрофотометра СФ-56
1-10 мл, 2-60 мл, 3-40 мл, 4-50 мл, 5-25 мл

На основе одномолярного раствора и закона бесконечного разбавления растворов были получены растворы низких концентраций, с помощью которых был построен градуированный график. При определении количества йода в этом методе привели следующую формулу, по которой рассчитывали выход экстракции:

$$X_{\%} = C_m \cdot V \cdot 2352$$

где C_m – молярная концентрация растворенного йода в бензоле, V – объем раствора ($C_6H_6-I_2$), 2352 – число, взятое по отношению процентной концентрации йодида в исходной воде.

В экстракционном методе извлечения йода ионы йодидов окисляясь перекисью водорода, одновременно переносятся в органический растворитель. В качестве органической фазы был выбран бензол. Из органической фазы восстанавливается с помощью сульфита натрия. На этих этапах объем уменьшается, что приводит к увеличению концентрации йодида

в воде. Йод в твердом виде получают путем осаждения йодида высокой концентрации (минимум 3 г/л), на обогащение в осадок, под действием концентрированной перекиси водорода. Для проведения опытов в лабораторных условиях использовалась сепараторная воронка, магнитная мешалка ES-6120.

Модель рентгенофазного дифрактометра извлеченного кристаллического йода была получена с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean Series 3. По рентгеновским снимкам было подтверждено, что выделенное вещество является йодом.

Анализ полученных результатов

Из приведённых данных таблицы 1, было определено, что в составе подземных солёных водах “Умид” очень высокое содержание некоторых катионов и анионов, а также жёсткость этой воды равна 324,8 мг/л. С помощью традиционного метода содово-известковой очистки производилась очистка проб воды, и полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

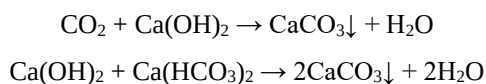
Результаты неочищенной и очищенной воды

Наименование параметров	Количество параметров	
	Неочищенная вода	Очищенная вода
рН	7,9	11
Сухой остаток	13692,00 мг/дм ³	1734,00 мг/дм ³
Твердое вещество	358,6 мг/дм ³	0,6 мг/дм ³
Общая жесткость воды	234,8 ммоль/дм ³	1,98 ммоль/дм ³
Кальций	3607,0 мг/дм ³	35,0 мг/дм ³
Магний	668,8 мг/дм ³	2,0 мг/дм ³
Железо	<0,05 мг/дм ³	0,44 мг/дм ³
Хлориды	51975,0 мг/дм ³	51909,5 мг/дм ³
Бромиды	411,0 мг/дм ³	405,8 мг/дм ³

Наименование параметров	Количество параметров	
	Неочищенная вода	Очищенная вода
Йодиды	36,2 мг/дм ³	34,7 мг/дм ³
Нитриты	2,0 мг/дм ³	<0,5 мг/дм ³
Нитраты	0,10 мг/дм ³	0,02 мг/дм ³ ;
Сульфаты	410,0 мг/дм ³	235,5 мг/дм ³
Роданиды	<0,1 мг/дм ³	-
Калий	685,7 мг/дм ³	671,0 мг/дм ³
Натрий	21997,0 мг/дм ³	21805,0 мг/дм ³
Никель	4,10 мг/дм ³	0,097 мг/дм ³
Цинк	0,2 мг/дм ³	0,16 мг/дм ³
Кобальт	6,08 мг/дм ³	0,086 мг/дм ³
Цианид	<0,05 мг/дм ³	<0,05 мг/дм ³
Карбонат	<8,0 мг/дм ³	-
Гидрокарбонат	61,00 мг/дм ³	-
Марганец	0,08 мг/дм ³	0,07 мг/дм ³
Свинец	0,16 мг/дм ³	0,18 мг/дм ³
Медь	0,01 мг/дм ³	0,009 мг/дм ³
Хром	0,001 мг/дм ³	-

Из таблицы 1 видно, что жесткость воды в пробе, очищенной известковым методом, снижена. Наблюдается уменьшение количества ионов в результате очистки, которое препятствуют высвобождению йода.

Известкование основано на осаждении ненужных ионов, переводя их в малорастворимые соединения в виде шлама. Основное назначение известкования – удаление связанного или свободного углекислого газа из воды, снижение щелочности сухих остатков, одновременное его размягчение. При известковании подземной соленой воды (добавляется Ca(OH)₂) происходят следующие процессы:



После очистки воды известковым методом были взяты сухие остатки и получены их ИК-спектры.

Из рисунок 2 а) видно, что полосы поглощения средней интенсивности в областях 1635,64 и 1627,92 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям, связанными с ионами NO₂⁻ и NO₃⁻. Деформационные колебания, относящиеся к этим ионам и ионам CO₃⁻², проявлялись в области 1410 см⁻¹ со слабой интенсивностью. В области 1050 см⁻¹ в спектре появилась слабо-интенсивная полоса поглощения, относящаяся к вышеуказанным ионам. Полосы поглощения в промужутке областей 500-620 см⁻¹ соответствуют ионам SO₄⁻².

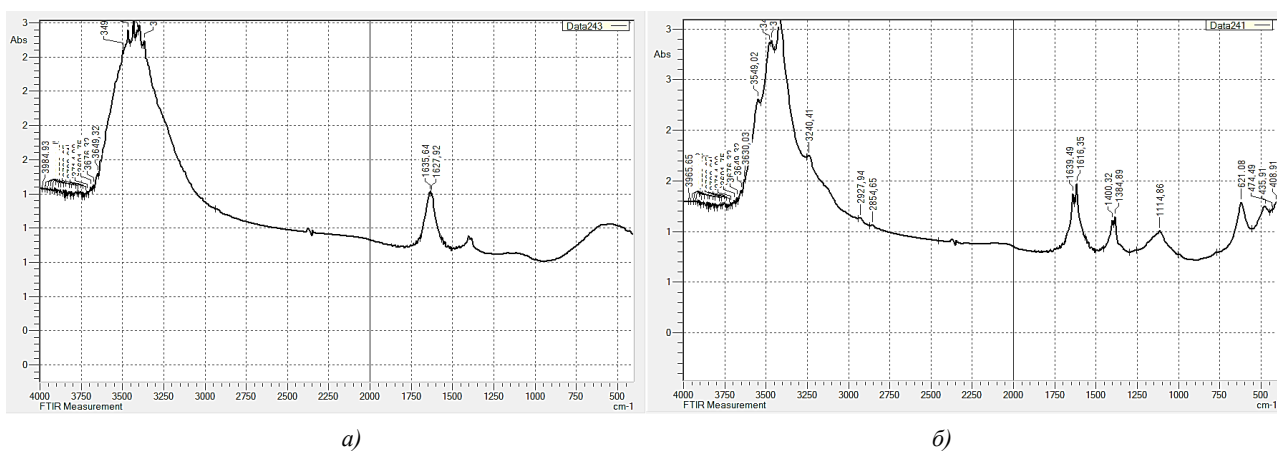


Рисунок 2. ИК-спектр сухих остатков неочищенной(а) и очищенной (б) подземной соленой воды “Умид”

Из рисунок 2 б) видно, что в спектре образца наблюдаются полосы поглощения в следующих областях: в областях 3549 см^{-1} , 3480 см^{-1} , 3450 см^{-1} , 3240 см^{-1} наблюдаются четко выраженные пиковые взаимосвязанные полосы поглощения, которые относятся к ионам NO_2^- , NO_3^- , а также к валентным колебаниям молекул H_2O . В спектре в областях $2927\text{--}2854\text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии поглощения, соответствующие ионам Cl^- (KCl , NaCl) и в области 2229 см^{-1} иону I^- (KI , NaI). С другой стороны, полосы колебания, соответствующие ионам SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- , проявляются в областях 1400 см^{-1} , 1384 см^{-1} , 1114 см^{-1} [5].

В процессе экстракции было протестировано несколько органических растворителей. Молекулярный йод, растворенный в органических растворителях, проявляет фиолетовый цвет. Его концентрацию определяли спектрофотометрическим методом с помощью градуировочного графика. Полученные результаты показаны на рисунке 3 в виде гистограммы.

Гистограммы показывают, что в органических растворителях, полученных в виде экстрагентов, бензол показал более высокие показатели в обоих окислительных состояниях. Таким образом, на основании анализа результатов было установлено, что бензол как экстрагент имеет хорошие показатели и его целесообразно использовать для дальнейших экспериментов.

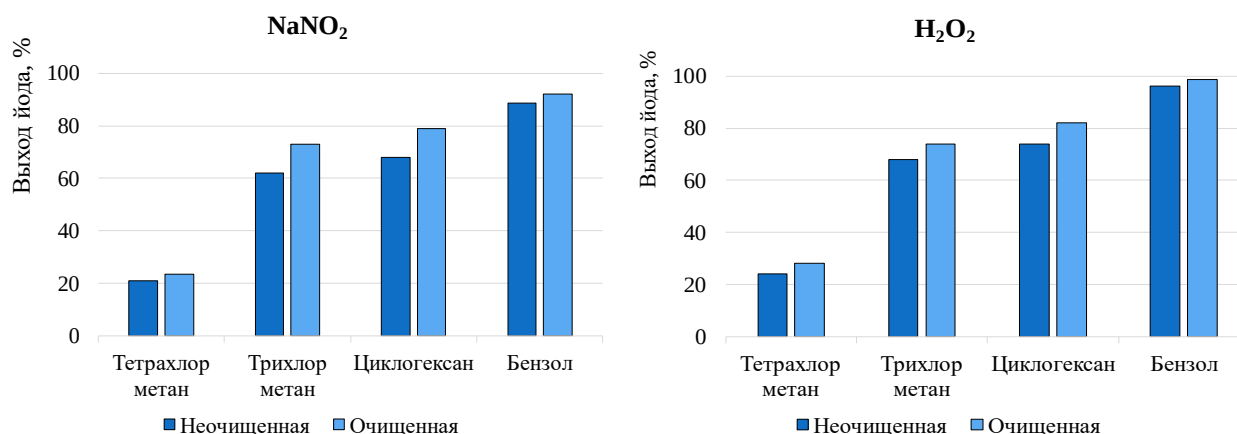


Рисунок 3. Гистограмма зависимости выхода йода от природы растворителя

Для подкисления пластовых вод “Умид” и окисления йода были выбраны окислители. На протяжении подкисления выделяется молекулярные йод и сравнивался с остальными окислителями.

Из результатов таблицы 2 видно, что при использовании бензола в качестве экстрагента, влияние

окислителей на высвобождение йода в молекулярном состоянии изменяется в следующем ряду:

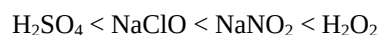


Таблица 2.

Влияние окислителей на экстракцию йода

Наименование окислителей	Выход йода, %	
	Неочищенная вода	Очищенная вода
Серная кислота	45,7	64,2
Гипохлорит натрия	69,4	78,1
Нитрит натрия	88,0	96,0
Перекись водорода	92,0	98,0

Следовательно, при изучении влияния окислителей было установлено, что на выход йода хорошо влияют нитрит натрия и перекись водорода.

Объём пластовых вод и бензола брались в разных соотношениях, эксперименты проводились

под воздействием 2 процентной перекиси водорода и нитрита натрия. Объемы окислителя и растворителя смешивали в разных соотношениях ($V_{\text{органической фазы}}/V_{\text{водной фазы}}$), и оптимальное значение оказалось равное 0,02.

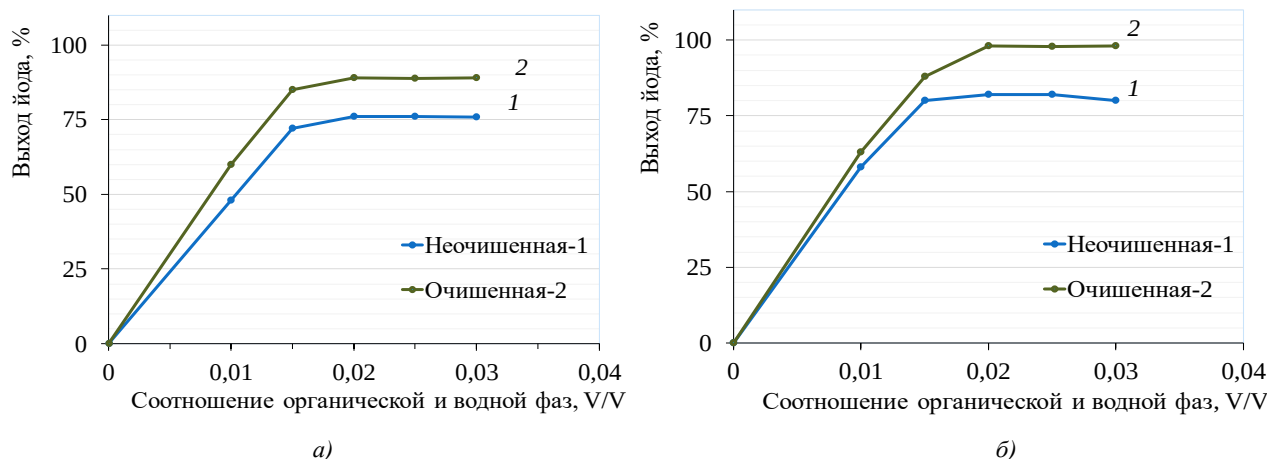


Рисунок 4. Зависимость выхода йода от соотношения органической и водной фаз а)- NaNO_2 , б)- H_2O_2 ,

При сравнении значений на рисунке 4 между собой, было выявлено, что выход йода увеличивается в зависимости от соотношения органической и водной фаз и достигает максимума в определенном соотношении, то есть в соотношении равной 0,02. В этом соотношении максимальное значение достигается как в неочищенных, так и в очищенных подземных образцах соленой воды, а также в условиях обоих окислителей: H_2O_2 - 82% (неочищенной) и 98% (очищенной); NaNO_2 - 76% (неочищенной) и 89% (очищенной);

Таким образом, было установлено на основе экспериментов, что все окислители дают хороший результат при оптимальной соотношении органической и водной фаз равное 0,02.

Из неочищенных и очищенных проб подземных солёных вод нефтяного месторождения “Умид” было взято по 300 мл, доведено до кислой среды и добавлено по 30 мл окислителей разной концентрации. Смесь перемешивали в течении 10 минут и в этом состоянии в качестве экстрагента добавляли 30 мл бензола. Полученные результаты показаны на рисунке 5.

Как видно из графика, высвобождение молекулярного йода зависит от концентрации окислителя, достигая максимального значения в 2%-м растворах.

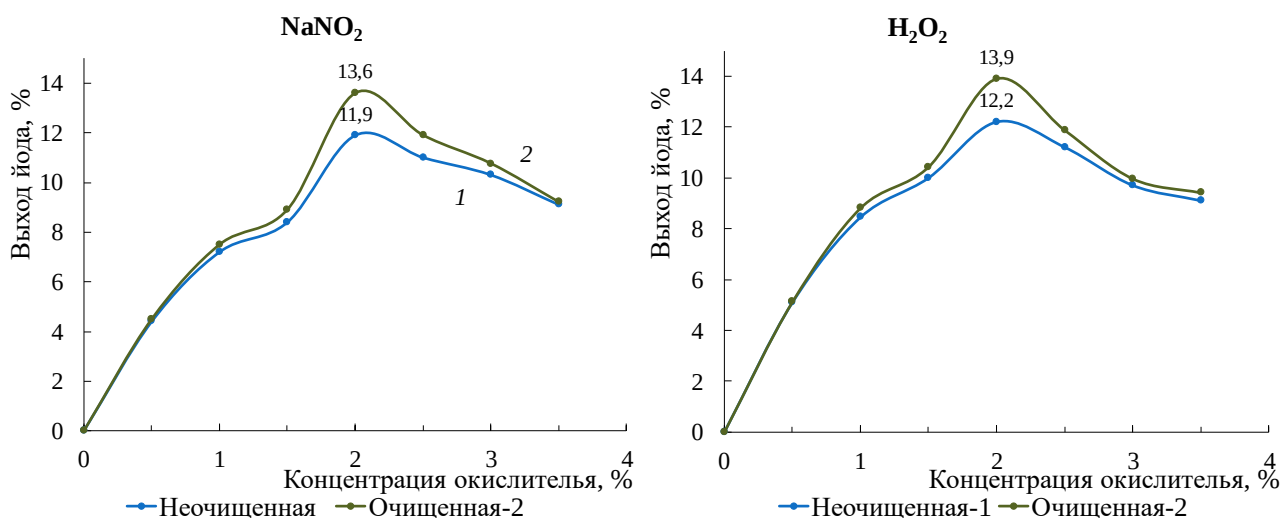


Рисунок 5. График зависимости выхода йода от концентрации окислителя

По мере увеличения концентрации окислителя максимум кривой уменьшается, то есть количество свободного йода уменьшается. Это связано с тем, что чрезмерное количество окислителя может окислять йод до ионов йодата:



Таким образом, выход продукта выделения йода проявляет хорошую эффективность при определенных концентрациях окислителей.

В результате изучения влияния соотношения окислителя и пластовой воды на процесс окисления йода было определено оптимальное относительное количество окислителей. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Зависимость выхода йода от соотношения объемов окислителя и пластовой воды

Соотношение объемов окислителя и пластовой воды, V/V	0,04	0,08	0,10	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,30
Выход йода, %	63	88	98	97,9	96	92	88,6	82	78

Из результатов таблицы 3 видно, что с увеличением количества соотношений веществ увеличивается выход йода вещества, а при соотношении 0,12 оно равно 97,9%. С увеличением количества окислителей

выделение йода уменьшается. Это связано с тем, что избыток окислителя может частично окислять йода до йодата, что приводит к снижению йода.

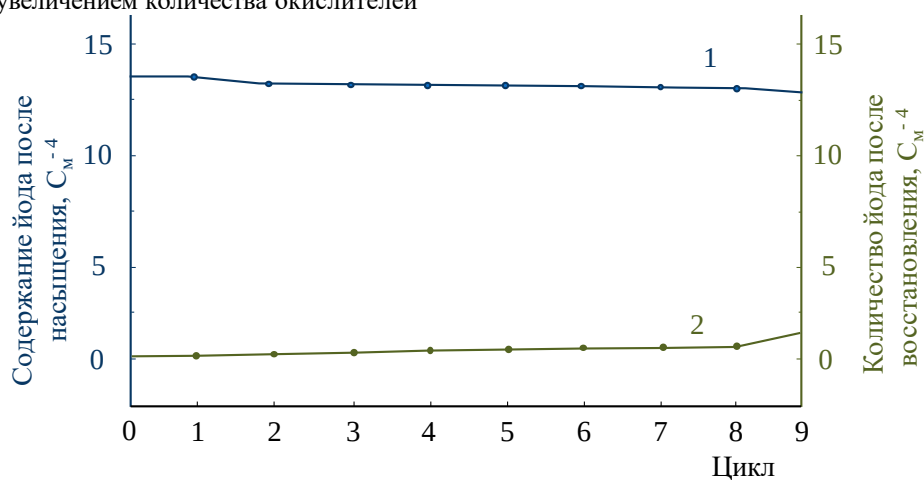


Рисунок 6. Зависимость цикла экстракции от концентрации выхода йода

В процессе обогащения йода при повторная цикле изучалась зависимость органического растворителя от концентрации выхода йода. Многократное повторение этого цикла занимает важное место в промышленности. Этот цикл включает в себя две экстракции: растворение молекулярного йода и процесс самовыделения с восстановителем. Этот цикл повторялся 8 раз для экстрагента бензола,

и во время этих циклов среднее содержание йода составляло $13,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (94%) (рисунок 6).

Переведя йод обратно в органическую фазу получили обогащенный раствор. Рафинат подвергали воздействию растворами сульфита натрия различной концентрации в объемном соотношении 1000/100 мл и получали результаты.

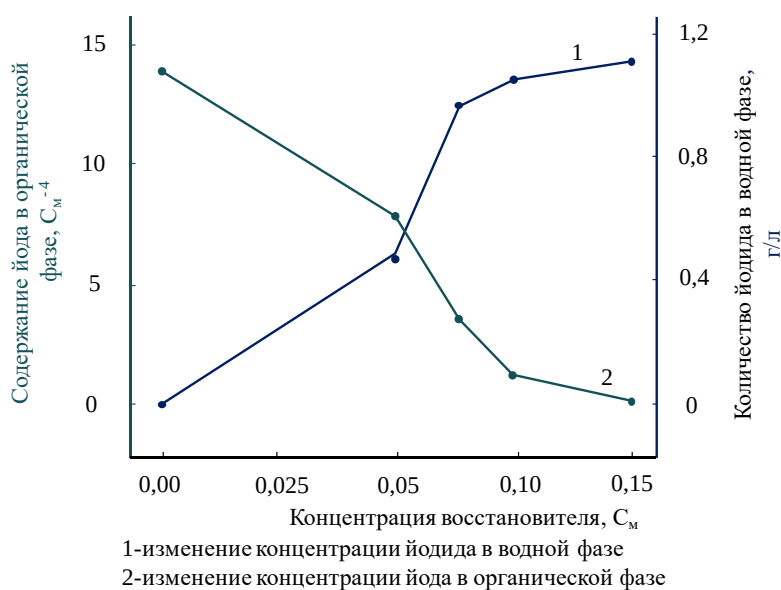
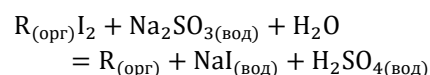


Рисунок 7. Изменение количества йода по отношению к количеству восстановителя

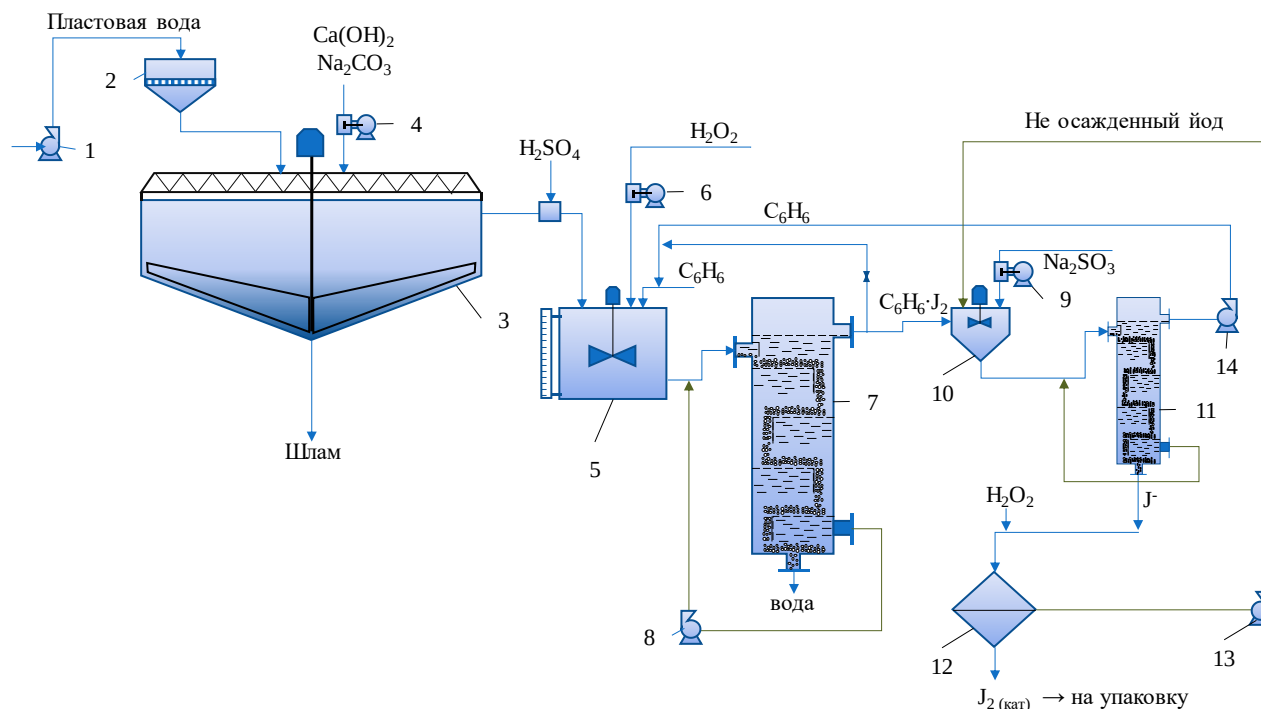
Концентрация йода в рафинате составляет $C_m = 13,9 \cdot 10^{-4}$. При этом концентрация йодида в обогащенном растворе составила 1,12 г/л, а содержание йодида в пластовой воде – 34,7 мг/л (табл.1). Так, на основании проведенных опытов концентрация йодида была повышена в 30 раз.

Как видно из рисунка 7, концентрация йода в водной фазе увеличивается с увеличением количества восстановителя. В органической фазе же, напротив, количество йода уменьшается с увеличением концентрации восстановителя, в результате чего органическая фаза обесцвечивается.

Механизм взаимодействия восстановителя с йодом в органической фазе следующий:



На основе полученных результатов опытов создана технология извлечения йода (рис.8).



1,8,13,14-насосы центробежного типа; 2-фильтр, 3-отстойник, 4,6,9-дозировочные насосы; 5-мерный смеситель, 10-мешалка, 7,11-экстракторы, 12-сепаратор

Рисунок 8. Технологическая схема извлечения йода из пластовой воды нефтяного месторождения «Умид»

По технологической схеме выполнялись следующие технологические последовательности. Пластовая вода подается через насос 1 в фильтр 2. В фильтре вода очищается от механической примеси. Затем его подают в отстойник 3 для размягчения. В процессе очистки на 1 литр пластовой воды расходуется 0,4 литра 8-процентного раствора гидроксида кальция и 0,04 литра 0,1-процентного раствора флокулянта. В качестве флокулянта используют раствор полиакрилоамида. Все эти три реагента подаются с помощью дозирующего насоса 4 в отстойник 3. Затем очищенную воду подкисляют, создавая переносят в кислую среду с пятипроцентной серной кислотой и подают в мерный смеситель 5. Очищенная пластовая вода, содержащая 35 мг/л ионов йодида в вместе с окислителем подаются через дозирующий насос 6. Органические и водные фазы измеряются в мерной емкости 5. Под действием перекиси водорода ионы йода окисляются с образованием молекулярного йод. За счет смешивания йод растворяясь в бензоле переходит из водной фазы в органическую. Смесь

подается из верхней части экстрактора 7-го и разделяется по плотности на водную и органическую фазы. Обработанная вода удаляется с нижней части экстрактора. Органическая фаза, с растворённым йодом подается в мешалку 10 с 0,15 молярным раствором восстановителя сульфита натрия в соотношении 10/1. Это соотношение же выполняется дозирующим насосом 9. Под действием восстановителя йод переходит в йодид и получается обогащенный йодом раствор. Затем смесь переносят в экстрактор 11, в котором отделяется водная фазы и подается в сепаратор 12. Бензол снова подается насосом 14 в смеситель 5. В сепаратор 12 в равных объемах подается 20-процентная перекись водорода с обогащенным раствором. Йод извлекается из нижней части устройства в твердом состоянии. Для восстановления неосажденного йода он подается в смеситель 10 насосом 13. Только когда содержание йодида в воде составляет 3 г/л, 20-процентная перекись водорода может осаждать йод.

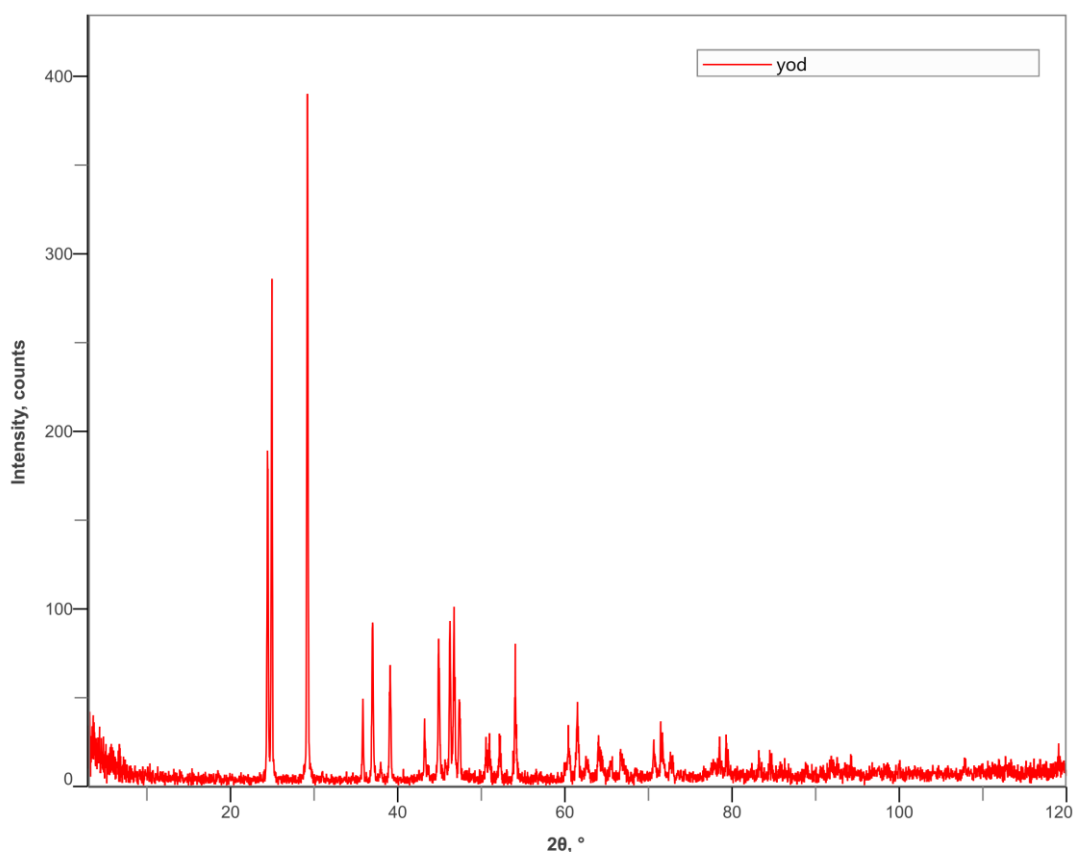


Рисунок 9. XDR спектры пики выделенного кристаллического йода

Рентгеновская дифрактометрия (XRD) была использована для описания кристаллической структуры полученных кристаллов, и было обнаружено, что дифракционные пики рентгеновских лучей идентичны дифракции аморфного порошка, что подтверждает наличие орторомбической симметрии (рис.9).

Вывод

Исследована изотерма выделения элемента йода из состава пластовых вод. При этом был разработан метод разделения на основе химического окисления

и экстракции растворителем. В процессе экстракции были исследованы оптимальные количества окислителей, экстрагентов и восстановителей. Соответственно, было установлено, что оптимальными параметрами являются то, что окислитель и вода находятся в объемном соотношении 0,12, что оптимальная концентрация окислителя равна 2%, что соотношение фаз орг/вода составляет 0,02, а 0,15 м раствора восстановителя находится в объеме, равном объему рафината. На основе результатов опытов была разработана технологическая схема.

Список литературы:

1. Умбаров И.А. “Ерости сувларида йоднинг мавжудлик шакллари ва микдори аниқлаш” Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий конференцияси Термиз 2022 й. 19-21 май 219-221б.
2. Электронный ресурс www.lex.uz
3. Карманов А.П., Полина И.Н. Технология очистки сточных вод Сыктывкар: СЛИ, 2015 г.
4. Kamal Benali, Rachid Benhida, Khaoula Khaless A novel and complete process for iodine extraction and recovery from industrial wet-process phosphoric acid based on chemical oxidation and solvent extraction Process Safety and Environmental Protection Volume 176, August 2023, Pages 332-345
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Из-во «Мир» Москва 1994 г. 412 с.