



- thanide complexes with 2-chloro-4-fluorobenzoic acid // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 521, iss. 1–2. P. 2–9.
8. Rogachev A. Yu., Kuz'mina N. P., Nemukhin A. V. et al. Mixed-ligand complexes based on asymmetric gadolinium β -diketonates: Synthesis, crystal structure and theoretical modeling // *Rus. J. of Inorganic Chemistry*. 2007. T. 52, № 9. P. 1365–1377.
9. Колесник Ю. А., Козлов В. В. Структура органических кислородных соединений серы // *Успехи химии*. 1968. Т. 37, № 7. С. 1192–1217.

УДК 544.032.7:542.05:546.14/15

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ ИОДА И БРОМА ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

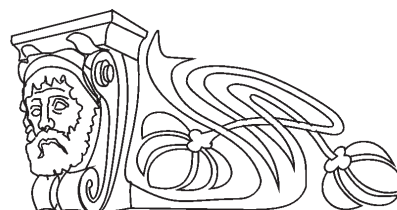
А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², С. П. Муштакова³

¹ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов

²НИТЦ «Экохим», Саратов

³Институт химии Саратовского государственного университета

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



Решена задача получения концентратов иода и брома из природных минеральных источников путем применения мобильных передвигжных комплексов, в основе работы которых лежат новые технические решения по экстракции галогенид-ионов. Указанный путь позволяет реализовать процесс получения иода и брома без строительства специализированных предприятий.

Ключевые слова: иод, бром, природные рассолы, ионный обмен, тетраалкиламмонийные соединения, экстракция, органический растворитель, концентрат галогена.

Receiving of the Concentrate of the Iodine and Bromine from Different Mineral Sources

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, S. P. Mushtakova

Solved the problem of obtaining concentrates iodine and bromine from natural mineral sources by using mobile systems based on new technical solutions for the extraction of halide ions. This way allows implementing the process of obtaining iodine and bromine without the construction of specialized plants.

Key words: iodine, bromine, natural brine, ion exchange, quaternary ammonium compounds, extraction, organic solvent, concentrates of halogen.

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.

Основным сырьем для получения этих элементов на территории России и ближнего зарубе-

жья являются пластовые воды, сопутствующие добыче углеводородного сырья, среднее содержание брома в которых составляет от 200 до 300 мг/л, а иода – около 20–30 мг/л.

Существенным преимуществом использования пластовых вод является отсутствие проблем обезвреживания и захоронения отработанных растворов. После извлечения ценных компонентов рассолы могут быть закачаны обратно в пласт для поддержания пластового давления без их специальной очистки, не создавая тем самым угрозы окружающей среде.

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

- нейтрализация рассолов и их подкисление;
- окисление в них галогенид-ионов до молекулярных галогенов;

- переработка бромных и иодных концентратов

не претерпевают каких-либо принципиальных изменений.

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

Связано это с использованием на стадии подкисления рассолов больших количеств минеральных кислот. Дело в том, что, к примеру, 1 кг иода извлекается из 50–60 т воды, на что необхо-



димо затратить от 5 до 100 кг концентрированной серной кислоты, в зависимости от величины pH используемых рассолов.

Кроме того, применяемые на сегодняшний день технологии, вследствие жесткой территориальной привязанности производств к огромной инфраструктуре, не позволяют в полной мере использовать существующий сырьевой потенциал. Такие комплексы по причине их значительной стоимости не могут создаваться в большом количестве вблизи каждого из источников сырья, в том числе с аномально высокими концентрациями галогенид-ионов.

Выход из сложившейся ситуации может быть достигнут путем разработки научных основ и технических решений, приводящих к возможности получения первичных концентратов брома и иода из минеральных источников в варианте применения мобильных передвижных комплексов, с окончательной переработкой концентратов на стационарных производствах. Подобная модернизация, помимо всего прочего, позволит исключить из общетехнологического цикла операцию подкисления пластовых вод, а также ввести в оборот дополнительные сырьевые источники со значениями pH водных растворов от 6,5 до 8,0, содержащие повышенные концентрации ценных компонентов, неиспользуемые по причине большого расхода кислоты на их подкисление.

Результаты и их обсуждение

Основу разработки нового подхода по извлечению брома и иода составляет обеспечение следующих базовых положений:

– *высокой скорости проводимых процессов*, что связано с необходимостью переработки значительных объемов сырья, вследствие малых концентраций извлекаемых компонентов;

– *высокой селективности* по отношению к каждому извлекаемому компоненту, что важно по причине наличия в природных рассолах смеси галогенид-ионов;

– *достаточно высокой экономичности процессов*.

Представленные положения могут быть решены путем использования в процессах извлечения галогенид-ионов реакций ионного обмена. Причиной этого является, во-первых, то, что указанные реакции протекают достаточно быстро, а во-вторых, подбор необходимых функциональных групп ионита позволяет обеспечить методу требуемую селективность.

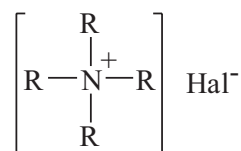
В отличие от других способов, в основе которых также лежат ионообменные реакции, в

тракуемом подходе предлагается использовать не твердые, а жидкие иониты, т.е. сочетать процессы ионного обмена с возможностями жидкостной экстракции.

Новый подход состоит из трех основных стадий:

- 1) селективная экстракция галогенид-ионов в органическую фазу;
- 2) выделение галогена в молекулярной форме и регенерация экстрагента;
- 3) получение твердых концентратов галогенов.

В качестве жидких ионитов в работе предлагается использовать четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), растворенные в индивидуальных или смешанных органических растворителях.



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

Согласно проведенным исследованиям подобраны оптимальные условия проведения процесса. Так, в частности, установлено, что высокие показатели извлечения иодид- и бромид-ионов достигаются использованием экстракционных систем, в которых анионообменный агент наиболее растворим. Последнее определяется составом и размером молекулы ЧАС и сольватирующей способностью растворителя.

Полученные экспериментальные данные показывают, что наилучшими, с позиции эффективности извлечения бромид- и иодид-ионов, являются системы, состоящие из ЧАС с симметричным объемным катионом (тетраоктиламмоний, тетрадециламмоний бромид (или хлорид)) и таких растворителей, как хлороформ, толуол, о-ксилол, трибутилфосфат. Выявленный факт объясняется низкой степенью межмолекулярной ассоциации указанных четвертичных солей, за счет стерических факторов и высокой растворяющей способности приведенных растворителей [1]. Вместе с тем установлено, что представленные растворители могут быть использованы не только в качестве основных растворителей, но



также и в виде небольших добавок. Так, к примеру, введение в такой слабый, с точки зрения сольватации ЧАС, растворитель как керосин небольших количеств трибутилфосфата или хлороформа позволяет повысить степень извлечения иодид-ионов в 10–12 раз. А исходя из того что изменение соотношения водной и органической фаз (вплоть до 40:1) не оказывает существенного влияния на показатель экстракции, указанные системы являются очень привлекательными для практического применения [2].

Помимо изучения и подбора экстракционных систем авторами также проводились исследования по установлению влияния тех или иных характеристик водно-минерального сырья на извлечение из него ценных компонентов, таких как минеральный состав вод, их рН и температура.

Экспериментально определено, что изменение рН и температуры водного раствора в достаточно широком диапазоне не оказывает практически никакого воздействия на показатели извлечения бромид- и иодид-ионов. Это обстоятельство снимает упомянутые ранее ограничения, налагаемые на используемое сырье традиционными технологиями добычи галогенов, тем самым позволяя вводить в оборот минеральные источники со значениями рН более 9, содержащие аномально высокие концентрации ценных компонентов.

Минерализация, определяемая для природных рассолов в основном содержанием хлоридов, в этом аспекте представляет собой более мощный фактор, способный оказать существенное влияние на проводимые процессы, поскольку их содержание в минеральных рассолах намного превышает содержание бромидов и иодидов. Однако влияние этого фактора на извлечение бромид- и иодид-ионов различно. Если, к примеру, для систем «тетраоктиламмоний бромид – о-ксилол» или «керосин – хлороформ» увеличение минерализации от 0 до 120 г/л приводит к снижению степени извлечения иодид-ионов не более чем на 20–25%, то при извлечении бромид-ионов аналогичной хлоридной четвертичной солью в тех же растворителях изменение минерализации даже до 5 г/л приводит к уменьшению показателя экстракции в 2–3 раза [3]. Но поскольку на территории РФ имеются огромные запасы апт-альбсеноманских вод (добывается около 100 млн м³ в год), минерализация которых не превышает 20 г/л, то перспективность внедрения разработанного способа, по крайней мере для добычи иода, очевидна.

Наряду с извлечением галогенид-ионов показан достаточно простой и в то же время эффективный способ их выделения из состава анионообменного агента и дальнейшего связывания в конечный продукт. Для этих целей образующуюся после извлечения иода иодидную тетраалкиламмониевую соль обрабатывают раствором брома в органическом растворителе, а соответственно бромидную – раствором хлорной воды. Выделяющиеся в результате этого элементные галогены связываются порошком металлической меди, активированным углем или ионообменными смолами, что позволяет сформировать замкнутый цикл процесса извлечения галогенид-ионов, в котором экстрагент и органический растворитель повторно используются в новом цикле. Полученные концентраты иода и брома могут быть направлены на стационарные заводы для дальнейшей переработки до целевых продуктов.

Таким образом, в работе представлена концепция получения концентратов брома и иода, базирующаяся 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. Показано, что указанный подход позволяет, прежде всего, уйти от операций первичного подкисления исходного сырья (природных рассолов), очистки систем от нефтяных кислот. Простота предлагаемого технологического процесса позволяет создавать передвижные мобильные комплексы по получению концентратов галогенов из сопутствующих вод непосредственно на местах добычи нефти и газа, что, благодаря уже созданной инфраструктуре, расширит сырьевую базу для их получения при снижении себестоимости добываемой продукции.

Список литературы

1. Демахин А. Г., Акчури С. В., Муштакова С. П. Новый подход к проблеме извлечения йода из природных минеральных источников // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 11–18.
2. Демахин А. Г., Акчури С. В., Муштакова С. П. Влияние природы и свойств растворителя на степень извлечения иода из различных минеральных источников // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 9–15.
3. Демахин А. Г., Акчури С. В., Муштакова С. П. Физико-химические основы процесса получения концентрата брома из различных минеральных источников // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 27–31.