

На правах рукописи



**АКЧУРИН СЕРГЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**Влияние различных факторов на процесс извлечения бромид- и иодид-ионов  
из природных минеральных источников**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Муштакова Светлана Петровна**

Официальные оппоненты: **Решетов Вячеслав Александрович**  
доктор технических наук, профессор,  
Саратовский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, профессор  
кафедры физической химии  
**Коротков Сергей Геннадиевич**  
кандидат химических наук,  
ОАО «ВНИПИгаздобыча» (г. Саратов),  
заведующий лабораторией геохимических  
исследований

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии  
растворов им. Г.А. Крестова РАН**  
(г. Иваново)

Защита состоится 25 октября 2012 г. в 16 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.243.07, созданного на базе Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «    » сентября 2012

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент



Русанова Т.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Бром и иод, преимущественно в виде соединений, находят весьма разнообразное применение в различных областях промышленности. Несмотря на то, что по сравнению с основными продуктами химической отрасли их выпуск невелик (мировое производство брома равно, примерно, 570 000 т/год, а иода – 25 000 т/год), указанные галогены и их производные имеют особое значение для народного хозяйства и удовлетворения потребностей людей, во многих случаях являясь незаменимыми и дефицитными.

Длительный период промышленного производства указанных неметаллов привел к тому, что технологии, лежащие в основе получения брома и иода, уже мало трансформируются. Практически в мире проводится только адаптация отдельных новых технических решений к тому или иному виду сырья, а основные операции:

- подкисление больших количеств воды;
- окисление галогенид-ионов до молекулярного состояния;
- переработка бромных и иодных концентратов

не претерпевают каких-либо принципиальных изменений.

Между тем, по-прежнему, актуальными являются проблемы снижения себестоимости добываемой продукции, особенно иода, находящегося в сырьевых источниках в весьма малых концентрациях.

Выход из этой ситуации может быть достигнут путем разработки научных основ и технических решений, приводящих к возможности получения первичных концентратов брома и иода из минеральных источников с аномально высокими концентрациями галогенид-ионов в варианте применения мобильных передвижных комплексов, а не стационарных производств. Подобная модернизация, помимо всего прочего, позволит исключить из общетехнологического цикла операцию подкисления пластовых вод, что, кроме экономики, даст возможность ввести в оборот неиспользуемые сырьевые источники со значениями рН от 6,5 до 8,0.

Исходя из вышеизложенного, можно констатировать, что исследования, направленные на разработку научных основ и технических решений, позволяющих усовершенствовать процессы добычи брома и иода, являются важными и актуальными.

**Целью работы** являлась разработка процессов извлечения бромид- и иодид-ионов из вод различных минеральных источников, основанная на применении метода ионного обмена в сочетании с жидкостной экстракцией, с использованием в качестве экстрагентов галогенид-ионов жидких ионитов различного состава, растворенных в индивидуальных или смешанных органических растворителях и установление степени влияния различных факторов на их протекание.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- установление возможности применения жидких ионитов для процесса селективного извлечения бромид- и иодид-ионов из минерализованных водных систем, имеющих нейтральную или слабощелочную реакцию среды;
- определение влияния состава жидкого ионита на процессы экстракции галогенид-ионов;

- определение степени воздействия природы и свойств растворителя на экстракцию бромид- и иодид-ионов;
- выяснение влияния общей минерализации, pH и температуры рассола на эффективность извлечения галогенид-ионов;
- разработку условий окисления экстрагированных галогенид-ионов до молекулярных галогенов, позволяющих, одновременно, регенерировать ионит для проведения повторных процессов;
- разработку условий выведения молекулярных брома и иода из состава системы: ионит – органический растворитель – галоген.

**Научная новизна.** В работе разработаны процессы извлечения бромид- и иодид-ионов из вод различных минеральных источников, в основе которых лежит применение метода ионного обмена в сочетании с жидкостной экстракцией, где в качестве экстрагентов бромид- и иодид-ионов используются жидкие иониты различного состава, растворенные в индивидуальных или смешанных органических растворителях.

Определены основные факторы, оказывающие влияние на эффективность проводимых процессов.

Выбор экстракционных сред (анионообменного агента и органического растворителя) оптимизирован путем расчета и анализа различных энергетических и сольватационных характеристик, величин внутри и межмолекулярной ассоциации молекул анионообменника в водной и органической фазах.

**Практическая значимость.** Разработанная концепция дает возможность исключения операции подкисления и окисления всей массы природных рассолов из технологического цикла, введения в оборот неиспользуемых сырьевых источников, в том числе с аномально высокими концентрациями иодид-ионов, ухода от операции очистки вод от нефтяных кислот, выделяемых при подкислении рассолов. Это обстоятельство позволяет модернизировать существующие технологические процессы извлечения галогенид-ионов на стационарных заводах по получению брома и иода и реализовать получение концентратов указанных галогенов на основе передвижных мобильных комплексов, размещаемых непосредственно на местах добычи гидроминерального сырья.

**На защиту автор выносит:**

- результаты по установлению возможности применения жидких ионитов для селективного извлечения бромид- и иодид-ионов из минеральных источников сырья;
- результаты определения степени влияния различных факторов на эффективность извлечения галогенид-ионов;
- условия регенерации жидкого ионита для проведения повторных процессов;
- схему процесса извлечения указанных галогенид-ионов из вод различных минеральных источников.

**Личный вклад автора.** Автором проведен обзор научной литературы по теме диссертационной работе, выполнена экспериментальная часть данной работы и обработка первичных данных. Постановка целей и задач исследований, выбор оптимальных условий проведения экспериментов и обсуждение полученных результатов выполнены под руководством С.П. Муштаковой и А.Г. Демахина.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлены на: IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), VII, VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2010, 2011), 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2011), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 7 статей (в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК), 4 тезисов докладов в сборниках международных и российских научных конференций. Подана заявка на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста, включая список принятых сокращений, введение, 5 глав, заключение, выводы, список используемой литературы из 141 наименований. В работе содержится 28 таблиц и 20 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту, апробация основных результатов работы, описана структура диссертации.

**В первой главе** «Обзор литературы» приведены краткие сведения о применении брома и иода в различных отраслях промышленности, их мировом производстве и источниках нахождения указанных галогенов в природе. Кроме того, обобщены литературные сведения о существующих на сегодняшний день промышленных способах извлечения брома и иода из вод различных минеральных источников, а также представлена информация по другим подходам, разрабатываемым для замены или модернизации отдельных технических решений в этой области.

**Во второй главе** «Исходные вещества, методы и методики исследований» приведена характеристика состава и свойств применяемых в работе веществ, а также методов и методик контроля над протекающими химическими реакциями.

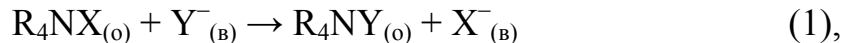
**В третьей главе** «Теоретические положения, лежащие в основе процессов извлечения бромид- и иодид-ионов из водных минеральных источников» представлены теоретические предпосылки, положенные в основу разработанного подхода к извлечению иодид- и бромид-ионов из вод различных минеральных источников (в том числе из вод, сопутствующих процессам добычи нефти и газа).

Показано, что разработка нового подхода к извлечению указанных ценных компонентов из вод различных минеральных источников требует решения ряда задач, связанных с обеспечением высокой скорости проводимых процессов, строгой селективности по отношению к извлекаемому компоненту и, наконец, достаточно высокой экономичности.

Разработан путь решения поставленных задач посредством использования в процессах извлечения галогенид-ионов реакций ионного обмена, в сочетании с жидкостной экстракцией, на основе применения жидких ионитов. В качестве жидких ионитов используются четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) различного состава, растворенные в индивидуальных или смешанных органических растворителях.

Аргументирован выбор ЧАС в качестве анионообменных агентов для проведения процесса извлечения галогенид-ионов, основанный на способности указанных соединений к ионному обмену, за счет дифильности их свойств, обуславливающих размещение гидрофобного катиона в объеме несмешивающейся с водой органической фазы, а аниона на границе раздела фаз «органический растворитель – вода».

Показана селективность применяемых ионитов по отношению к каждому из извлекаемых компонентов и объяснены причины данного явления, обуславливаемые уменьшением экстрагируемости галогенид-ионов из водных растворов в ряду:  $\Gamma^{-} \gg \text{Br}^{-} > \text{Cl}^{-}$ , что дает возможность проведения обменных реакций по схеме:



используя для первичного извлечения из водного раствора иодид-ионов ЧАС с бромид-ионом, а для последующего извлечения бромид-ионов – хлоридные соединения тетраалкил(арил)аммония.

Рассмотрены основные факторы, способные оказывать влияние на протекание процесса извлечения галогенид-ионов из водных растворов.

**В четвертой главе «Разработка процессов извлечения иодид-ионов из водных минеральных источников»** представлены результаты по разработке последовательных стадий получения твердого концентрата иода из вод различных минеральных источников, а также по установлению степени влияния различных факторов на проводимые процессы.

Первая стадия заключается в извлечении иодид-ионов из водной фазы модельного раствора. Для этих целей в делительную воронку вносили фиксированные объемы водного раствора иодид-ионов, концентрацией 20 – 100 мг/л. Затем в каждую из них добавляли раствор ЧАС в соответствующем органическом растворителе или смеси растворителей, причем количество ЧАС брали на 10% больше необходимого для эквивалентного обмена анионов. Далее полученные системы интенсивно перемешивали и выдерживали до установления границы расслоения фаз. Затем проводили анализ водной фазы на содержание иодид-ионов методом иодометрического титрования.

Главным фактором, влияющим на процесс экстракции, является растворимость экстрагента и экстрагируемого соединения в органической фазе, связанная со степенью их межмолекулярной ассоциации. На степень ассоциации ЧАС большое влияние оказывает состав его катиона, а также природа аниона. В табл. 1 приведены результаты исследований по изучению влияния природы катионов ряда ЧАС, растворенных в различных растворителях на величину степени извлечения иодид-ионов.

Влияние природы катиона ЧАС на степень извлечения иодид-ионов

ЧАС	Степень извлечения иодид-ионов, $\alpha$ (%)		
	Дихлорметан	Хлороформ	о-Ксилол
Тетраэтил-аммоний хлорид (ТЭАХ)	2,9±0,8	6,9±0,9	6,9±0,8
Трибутилбензил-аммоний хлорид (ТББАХ)	24±1	28±2	2,7±0,7
Бензилдиметилдодецил-аммоний хлорид (БДМДАХ)	75±1	87±2	15±1
Бензилдиметилтетрадецил-аммоний хлорид (БДМТАХ)	83±2	87±1	68±1
Диметилдистеарил-аммоний хлорид (ДМДСАХ)	87±1	87±1	72±1
Тетрапентил-аммоний бромид (ТПАБ)	78±1	72±1	6,9±0,8
Тетраоктил-аммоний бромид (ТОАБ)	86±1	89±1	98±1
Тетрадодецил-аммоний бромид (ТДАБ)	87±1	87±1	98±1

При анализе полученных данных выявлено, что ЧАС, в состав которых входят катионы малого радиуса, извлекают иодид-ионы на уровне, не превышающем 30 %. Данное обстоятельство обусловлено высокой степенью ассоциации указанных соединений за счет усиления диполь-дипольных взаимодействий между молекулами в растворе, вследствие снижения пространственных затруднений. В то же время, увеличение длины углеводородной цепи заместителя в катионе ЧАС приводит к уменьшению степени межмолекулярной ассоциации, за счет тех же стерических факторов.

Немаловажным обстоятельством, определяющим экстракционную способность анионообменного агента, является его гидратация в органической фазе, вследствие распределения в нее некоторого количества воды. Для выяснения этого рассчитаны значения энергий гидратации, используемых в работе ЧАС квантово-химическими полуэмпирическими методами AM1 и PM3, с помощью программного комплекса Hyperchem Professional v. 8.0 (табл. 2). Полученные результаты показали удовлетворительную корреляцию используемых квантово-химических методов между собой со значениями степени извлечения иодид-ионов, представленными в табл. 1.

Результаты исследований в полной мере подтвердили факт снижения экстракционных свойств ЧАС при увеличении значений энергии гидратации. Указанная закономерность обусловлена частичным распределением анионообменного агента в водную фазу. Аналогичным образом было определено влияние природы аниона ЧАС на его гидратацию. Полученные результаты полностью согласуются с выводами многих авторов о порядке экстрагируемости анионов из водных растворов.

Таблица 2

Влияние природы катиона на энергию гидратации некоторых ЧАС

ЧАС	$\Delta E_{\text{гидр}}$ , кДж/моль	
	Метод расчета	
	АМ1	РМ3
ТЭАХ	-39	-52
ТББАХ	-38	-35
БДМДАХ	-36	-31
БДМТАХ	-26	-28
ДМДСАХ	-23	-38
ТПАБ	-20	-31
ТОАБ	-19	-22
ТДАБ	-15	-21

В работе показано, что помимо природы ЧАС, на его экстракционные свойства оказывает существенное влияние сольватационная способность применяемого органического растворителя по отношению к экстрагенту и экстрагируемому веществу, определяемая всей совокупностью специфических и неспецифических взаимодействий в растворе. В табл. 3. приведены значения степени извлечения иодид-ионов при их экстракции с использованием различных органических растворителей.

Таблица 3

Влияние природы растворителя на степень извлечения иодид-ионов

ЧАС \ Растворитель	Степень извлечения иодид-ионов, $\alpha$ (%)				
	БДМДАХ	БДМТАХ	ТПАБ	ТОАБ	ТДАБ
1,2-Дихлорэтан	74±1	82±1	78±1	84±1	84±1
Дихлорметан	75±1	83±2	79±1	86±1	87±1
Хлороформ	87±2	87±1	72±1	89±1	87±1
о-Ксилол	15±1	68±1	6,9±0,8	98±1	98±1
Толуол	15±1	66±1	4,8±0,7	97±1	97±1
Октан	2,7±0,8	49±1	2,7±1,0	7±1	7±1
Керосин	2,7±0,9	49±1	2,7±0,8	7±1	6,9±1,0
Трибутилфосфат	29±1	77±1	8,4±1,1	79±1	79±1
Тетрахлорметан	9,1±0,9	74±1	7±1	85±1	85±1

С целью нахождения определенных корреляционных зависимостей между степенью извлечения иодид-ионов и свойствами растворителей был проведен анализ полученных экспериментальных данных. Для этого построены зависимости степени извлечения иодид-ионов от некоторых параметров используемых растворителей, с помощью программного комплекса Statgraphics Centurion XV (рис. 1).



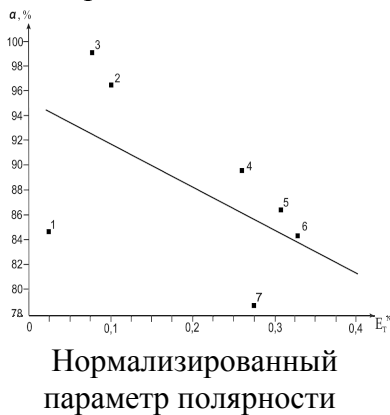
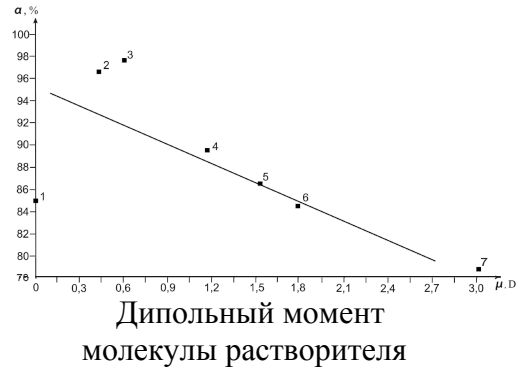
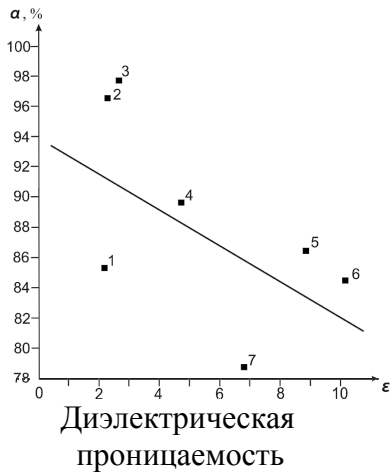


Рис. 1. Влияние свойств растворителя на степень извлечения иодид-ионов.

Соль-экстрагент: ТОАБ. Растворители: 1 – тетрахлорметан; 2 – толуол; 3 – о-ксилол; 4 – хлороформ; 5 – дихлорметан; 6 – 1,2-дихлорэтан; 7 – трибутилфосфат.

Проведенный анализ позволяет констатировать отсутствие четкой корреляции между показателем экстракции и приведенными параметрами растворителей. Это может быть обусловлено тем, что указанные свойства растворителей отвечают, главным образом, за неспецифические взаимодействия в растворе и нивелируются при наличии в системах дополнительных взаимодействий (водородных или донорно-акцепторных связей растворителя с растворенным веществом).

И именно существование таких дополнительных взаимодействий приводит к повышению степени извлечения иодид-ионов, что наблюдается в системах с участием хлороформа или ароматических углеводородов.

Описанный факт позволил применить в качестве органической фазы смешанные системы на основе керосина, где в качестве соразтворителей выступают вещества, повышающие растворимость ЧАС в этих средах, что тем самым способствует интенсификации экстракционного процесса. Реализация трактуемого подхода проводилась на ряде систем (рис. 2).

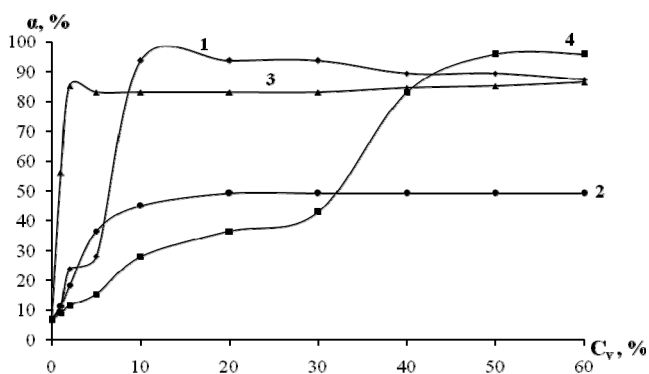


Рис. 2. Влияние соразтворителя на степень извлечения иодид-ионов, при использовании в качестве экстрагента ТОАБ в различных системах: керосин-ТБФ (1); керосин-метанол (2); керосин-хлороформ (3); керосин-о-ксилол (4).  $C_v$ , % – содержание соразтворителя в органической фазе в об. %

Полученные результаты представляют большую ценность для практического применения предлагаемого подхода, т.к. внесение в систему даже небольших количеств соразтворителя (2% хлороформа или 10% трибутилфосфата) позволяет увеличить степень извлечения иодид-ионов с 7% до 80-90%.

С целью подтверждения предположений о влиянии именно дополнительных взаимодействий на эффективность экстракции были измерены инфракрасные спектры поглощения растворов используемого ЧАС в тетрахлорметане в присутствии метилового спирта (рис. 3). Из рисунка хорошо видно, что при введении в систему « $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$ » применяемого нами экстрагента (ЧАС) в спектре поглощения появляется более интенсивная низкочастотная полоса поглощения ( $3334 \text{ см}^{-1}$ ), которая может быть отнесена к колебаниям ОН-группы в молекуле спирта, связанной водородной связью с анионом ЧАС. Вместе с этим, происходит уменьшение интенсивности полосы при  $3640 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей несвязанным ОН-группам молекул спирта.

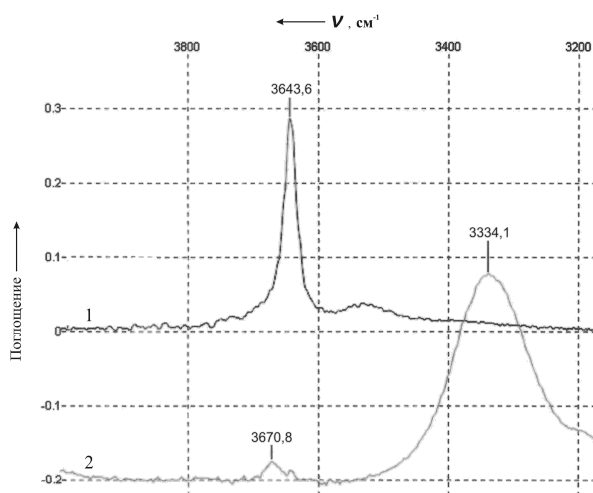


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения в системах:

1- 0,025 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$ ,  $l = 1,04$  мм;  
2 – 0,2 М ТОАБ + 0,025 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$ ,  $l = 1,04$  мм.

Таким образом, проведенный эксперимент позволил зафиксировать факт установления взаимодействия между анионом соли и ОН-группой метанола.

Поскольку многие галогенсодержащие источники содержат в своем составе помимо иодид-ионов также бромид- и хлорид-ионы были проведены исследования по изучению влияния минерализации раствора на степень извлечения иодид-ионов (рис. 4).

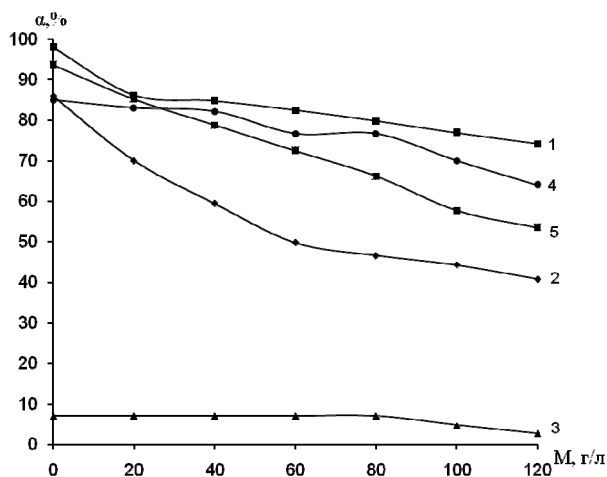


Рис. 4. Влияние общей минерализации раствора на степень извлечения иодид-ионов, при использовании в качестве экстрагента ТОАБ в различных растворителях: о-ксилол (1); дихлорметан (2); керосин (3); керосин-хлороформ (5%) (4); керосин-ТБФ (15%) (5).

Как видно из рис. 4, в водно-солевых растворах, приближенных по составу к природным источникам, степень извлечения иода, как и следовало ожидать, уменьшается. Однако, также хорошо видно, что использование в качестве растворителя о-ксилола (кривая 1) или смешанных систем на основе керосина (кривые 4,5) дает возможность достаточно полно извлекать иодид-ионы даже из сильно минерализованных сред. С учетом того, что минерализация некоторых ценных галогенсодержащих источников (апт-альб-сеноманских вод) не превышает 20 г/л, использование бинарных систем на основе керосина приобретает вполне четкую экономическую целесообразность.

Установлено влияния рН и температуры водного раствора на экстракционные и обменные процессы в исследуемых системах. Результаты проведенных исследований, в виде графических зависимостей степени извлечения иодид-ионов от величин рН и температуры водного раствора, приведены на рис. 5 и рис. 6. Показано, что изменение температуры и рН водного раствора иодид-ионов в достаточно широких пределах не оказывает сильного влияния на величину степени экстракции извлекаемого компонента.

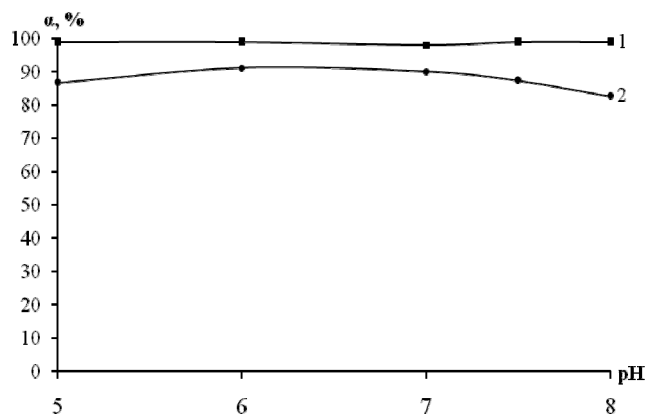


Рис. 5. Влияние рН водного раствора на степень извлечения иодид-ионов. Экстрагент: ТОАБ в различных растворителях: о-ксилол (1); дихлорметан (2).

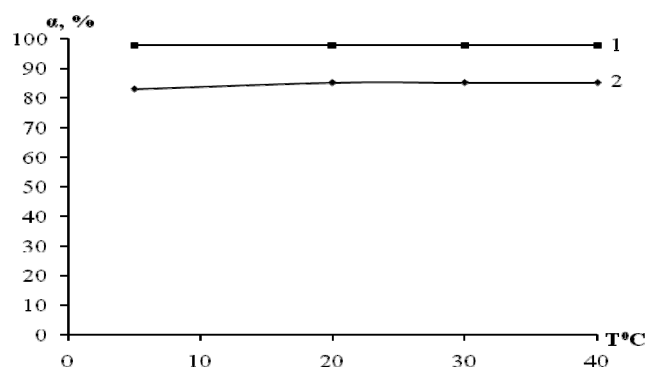


Рис. 6. Влияние температуры раствора на степень извлечения иодид-ионов. Экстрагент – ТОАБ; растворитель – о-ксилол  
1 – концентрация солевого фона 0, г/л;  
2 – концентрация солевого фона 20 г/л.

С целью подбора оптимальных условий проводимых процессов, а также дальнейшего расчета экономических параметров, нами исследовалось влияние соотношения водной и органической фаз на степень экстракции иодид-ионов. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Установлено, что изменение соотношений объемов фаз практически не оказывает влияния на степень экстракции. Фактически, минимальное количество органической фазы можно брать таким, чтобы оно обеспечивало присутствие ЧАС в растворенном состоянии.

Влияние соотношения объемов фаз на степень извлечения иодид-ионов

ЧАС	ВФ:ОФ	о-ксилол	керосин-хлороформ (10%)	керосин-ТБФ (10%)
		Степень извлечения иодид-ионов, $\alpha$ (%)		
ТДАБ	40 : 1	98±1	88±2	86±1
	20 : 1	99±1	86±1	88±1
	10 : 1	98±1	83±2	94±1
	5 : 1	98±1	88±2	94±1
	2 : 1	94±2	84±1	94±1
	1,5 : 1	98±1	84±1	92±2
	1 : 1	96±2	83±2	94±1

После проведения процесса извлечения, экстрагированные иодид-ионы далее подвергаются окислению до иода бромом, растворенным в соответствующей органической фазе. Целесообразность применения брома в качестве окислителя обусловливается тем, что, помимо получения молекулярного иода по реакции:



одновременно реализуется процесс регенерации исходной соли-экстрагента – ЧАС переходит из иодидной формы в бромидную, что позволяет сформировать процесс по принципу замкнутого цикла, в котором повторно используются соль-экстрагент и органический растворитель. Контроль за проведением реакции окисления и предшествующих ей обменных процессов проводился спектроскопическим методом на регистрирующем спектрофотометре SHIMADZU UV-1800. На рис. 7 приведены спектры поглощения органических систем описанных ранее стадий извлечения иодид-ионов из водного раствора и последующего окисления образующейся иодидной соли раствором брома в том же органическом растворителе.

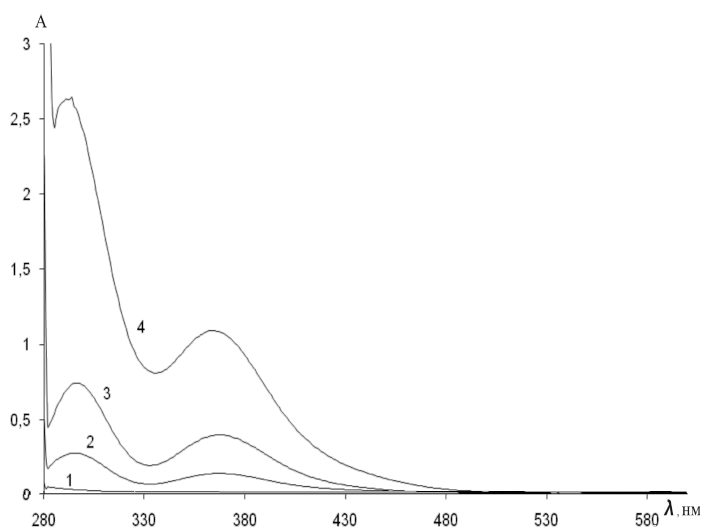


Рис. 7. Спектры поглощения систем:

- 1 – исходная экстракционная система: толуол – тетраоктиламмоний бромид;
- 2 – система после извлечения иодид-ионов: толуол – тетраоктиламмоний иодид;
- 3 – органическая фаза после добавления брома: толуол – тетраоктиламмоний иодид –  $Br_2$ ;
- 4 – толуол – тетраоктиламмоний иодид –  $Br_2$  –  $I_2$ .

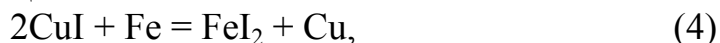
Спектральные исследования подтвердили факт протекания в системе обменных процессов между бромид- и иодид-ионами (кривые 1 и 2). Осуществление окислительного процесса подтверждается появлением в спектре поглощения системы «толуол – тетраоктиламмоний иодид», обработанной раствором брома, двух максимумов при 290 и 360-370 нм (кривая 3), интенсивность которых увеличивается при добавлении в систему дополнительных количеств иода (кривая 4). Основываясь на данных литературы, была установлена принадлежность первого максимума к комплексу с переносом заряда «иод-толуол», а второго – к полииодид-иону (он образуется вследствие взаимодействия молекулярного иода с неокисленными иодид-ионами ЧАС).

Далее проводится операция по извлечению молекулярного иода из органической фазы. Связывание иода может быть проведено различными веществами: ионообменными смолами, активированным углем и медным порошком.

Установлено, что самым простым и перспективным способом связывания и удаления иода из органической фазы является извлечение его с помощью медного порошка. Этот способ основан на образовании на поверхности металла, при его взаимодействии с молекулярным иодом, нерастворимого соединения  $\text{CuI}$  по реакции:



Образующееся нерастворимое вещество, отделенное от органической фазы, представляет собой твердый концентрат иода, который может быть переработан до конечного продукта, как на стационарных заводах, так и в рамках специально создаваемых производственных участков по переработке концентрата. Переработка осуществляется в несколько стадий. Сначала иод из иодида меди (I) переводят в растворимую соль под действием восстановителя, например, металлического железа или цинка, по реакции:



а далее иодид-ион из соли окисляется с помощью любого, применяемого для этой цели окислителя ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaClO}$  и другие).

Проведение указанных реакций, помимо перевода иода в растворимую форму, позволяет восстановить медный порошок для повторного использования в цикле извлечения иода. Метод прост, достаточно экспрессен и дает результаты сопоставимые с применением ионообменных смол.

**В пятой главе** «Разработка процессов извлечения бромид-ионов из водных минеральных источников» представлены результаты по разработке научных основ и технических решений, позволяющих применить указанный подход по получению твердого концентрата иода для получения аналогичного бромного продукта.

Достижение поставленной цели оказывается возможным путем решения проблемы селективности метода к извлекаемому аниону в условиях использования многокомпонентных систем, какими являются природные галогенсодержащие рассолы. В работе предложено решение этой проблемы, во-первых, последовательным извлечением из галогенсодержащего рассола сначала иодид- и только потом бромид-ионов, а, во-вторых, применением в качестве ионита – ЧАС с анионом в форме хлорида.

Помимо селективности, немаловажным требованием, предъявляемым к применяемым ионитам, является их эффективность с точки зрения проводимых экстракционных процессов. Ранее установлено, что на эффективность экстракции с участием ЧАС влияет, главным образом, состав его катиона. Еще на стадии извлечения иода было показано, что высокие значения показателя экстракции достигаются при использовании ЧАС с достаточно объемными катионами, такими как тетраоктиламмоний или тетрадодециламмоний, что связано с более высокой растворимостью этих соединений в органическом растворителе, по сравнению с ЧАС, в состав которых входят катионы небольшого радиуса. Указанный факт подтвердился и при исследовании влияния природы четвертичного аммониевого катиона на степень извлечения бромид-ионов из водного раствора (табл. 5).

Таблица 5

Влияние природы катиона ЧАС на степень извлечения бромид-ионов

ЧАС \ Растворитель	Степень извлечения бромид-ионов, $\alpha$ (%)				
	ТЭАХ	ТББАХ	БДМДАХ	БДМТАХ	ТОАХ
ТБФ	6,1±1,0	17±1	59±1	71±2	76±1
Тетрахлорметан	4,8±0,8	7,4±0,7	9,8±0,9	25±1	77±1
Октан	4,2±1,0	6,8±1,1	10±1	11±1	81±2
Керосин	4,0±0,6	7,3±0,6	9,9±0,9	11±1	81±2
Хлороформ	8,4±0,6	9,2±0,7	81±2	82±2	83±1
Толуол	3,9±0,7	4,3±0,5	25±1	32±1	87±1
о-Ксилол	4,1±0,6	4,5±0,6	26±1	34±1	89±1

Полученные экспериментальные данные, помимо влияния ЧАС, объективно указывают на факт воздействия природы используемого растворителя на процесс извлечения бромид-ионов. Выводы относительно степени этого воздействия аналогичны выводам для процессов извлечения иодид-ионов. Возникшие противоречия экспериментальных данных, полученных при использовании в качестве органической фазы октана и керосина и аналогичных данных, полученных при изучении процессов извлечения иода, пока труднообъяснимы. Однако можно предположить, что повышенные значения степени извлечения бромид-ионов с участием указанных растворителей связаны не только с природой последних, но и с энергетическими характеристиками самого анионообменного процесса. Между тем, выясненные обстоятельства могут положительно сказаться на практическом применении предлагаемого подхода, т.к. керосин является достаточно дешевым и широко применяющимся в промышленности растворителем.

С целью улучшения полученных результатов сделана попытка перейти от индивидуальных растворителей и, в частности, керосина, к бинарным системам, на основе тех соразтворителей, которые могут повысить эффективность экстракции за счет повышения растворимости ЧАС в используемых средах (рис. 8).

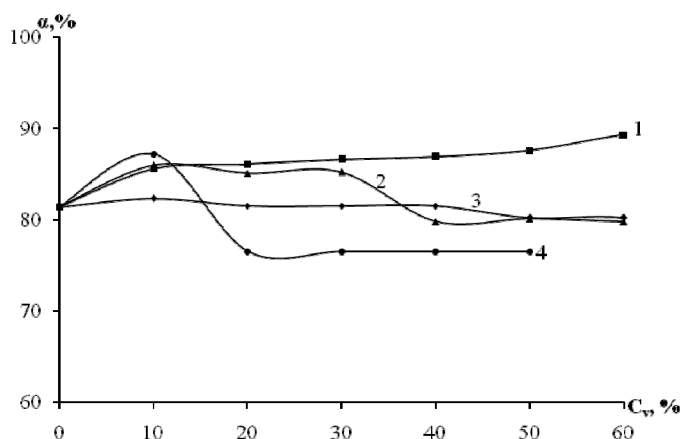


Рис. 8. Влияние соразтворителя на степень извлечения бромид-ионов, при использовании в качестве соли-экстрагента ТОАХ в системах: керосин-о-ксилол (1), керосин-хлороформ (2); керосин-ТБФ(3); керосин-метанол (4).

Однако, как видно из рис. 8 введение соразтворителя в систему с керосином не приводит к существенному увеличению степени извлечения бромид-ионов. Так, наилучший результат был получен при введении в систему с керосином 10% метанола, при этом степень экстракции возросла с 81,4 до 87,2%. Это еще раз подчеркивает, что системы с керосином остаются крайне привлекательными для практического применения.

Представленные выше результаты исследований получены на модельных водных системах, содержащих только бромид-ионы. Однако многие бромсодержащие источники, помимо, бромид-ионов, содержат значительные количества хлоридов, которые могут оказывать депрессирующее влияние на проводимый обменный процесс, что связано с преимущественным смещением равновесия обменной реакции влево:



Проведенные эксперименты на водно-солевых системах, схожих по своему составу с природными источниками гидроминерального сырья показали, что увеличение общей минерализации используемого водного раствора даже до 5 г/л приводит к существенному снижению степени экстракции бромид-ионов (рис. 9).

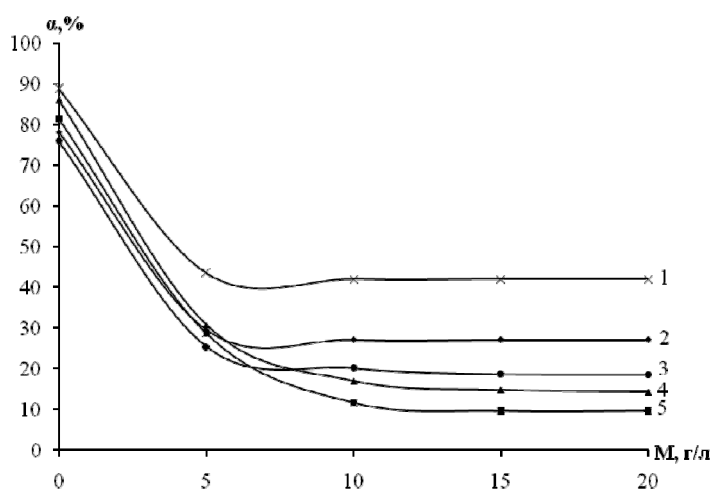


Рис. 9. Влияние общей минерализации раствора на степень извлечения бромид-ионов, при использовании в качестве экстрагента ТОАХ в различных растворителях: о-ксилол (1); ТБФ-хлороформ (2); ТБФ (3); керосин-хлороформ (5%) (4); керосин (5).

Выявленный факт подтверждает известные сведения о значительном влиянии даже относительно небольших концентраций хлорид-ионов на проводимый процесс, следствием чего, к сожалению, является ограниченность применения пред-

лагаемого подхода к извлечению брома для промышленного применения. Однако следует отметить, что поскольку концентрации бромид-ионов в сырьевых источниках намного превышают концентрации иодидов и, следовательно, себестоимость 1 кг бромного продукта намного ниже иодного, то проблема замены существующих технологий добычи брома на сегодняшний день не стоит так остро, как проблема с иодными технологиями.

Установлено влияния кислотности водного раствора на экстракционные и обменные процессы в исследуемых системах. Результаты проведенных исследований, в виде графической зависимости степени извлечения бромид-ионов от величины рН водного раствора, приведены на рис. 10.

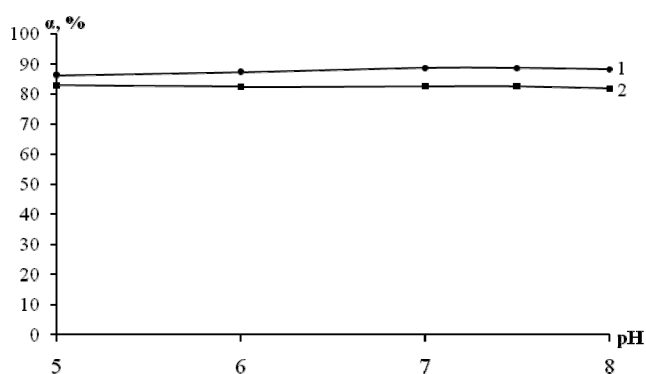


Рис. 10. Влияние рН водного раствора на степень извлечения бромид-ионов.

Экстрагент: ТОАХ в различных растворителях: о-ксилол (1); хлороформ (2).

Результаты экспериментов показали отсутствие существенного влияния кислотности модельного раствора на указанный показатель экстракции.

Для более полной экономической оценки проведения жидкофазной экстракции важным моментом является выяснение влияния соотношения водной и органической фаз на показатели экстракции (табл. 6).

Таблица 6

Влияние соотношения объемов фаз на степень извлечения бромид-ионов

ЧАС	ВФ:ОФ	о-ксилол	керосин-хлороформ (5%)	керосин-ТБФ (5%)
		Степень извлечения бромид-ионов, α (%)		
ТОАХ	40 : 1	88±1	86±1	80±1
	20 : 1	88±1	85±1	82±1
	10 : 1	89±2	86±1	82±1
	5 : 1	87±1	86±1	82±1
	2 : 1	87±1	86±1	82±1
	1,5 : 1	88±2	86±1	82±1
	1 : 1	88±2	86±1	82±1

Из данных таблицы можно наблюдать, что полнота извлечения бромид-ионов сохраняется при изменении соотношения водной и органической фаз в широких пределах от 1:1 до 40:1. Выявленное обстоятельство позволяет говорить о высокой экономичности предлагаемого способа извлечения, что особенно актуально при его осуществлении в варианте передвижного мобильного комплекса.

Наряду с извлечением бромид-ионов показана возможность последующего получения конечного продукта, путем окисления экстрагированных бромид-



ионов до молекулярного состояния хлорной водой и связывания выделенного брома свежеприготовленным медным порошком в труднорастворимое соединение  $\text{CuBr}$ . Полученное соединение представляет собой твердый концентрат брома, который может быть направлен на дальнейшую переработку для получения целевых продуктов известными способами. Целесообразность применения в качестве окислителя хлорной воды, обусловлена тем, что, наряду с получением элементарного брома, при этом реализуется процесс регенерации экстрагента – ЧАС переходит из бромидной формы в хлоридную. Это позволяет сформировать замкнутый цикл процесса извлечения галогенид-ионов, в котором экстрагент и органический растворитель повторно используется в новом цикле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вся совокупность представленного материала позволяет констатировать, что разработаны научные основы процессов извлечения бромид- и иодид-ионов из природных минеральных источников.

Определены направления, дающие возможность исключения первичного подкисления гигантских количеств пластовых вод и операции окисления галогенид-ионов из технологического цикла. Реализация этих направлений основана на осуществлении обменных реакций извлекаемых галогенид-ионов с анионами четвертичных аммониевых солей. Для практического проведения реакции обмена необходима высокая скорость их осуществления, что было достигнуто применением метода жидкостной экстракции. Создание развитой системы микроэмульсий реализуется на типовом оборудовании – реакторах с регулируемым перемешиванием, что позволяет легко осуществить процессы извлечения галогенид-ионов как на стационарных заводах по получению иода и брома, так и на передвижных мобильных комплексах размещаемых на местах добычи нефти и газа.

Определены факторы, которые позволяют провести первичный отбор экстрагентов галогенид-ионов, растворителей и условий проведения процессов.

Установлена роль анионов в составе экстрагентов для селективного извлечения галогенид-ионов, что позволяет проводить последовательные процессы экстракции иода, а далее брома, с направлением отработанных пластовых вод на закачку в нагнетательные скважины.

Выяснено, что из трех апробированных способов извлечения галогенов (иода и брома) из органической фазы, два имеют наибольшую привлекательность по причине того, что получаемые соединения ( $\text{CuI}$  и  $\text{CuBr}$ ) и продукт сорбции галогенов углем представляют собой твердые концентраты галогенов, переработка которых может осуществляться не в рамках мобильных комплексов по извлечению иода и брома, а на стационарных заводах – т.е. получаемые концентраты являются товаром, который может продаваться компаниям, получаемым галогены и их соединения.

Разработанная концепция и полученные результаты позволили сформировать схему процесса получения концентратов иода и брома, которая является основой создания передвижных мобильных комплексов по извлечению указанных галогенов из вод, сопутствующих процессам добычи углеводородов непосредственно на нефте- и газопромыслах (рис. 11).

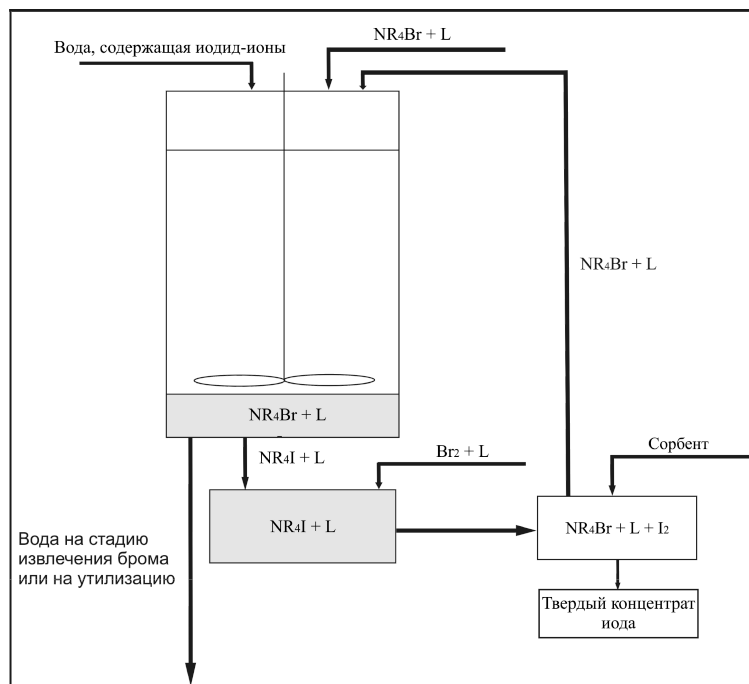


Рис. 11. Схема процесса получения концентратов иода из различных минеральных источников.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны процессы извлечения бромид- и иодид-ионов из природных минеральных источников с применением метода ионного обмена в сочетании с жидкостной экстракцией с использованием в качестве экстрагентов галогенид-ионов четвертичных аммониевых соединений различного состава, растворенных в индивидуальных или смешанных органических растворителях.

2. Выяснена степень влияния различных факторов (природы жидкого ионита, природы и свойств растворителя, степени минерализации, pH и температуры, соотношении объемов фаз) на эффективность процесса извлечения галогенид-ионов.

3. Разработаны условия окисления экстрагированных галогенид-ионов до молекулярных галогенов, позволяющие регенерировать ионит для проведения повторных процессов, путем применения, для выделения иода, раствора брома в соответствующей органической фазе, а для выделения брома – раствора хлорной воды.

4. Разработаны условия выведения молекулярных галогенов из смеси компонентов: «ионит – органический растворитель – галоген», посредством использования мелкодисперсного порошка металлической меди.

5. Разработана схема проведения процесса селективного извлечения иодид- и бромид-ионов из пластовых вод, сопутствующих добыче углеводородного сырья, путем осуществления последовательности операций: экстракции галогенид-ионов в органическую фазу, выделения галогена в молекулярной форме и регенерация соли-экстрагента, получения твердых концентратов галогенов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Физико-химические основы получения концентратов иода и брома / С.В. Акчурина, А.Г. Демахина, А.В. Шантроха // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. Пермь, 2010. С. 123.
2. Получение концентратов иода и брома – новый подход к развитию иодобромной промышленности России / С.В. Акчурина, С.П. Муштакова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр. VII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов, 2010. С. 7.
3. Демахин, А. Г. Физико-химические основы получения концентрата иода / А. Г. Демахин, С. В. Акчурина, А. В. Шантроха, С.П. Муштакова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т.54, № 3. С. 53-57.
4. Демахин, А. Г. Новый подход к проблеме извлечения иода из природных минеральных источников / А. Г. Демахин, С. В. Акчурина, С.П. Муштакова // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т.11, вып. 1. С. 11-18.
5. Физико-химические основы получения концентратов иода и брома из различных минеральных источников / С.В. Акчурина // Химия в современном мире: тез. докл. V Всерос. конф. студентов и аспирантов. Санкт-Петербург, 2011. С. 493-494.
6. Получение концентратов иода из вод, сопутствующих добыче нефти и газа / А.Г. Демахин, С.В. Акчурина, С.П. Муштакова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. Волгоград, 2011. С. 374.
7. Влияние природы растворителя на эффективность извлечения иода из гидроминерального сырья / С.В. Акчурина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр. VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов, 2011. С. 23-25.
8. Получение ценных химических продуктов из пластовых вод, сопутствующих процессам добычи нефти и газа / А.Г. Демахин, С.В. Акчурина // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: тез. докл. XI Международной конференции. Иваново, 2011. С. 7
9. Экологические проблемы технологии извлечения иода из природных минеральных источников и методы их устранения / А.Г. Демахин, С.В. Акчурина, С.П. Муштакова // Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. 5-й Всерос. науч.-практич. конф. с междунар. участием. Саратов, 2011. С. 178-179.
10. Демахин, А. Г. Влияние природы и свойств растворителя на степень извлечения иода из различных минеральных источников / А. Г. Демахин, С. В. Акчурина, С.П. Муштакова // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т.11, вып. 2. С. 9-15.
11. Демахин, А. Г. Физико-химические основы процесса получения концентрата брома из различных минеральных источников/ А. Г. Демахин, С. В. Акчурина, С.П. Муштакова // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12, вып. 1. С. 27-31.

---

Подписано к печати 21.09.2012 года. Формат 60x48 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,25 Тираж 100 экз. Заказ № 231-Т

---

Отпечатано в типографии СГУ  
Саратов, Большая Казачья 112-а  
Тел. (8452) 27-33-85