



- dreas J. L., Head-Gordon M., Reploge E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
22. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н., Гордеев И. И. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола

- // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
23. Зефирова Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.

УДК 544.032.7:542.05:546.14

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА БРОМА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А. Г. Демахин<sup>2</sup>, С. В. Акчурин<sup>1</sup>, С. П. Муштакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

<sup>2</sup>ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов



Разработаны физико-химические основы процесса получения концентрата брома из различных минеральных источников. Способ основан на применении метода ионного обмена и жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов бромид-ионов четвертичных аммонийных соединений. Изучены факторы, влияющие на процесс извлечения бромид-ионов. Подобраны оптимальные условия для его проведения.

**Ключевые слова:** бром, минеральные источники, ионный обмен, тетраалкиламмонийные соединения, экстракция, органический растворитель, ассоциация.

### Physical-Chemical Bases of Process of Receiving of the Concentrate of the Bromine from Different Mineral Sources

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

Physical-chemical bases of the extraction of the bromine from different mineral sources were developed. This process base on using the ion exchange reactions and method of liquid-phases extraction, with using quaternary ammonium compounds as extragent of bromide. The factors, influencing on process of the extraction of the bromide, were studied. Optimal conditions for holding of the process were selected.

**Key words:** bromine, mineral sources, ion exchange, quaternary ammonium compounds, extraction, organic solvent, association.

Бром, йод и многочисленные их производные являются важным сырьем на современном рынке. Среди областей, в которых указанные галогены наиболее востребованы, можно выделить химическую отрасль (органический синтез, производство синтетического каучука, красителей, катализаторов), топливно-энергетический комплекс (буровые растворы), сельское хозяйство (пестициды и ядохимикаты), электронную промышленность, медицину и др. [1].

На сегодняшний день основным способом получения йода и брома из природных рассолов является окислительный, основанный на первич-

ном окислении галогенид-ионов до молекулярных галогенов и последующем извлечении последних каким-либо из известных методов [2, 3]. Одной из определяющих стадий указанной технологии является стадия подкисления используемых йодбромсодержащих рассолов, которую проводят для предотвращения быстропотекающего гидролиза образующихся молекулярных продуктов. Для этих целей применяются значительные объемы концентрированных минеральных кислот, что накладывает на весь процесс ряд трудностей технологического и, что не менее важно, экономического характера.

В связи с этим замена описанной технологии получения галогенов на более рентабельную и экономичную (в некоторых случаях) является необходимой.

В более ранних работах [4, 5] авторами уже был предложен альтернативный способ извлечения йода, принципиально отличающийся от традиционного. Его главная особенность – применение на этапе извлечения галогенов из водной фазы метода ионного обмена в сочетании с жидкостной экстракцией с использованием в качестве экстрагентов галогенид-ионов тетраалкиламмонийных соединений различного состава, растворенных в органическом растворителе. Способ позволяет исключить операцию подкисления рассолов из технологического цикла, последующее окисление йодид-ионов и некоторые другие этапы процесса. Также в работах подробно рассмотрены отдельные стадии предлагаемого процесса, выделены основные факторы, влияющие на его протекание, и сделаны выводы относительно оптимальных условий проведения всего технологического цикла.



Однако нужно отметить, что проводимые исследования были направлены на разработку технологии извлечения йода из минеральных источников, в которых, ввиду малой концентрации йодид-ионов, приходится подкислять огромные объемы водных растворов. В этих работах не затрагивался вопрос извлечения брома, хотя были сделаны предпосылки, позволяющие говорить о возможности ее использования для производства и этого галогена.

Дело в том, что концентрация бромид-ионов в сырьевых источниках значительна, поэтому подкислению подвергаются меньшие объемы пластовых вод. Кроме того, еще на этапе создания йодной технологии авторами было предположено возникновение ряда трудностей, препятствующих ее применению для извлечения брома. Сложности могли возникнуть при проведении процесса в условиях даже слабой минерализации бромсодержащих вод (менее 20 г/л), что связано с преимущественным протеканием не прямой



а обратной обменной реакции:



Последнее обусловлено тем, что концентрация хлорид-ионов в таких водах во много раз превышает концентрацию бромидов.

С целью проверки данного факта был проведен комплекс исследований, касающихся применения уже созданного способа извлечения йода непосредственно в процессах извлечения брома из различных минеральных источников.

#### Экспериментальная часть

В качестве экстрагентов бромид-ионов использовались четвертичные аммонийные соединения (ЧАС) фирмы «Aldrich» с содержанием основного вещества 98,0%: тетраэтиламмоний хлорид (ТЭАХ), трибутилбензиламмоний хлорид (ТББАХ), тетраоктиламмоний хлорид (ТОАХ), бензилдиметилдодециламмоний хлорид (БДМДАХ), бензилдиметилтетрадециламмоний хлорид (БДМТАХ).

В качестве органической фазы использовались хлороформ, трибутилфосфат (ТБФ), четыреххлористый углерод – все квалификации «х.ч.», толуол и о-ксилол квалификации «ч.д.а.», метанол и октан квалификации «ч», керосин квалификации «техн.» и бинарные смеси ряда перечисленных растворителей.

Окисление бромид-ионов в органической фазе проводили раствором хлорной воды.

Веществом, извлекающим молекулярный бром из органической фазы, являлся свежеприготовленный медный порошок, хранящийся под слоем органического растворителя.

**Методика проведения процесса экстракции.** В делительные воронки вносили фиксированные объемы ( $V_0 = 40$  мл) водного раствора, содержащего переменное количество бромид-ионов (100 – 300 мг/л). Затем в каждую из них добавляли раствор ЧАС в органическом растворителе (соотношение водной и органической фаз менялось от 40:1 до 1:1), причем количество ЧАС брали на 10% больше расчетного. Далее полученные системы интенсивно перемешивали в течение 10 мин и выдерживали до установления границы расслоения фаз (около 30 мин). Водную фазу отделяли и анализировали на содержание бромид-ионов титриметрическим методом с тиосульфатом натрия, добавляя в конечной стадии титрования раствор крахмала [6]. Степень извлечения бромид-ионов вычисляли по формуле

$$\alpha = (\text{C}(\text{Br}^-)_0 - \text{C}(\text{Br}^-)_T) / \text{C}(\text{Br}^-)_0 \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\text{C}(\text{Br}^-)_0$  – исходная концентрация бромид-ионов в растворе,  $\text{C}(\text{Br}^-)_T$  – текущая концентрация бромид-ионов в растворе. Органическая фаза, содержащая ЧАС с анионом в форме бромидов, направлялась на стадию выделения брома и регенерацию экстрагента.

#### Выделение брома и регенерация ЧАС.

Органическую фазу, отделенную после процесса извлечения бромид-ионов, обрабатывали расчетным количеством хлорной воды. При этом в органической фазе (L), вследствие протекания реакции  $2\text{NR}_4\text{Br} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NR}_4\text{Cl} + \text{Br}_2$ , (4) наблюдалось появление желтой окраски, являющейся следствием выделения брома и формирования системы L –  $\text{NR}_4\text{Cl} - \text{Br}_2$ . Для извлечения молекулярного брома в полученную систему вносили расчетное количество свежеприготовленного медного порошка:



Затем полученные системы выдерживали в течение 1 ч, до полного извлечения брома, что характеризовалось осветлением органической фазы. Осветленная органическая фаза, содержащая регенерированный экстрагент, направляется на повторное извлечение бромид-ионов, создавая тем самым замкнутый цикл по экстракционной системе (L +  $\text{NR}_4\text{Cl}$ ).

#### Результаты и их обсуждение

Для применения разработанного способа в процессах извлечения брома необходимым условием является подбор экстракционной среды – анионообменного агента и растворителя. Анионообменный агент должен обеспечивать селективность протекания обменного процесса, а растворитель – эффективность и полноту экстракции образующегося соединения. Известно, что степень замещения анионов в ряду указанных



соединений в водных растворах меняется по ряду  $J^- \gg Br^- > Cl^-$ , отсюда следует, что селективность можно обеспечить, во-первых, последовательным извлечением из рассола сначала йодид- и только потом бромид-ионов, а во-вторых, применением в качестве анионообменника – хлоридных ЧАС. Подбор растворителя в этом плане является более сложной задачей, так как при этом необходимо учитывать множество параметров, способных повлиять на протекание интересующих процессов.

При выборе соли-экстрагента, помимо аниона, важную роль играет состав и структура ее катиона. Это связано с тем, что именно эта часть молекулы ЧАС будет в наибольшей степени влиять на ассоциацию (растворимость) соединения в органическом растворителе и, как следствие, на эффективность протекания экстракционного процесса в целом.

Так, предыдущие исследования [4, 5] показали, что высокие значения такого показателя экстракции, как степень извлечения, достигаются при использовании ЧАС с достаточно объемными катионами, такими как тетраоктиламмоний или тетрадодециламмоний. В данной работе в табл. 1 представлены результаты исследований влияния размера четвертичного аммонийного катиона на степень извлечения бромид-ионов ( $\alpha$ ) из водного раствора с фиксированным их содержанием.

Таблица 1  
Влияние размера катиона четвертичного аммонийного соединения на степень извлечения бромид-ионов

Растворитель	Степень извлечения бромид-ионов, $\alpha$ , %				
	Экстрагент				
	ТЭАХ	ТББАХ	БДМДАХ	БДМТАХ	ТОАХ
ТБФ	6.10	17.2	58.7	71.0	75.8
Тетрахлорметан	4.80	7.40	9.80	24.9	76.7
Октан	4.20	6.80	10.6	11.0	81.2
Керосин	4.00	7.30	9.90	11.7	81.4
Хлороформ	8.40	9.20	80.5	81.5	82.6
Толуол	3.90	4.30	25.2	32.1	87.2
О-ксилол	4.10	4.50	26.1	34.2	88.7

Полученные результаты полностью подтверждают тот факт, что размер катиона соли-экстрагента, так же как и при извлечении йодид-ионов, оказывает существенное влияние на экстракцию галогенид-ионов из водных растворов. Но вместе с тем из таблицы также можно наблюдать, что немаловажным фактором, влияющим на экстракцию бромид-ионов, является природа применяемого растворителя. Известно [7], что это обстоятельство связано со степенью ассоциации

молекул ЧАС, которая в данном случае будет определяться растворяющими свойствами растворителя. Можно ожидать, что экстракция бромид-ионов из водного раствора будет тем лучше, чем выше растворяющая способность растворителя по отношению к экстрагируемому соединению, которая определяется различными показателями и, в частности, параметром растворимости Гильдебранда ( $\delta$ ). Значения этого параметра для веществ, участвующих в процессе, приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Значения параметра растворимости Гильдебранда некоторых веществ

Растворитель	Параметр растворимости $\delta$ , (Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Октан	15,3
Керосин	–
Тетрахлорметан	17.6
Толуол	18.2
О-ксилол	18.4
Хлороформ	19.0
Метанол	29.6
ТБФ	–
ЧАС	20–30

Напомним, что чем меньше разность между параметрами растворимости, растворяемого вещества и растворителя, тем меньше должна проявляться тенденция молекул первых соединений к ассоциации и тем соответственно эффективнее должен протекать процесс экстракции.

И, действительно, из табл. 1 видно, что высокие значения степени экстракции бромид-ионов достигаются при использовании растворителей с величинами параметра Гильдебранда, наиболее близкими к его значениям для ЧАС.

Возникшие противоречия представленных экспериментальных данных при использовании в качестве органической фазы октана и керосина и аналогичных данных, полученных при изучении процессов извлечения йода, пока трудно объяснить. Однако можно предположить, что завышенные значения степени извлечения бромид-ионов с участием указанных растворителей связаны не только с природой последних, но и с энергетическими характеристиками предшествующего экстракции анионообменного процесса.

Между тем выясненные обстоятельства могут положительно сказаться на практическом применении предлагаемого способа, так как керосин является достаточно дешевым и широко применяющимся в промышленности растворителем.

Для улучшения полученных результатов была сделана попытка перейти от индивидуальных рас-

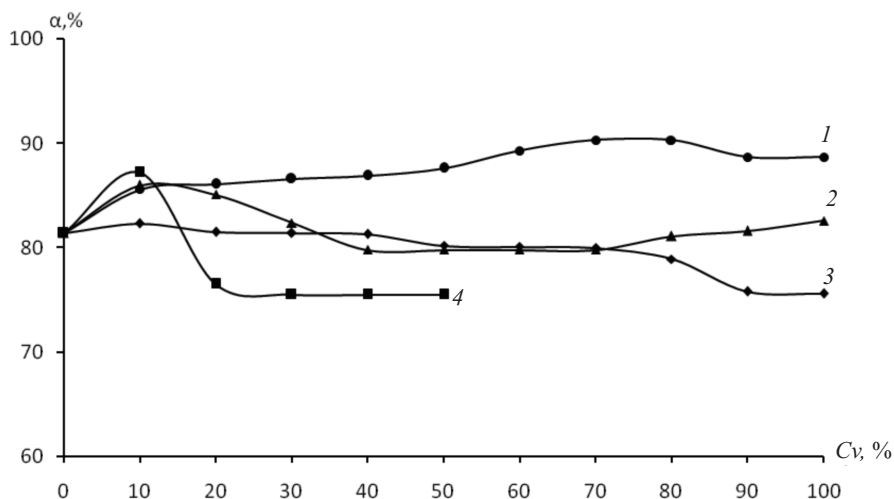


творителей, в частности керосина, к бинарным системам на основе тех соразтворителей, которые могут еще больше уменьшить степень ассоциации соли-экстрагента, что позволит улучшить эффективность экстракции.

Для реализации трактуемого подхода были исследованы следующие системы: «керосин-о-ксилол», «керосин-хлороформ», «керосин-ТБФ» и «керосин-метанол», в которых введение соразтворителя к основному растворителю должно приводить к образованию дополнительной связи между ЧАС и соразтворителем,

что уменьшит межмолекулярную ассоциацию ЧАС и увеличит степень экстракции бромид-ионов [8, 9].

Однако, как видно из рисунка, введение соразтворителя в систему с керосином не привело 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.



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)

Для более полной экономической оценки проведения жидкофазной экстракции важным моментом является выяснение влияния соотношения водной и органической фаз. В этом плане нами были проведены эксперименты по выяснению указанного параметра на примере системы вода – о-ксилол – ТОАХ – бромид калия (табл. 3).

Таблица 3

Влияние соотношения объемов фаз на степень извлечения бромид-ионов

Экстрагент	ВФ:ОФ, %	$\alpha$ , %
ТОАХ	40 : 1	88.3
	20 : 1	87.8
	10 : 1	88.7
	5 : 1	87.2
	3 : 1	87.3
	1,5 : 1	87.5
	1 : 1	87.8

Примечание. ВФ – водная фаза; ОФ – органическая фаза.

Из данных табл. 3 видно, что полнота извлечения бромид-ионов сохраняется даже при соотношении водной и органической фаз 40:1. Фактически, минимальное количество органической фазы мож-

но брать таким, чтобы оно обеспечивало присутствие соли-экстрагента в растворенном состоянии.

Все представленные выше результаты были получены на модельных объектах, не содержащих солевого фона. Однако хорошо известно, что многие бромсодержащие источники помимо бромид-ионов содержат значительные количества хлоридов, которые, как мы отмечали ранее, могут оказывать депрессирующее влияние на проводимый обменный процесс. С целью проверки данного предположения были проведены эксперименты на водно-солевых системах, приближенных по своему составу с природными источниками гидроминерального сырья (табл.4).

Полученные результаты показали, что увеличение общей минерализации используемого водного раствора даже до 5 г/л, приводит к существенному снижению показателей экстракции бромид-ионов. Выясненный факт подтверждает наше предположение о значительном влиянии относительно небольших концентраций хлорид-ионов на проводимый процесс, следствием чего является ограниченность применения всей технологии в промышленных масштабах.



Таблица 4

## Влияние общей минерализации раствора на степень извлечения бромид-ионов

Экстрагент	Растворитель	М, г/л	0	5	10	15	20
			α, %				
ТОАХ	Керосин		81.4	28.6	11.6	9.60	9.60
	ТБФ		75.8	25.4	20.1	18.7	18.5
	О-ксилол		88.7	43.5	42.0	42.0	42.0
	Керосин–хлороформ (5%)		86.0	30.7	17.0	14.8	14.3
	ТБФ–хлороформ (10%)		78.1	29.5	27.1	27.1	27.1

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  $\text{CuBr}_2$ . Полученное соединение представляет собой твердый концентрат брома, который может быть направлен на дальнейшую переработку для получения целевых продуктов. 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.

Таким образом, в работе показана возможность применения уже разработанного ранее способа извлечения йода в процессах извлечения брома из различных минеральных источников. Описаны основные стадии процесса и факторы, влияющие на его протекание. Показано, что предлагаемый подход может быть востребован только при использовании опресненных бромсодержащих вод, либо вод с очень низкой минерализацией.

## Список литературы

1. Печелина Г. Рассол полезен не только по утрам // Нефть и капитал. 2000. №11. С. 52–54.

2. Литвиненко В. И., Варфоломеев Б. Г. Организация производства брома и бромпродуктов из пластовых вод нефтяных месторождений // Нефтепромысловое дело. 1999. № 4. С. 45–48.
3. Ланина Т. Д., Литвиненко В. И., Варфоломеев Б. Г. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов. Ухта, 2006. 172 с.
4. Акчурина С. В., Демахин А. Г., Муштакова С. П., Шантроха А. В. Физико-химические основы получения концентрата йода // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 3. С. 53–57.
5. Акчурина С. В., Демахин А. Г., Муштакова С. П. Новый подход к проблеме извлечения йода из природных минеральных источников // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2011. Т. 11. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 1. С. 11–18.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1965. 976 с.
7. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Межов Э. А. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов // Успехи химии. 1967. Т. 36, вып. 12. С. 2167–2194.
8. Кузьмин В. И. Физико-химические основы экстракционного извлечения ценных элементов из высокоминерализованных природных вод : дис. ... д-ра. хим. наук. Красноярск, 2003. 315 с.
9. Литовский А. А., Демьянов Т. А. О характере взаимодействия солей тридециламмония с молекулами алифатических спиртов // Радиохимия. 1966. Т.8, № 1. С. 112–114.