

УДК 661.46.47

**Н. Н. НЕМЕЦ****О ПРЕВРАЩЕНИИ ЙОДИД-ИОНОВ ПОПУТНО-ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЙОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА**

Досліджено одержання йоду з попутної пластової води газоконденсатного родовища України, в якій знаходиться 50 мг/л йодид-іонів, 800 бромід-іонів при загальній мінералізації 253 г/л. Одержано залежності зміни ступеня перетворення йодид-іонів в йод від часу, відношення озон : йодид-іон, кислотності.

**Ключові слова:** пласт, вода, йодид-іон, йод, озонування, час, відношення.

Исследовано получения йода из попутной пластовой воды газоконденсатного месторождения Украины, в которой содержится 50 мг/л йодид-ионов, 800 мг/л бромид-ионов при общей минерализации 253 г/л. Получены зависимости изменения степени превращения йодид-ионов в йод от времени, соотношения озон : йодид-ион, кислотности.

**Ключевые слова:** пласт, вода, йодид-ион, йод, озонирование, время, соотношение.

Investigated obtain iodine from associated formation water and condensate fields of Ukraine ozonized air, which contains 50 mg / l of iodide ions, 800 mg / l of bromide ions in the total mineralization of 253 g / l. Obtained changes depending conversion of iodide ion to iodine is from time to time, the ratio of ozone: iodide ion acidity. It is shown that the conversion of iodide ion increases somewhat with decreasing pH. Increasing the mole ratio of ozone ion: iodide ions also increases the degree of conversion. The conversion conditions studied mostly depends on the processing time ozone water mixture: first conversion increases up to a certain limit, and then it tends to decrease.

**Keyword:** stratum, water, iodide ion, iodine, ozone treatment, the time, ratio.

**Введение.**

Попутные пластовые воды – как побочный продукт получения природного газа и газового конденсата – экологически опасные для окружающей среды из-за наличия целого ряда компонентов, в частности йодидов, бромидов, кислотности, высокой минерализации и других веществ. Поэтому в технологических процессах разработки месторождений их закачивают обратно в пласты, предварительно определив совместимость возвращаемых минерализованных вод с пластовыми. Вместе с тем, поскольку попутные пластовые воды содержат различные соединения, то такие воды могут быть сырьем для получения ряда веществ, в том числе дефицитных, например, йода.

Анализ состояния получения йода. Мировое производство йода, которое оценивается величиной более 30 тыс. тонн/год, не удовлетворяет потребность в нем как населения, так и различных производств. Ведущие мировые производители йода извлекают его либо из морских водорослей, либо из гидротермальных источников, рассолов. Получение йода из буровых вод нефтяных месторождений начато в начале прошлого века. В некоторых странах рассматривается возможность его получения из воды, добываемой вместе с природным газом. В Украине на ряде газоконденсатных месторождений попутно добываются значительные объемы попутных пластовых вод, в которых содержатся йод и бром в виде йодид- и бромид-ионов в концентрациях до 100 мг/л и 1000 мг/л, соответственно, с общей минерализацией 60 г/л – 200 г/л и более. Получение йода достаточно полно освещено в [1, 2]. Известные технологии извлечения йода из минерализованных вод включают такие основные стадии как: превращение йодид-ионов в йод путем обработки хлором или гипохлоритом в кислотной среде с величиной pH  $\approx$  2 – 3, десорбция йода отгонкой воздухом, поглощение сорбентами (углем,

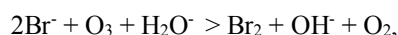
ионитами), концентрирование солей, выделение йода. Один из недостатков таких технологий состоит в том, что для извлечения йода используют значительные количества экологически вредных и коррозионно-действующих реагентов. Это усложняет технологию извлечения и создает ряд экологических проблем, которые обусловлены применением хлора, серной или соляной кислоты и ряда других веществ.

Задача исследования состоит в научном обосновании путей уменьшения дефицита йода за счет разработки более экологически безопасной технологии с привлечением новой ресурсной базы – попутных пластовых вод газоконденсатных месторождений.

Известно [3] получение йода путем окисления йодидов гипохлоритом натрия без предварительного подкисления кислотой с одновременным извлечением йода в органическую фазу с последующими рекстракцией, очищением йода с помощью порошка металлической меди, потом порошка железа при повышенной температуре, выделением йода обработкой гипохлоритом. Недостаток получения йода таким способом состоит в применении меди, железа и агрессивных реагентов. Применение для окисления перекиси водорода с последующей экстракцией трибутилфосфатом – не рентабельно из-за использования дорогих реагентов [4]. С применением газа, содержащего кислород, в присутствии соединений металлов переменной валентности, слабой кислоты и парциальном давлении кислорода до 1,0 МПа получают до 70 % йода с вод, содержание в которых йода не ниже 60 мг/л [5]. При использовании озона как окислителя в воде с величиной pH 7 – 8 йодиды буровой воды окисляют до йодат-ионов, к которым добавляют серную кислоту и раствор йодидов. Последние реагируют с йодатами с образованием йода [2, 6]. При этом, если в воде содержится значительно большее количество бромидов, то они превращаются

© Н. Н. Немец, 2016

в бром согласно реакции:



который загрязняет йод, снижая его качество [7]. Также известно выделение йода из воды газоконденсатного месторождения путем окисления йодидов известными технологиями с последующей адсорбцией йода октадецил-диметиламино-γ-пропилкремнеземом, десорбцией йодида с ионообменника, 80 % выделением йода с применением рассола хлоридов с концентрацией 0,5 – 1,2 г-моль/л [8]. Выделение йода, полученного известными технологиями, также производят с помощью анионитов [9] при использовании на последующих стадиях также известных технологий. Известно извлечение йода из буровых вод нефтяного месторождения [10] обработкой подкисленной воды воздухом в присутствии озона и соли двухвалентного железа, что позволяет извлекать йод из воды с низкой концентрацией йодидов с 70 – 95 % степенью извлечения. К недостаткам такого способа получения йода относится то, что воду принудительно подкисляют, вводят соль двухвалентного железа, а также не выяснено влияние озона.

**Цель работы** состоит в научном обосновании получения йода в экологически более безопасных условиях путем изучения влияния начальной кислотности в попутной пластовой воде, времени, мольно-ионного отношения реагентов на степень превращения йодид-ионов при озонировании озонородной смесью.

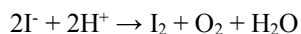
#### Методы и объект исследования.

Концентрации йодид-ионов, бромид-ионов, хлорид-ионов, сульфат-ионов, бикарбонат-ионов, ионов кальция, магния, натрия, калия, железа (II, III), общую минерализацию определено согласно [13]. Содержание озона определено йодометрическим методом [14]. Йод и бром в буровых водах анализировали путем извлечения их хлороформом и титрования хлороформенной вытяжки раствором тиосульфата натрия в присутствии муравьиной кислоты, которая восстанавливает бром и не реагирует с йодом, что позволяет провести раздельное определение йода и брома при их совместном присутствии [15]. Кислотное число определено согласно [16, 17].

В качестве объекта исследования использована модель попутной пластовой воды из скважины Машевского газоконденсатного месторождения, в состав которой входит, мг/л: I<sup>-</sup> 50, Br<sup>-</sup> 800, Cl<sup>-</sup> 148086, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 215, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 220, Ca<sup>2+</sup> 536, Mg<sup>2+</sup> 4256, Fe<sup>2+</sup> 42, Fe<sup>3+</sup> 0. Общая минерализация 253 г/л. Исходное кислотное число воды 25 мг КОН/г. Изменение кислотности воды осуществляли добавлением раствора щелочи. Озон получали на установке GL – 3189 производительностью 6,63·10<sup>-2</sup> м<sup>3</sup>/час воздуха с концентрацией озона 6,28·10<sup>-2</sup> г-моля/м<sup>3</sup>.

**Результаты.** Известно [10], что превращение

йодид-ионов в йод может происходить в слабокислой среде согласно реакции:



Также известно, что в нейтральной и щелочной среде протекает реакция гидролиза йода с образованием йодноватистой кислоты. Поэтому был исследован интервал кислотности воды 10 – 25 мг КОН/г, который несколько ниже нейтральной (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что с течением времени и приближении кислотности среды ближе к нейтральной степень превращения (СП) увеличивается. При этом увеличение времени контакта оказывает большее влияние по сравнению с изученным интервалом кислотности.

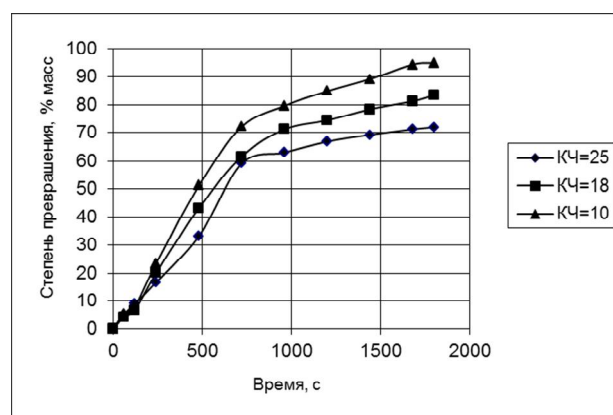


Рис. 1 Изменение степени превращения йодид-ионов от времени и кислотного числа при соотношении озон: йодид-ион 1.

Изменение степени превращения йодид-ионов от времени, мольно-ионного соотношения озон: йодид-ионы и при разной кислотности среды приведено на рис. 2 – 4, из которых следует, что наибольшее влияние на превращение йодидов в йод оказывает время обработки. При этом с увеличением количества озона степень превращения йодидов возрастает, что особенно заметно при меньшей кислотности среды (рис. 2). Увеличение кислотности практически нивелирует влияние озона при мольно-ионных соотношениях больше 1 (рис. 3).

**Обсуждение результатов.** Исследование зависимостей степени превращения от времени обработки, мольно-ионного соотношения реагентов, кислотности среды свидетельствует о том, что путем изменения этих параметров можно достигать высокой степени превращения йодид-ионов (рис. 2 – 4). Очевидно, что более высокие степени превращения при большем мольно-ионном соотношении реагентов обусловлено проскоком газовой фазы. Некоторое увеличение степени превращения при уменьшении кислотности и одинаковом мольно-ионном соотношении подтверждает то, что процесс окисления йодидов озоном можно вести и без сильного подкисления воды.

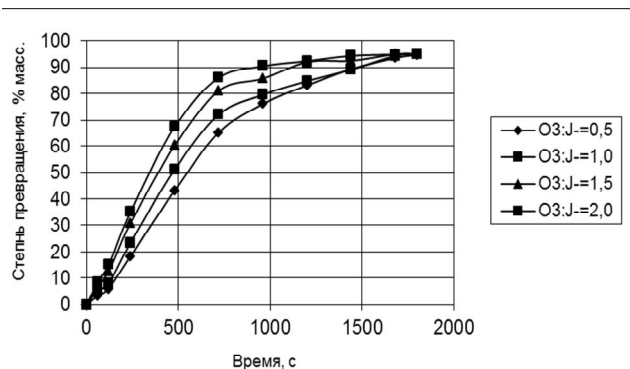


Рис. 2 Степень превращения йодид-ионов от времени при разном мольно-ионном соотношении озон: йодид-ион и кислотности 10 мг КОН/г.

Вместе с тем известно, что, как отмечено выше, в нейтральной и щелочной среде протекает реакция гидролиза йода с образованием йодноватистой кислоты:

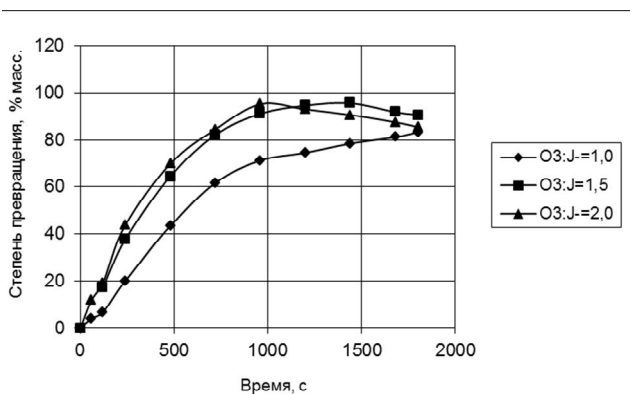


Рис. 3 Степень превращения йодид-ионов от времени при разном мольно-ионном соотношении озон: йодид-ион и кислотности 18 мг КОН/г.

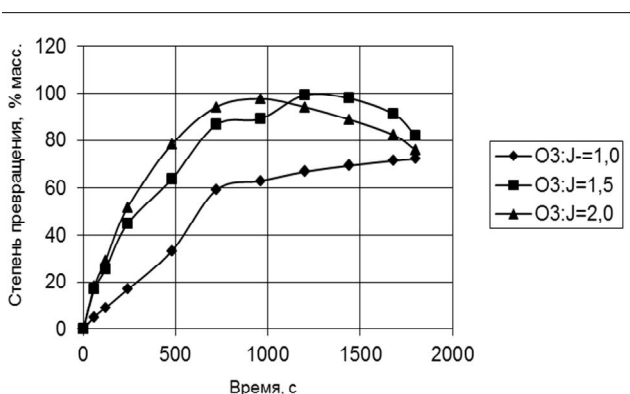
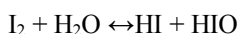
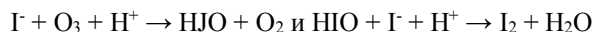


Рис. 4 Степень превращения йодид-ионов от времени при разном мольно-ионном соотношении озон : йодид-ион и кислотности 25 мг КОН/г.



Поэтому для предупреждения гидролиза нужно следить за тем, чтобы среда не приобретала нейтральный или щелочной характер. Изучением реакции взаимодействия йодидов с озоном в присутствии протонов установлено [11], что скорости последовательно протекающих реакций:



оцениваются величинами  $2,4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$  и  $4,4 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ , соответственно.

В тоже время, взаимодействие бромидов с озоном в воде протекает со скоростью  $1,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$  [12]. Такое различие в скоростях реакций говорит о том, что в определенных условиях в реакцию вступают только йодиды. Поскольку константы скорости реакций озонирования йодид-ионов оцениваются величинами в интервале  $10^9 - 10^{12} \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ , то это свидетельствует о том, что эту реакцию можно отнести к мгновенным реакциям. Следовательно, ее протекание почти не должно зависеть от температуры, так как энергии активации должна быть близкие к «0», а время озонирования отражает время контакта между гетерогенными фазами и лимитируется перемешиванием и диффузией, очевидно озона в жидкую фазу, поскольку с увеличением мольно-ионного соотношения реагентов степень превращения возрастает.

Можно допустить, что при взаимодействии озона с йодид-ионами протекают реакции, при которых образуется не только йод. Однако изучение зависимости степени превращения йодид-ионов от степени образования йода в одних и тех же условиях характеризуется прямолинейной зависимостью (рис. 5), которая выходит из начала координат под углом  $45^\circ$ .

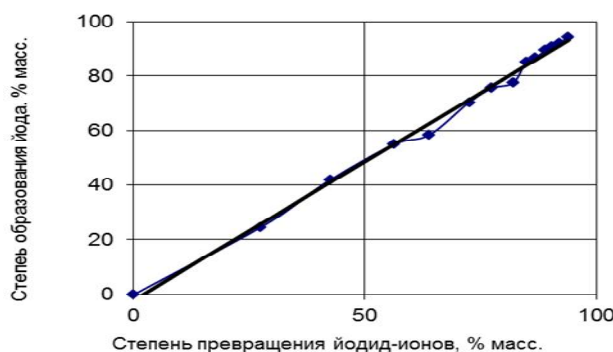


Рис. 5 Зависимость степени превращения йодид-ионов от степени образования йода.

Это подтверждает то, что йодид-ионы расходуются в изученных условиях только на образование йода. Это подтверждается и тем, что в воде после озонирования не обнаружено брома.

**Выводы.**

Установлено, что при озонировании попутной пластовой воды украинского газоконденсатного месторождения йодид-ионы могут превращаться в йод без предварительного подкисления и дополнительного использования катализаторов.

Степень превращения йодид-ионов изменяется с изменением кислотности среды и увеличением мольно-ионного отношения между реагентами.

При увеличении времени озонирования степень превращения йодид-ионов увеличивается, достигая определенного максимума, а потом уменьшается.

Показано, что йодид-ионы попутной пластовой воды могут быть превращены в йод по экологически более безопасной технологии в сравнении с существующими технологиями.

**Список литературы:**

1. Lyday A. *Jodine.* / A. Lyday // U.S. Geological survey minerals yearbook. – 2000. S. 391 – 400.
2. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич М.: Химия, 1995. – 299 с.
3. Пат. 2100271 RU, МПК C01B7/14. Способ выделения йода из буровых вод / Исупов В.К. Галкин Б.Я. Анисимов О.П.; заявитель и патентоотбладатель НПО «Радиевый институт им. В.Г. Холопина»; заяв. 12.09.1995; опубл. 27.12.1997. Режим доступа: freepatent.ru>pftents/2100271.
4. А. с. 1161459 СССР, МПК C01B7/13; опубл. 15.06.85, Бюл. 22.
5. Пат. США 4487752, МПК C01B7/14; опубл. 11.12.84, РЖХ 1985, 18Л29П.
6. А. с. № 575 – 45/3387 – 46 СРСР. Способ выделения йода из буровых вод/ Гогоришвили П.В.; заявл. 18.05.45.
7. Пат. 1139700 А SU C01B7/9. Способ получения брома / Каут В.М., Гобов С.Л., Чусова Л.Л.; заявл. 10.10.82; опубл. 15.02.85. Бюл. №6.
8. Пат. 98104 UA C01B7/00. Спосіб іонообмінного вилучення йоду з природних розсолів / Трохименко О.М., Зайцев В.М., Голуб О.А., Анањева В.В.; заявник і власник КНУ ім. Т. Шевченко; заяв 27.06.2008; опубл. 2012. Бюл. №8. Режим доступа: uapatents.com>6-98104.
9. Пат. 2113402 RU. МПК C01B/14. Способ извлечения йода из растворов/Федулов Ю.Н., Жукова Н.Г, Зорина А.И., Данилов В.П., Краснобаева О.Н., Писаренко, Л.Н.; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН; заявл. 03.10.1993; опубл.20.06.1998. Режим доступа: freepatent.ru>pftents/ 2113402.
10. Пат. 2186721 RU, C01B7/14. Способ извлечения йода из буровых вод /Власов Г.А. Бушина Н.Д. Буравцева Г.И. Мухаметшина Л.В. заявитель и патентодержатель РНЦ «Прикладная химия»; заяв. 22.12.199; опубл. 12.08.2002. Режим доступа: freepatent.ru>pftents /2186721.
11. Pilar E. A. Conversion of iodide to hypoiodous acid and iodine in aqueous microdroplets exposed to ozone / E. A. Pilar. M.J. Gusman, J.M. Rodrigues. // J. environmental sci. and techn. – 2013.-V.47. – PP.10971-10979.
12. Rip G. Rice. Chemistries of ozone for municipal pool and spa water treatment / G. Rice Rip // J. environmental sci. and techn. – 2013. – V.47. – PP.10971–10979.
13. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Недра. 1970. – 488 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1984. – С. 194 – 196.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. М.: Химия, 1965. – 890 с.
16. Мельник А.П., Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини / А.П. Мельник, О.П. Чумак, Т.О. Березка – Харків: Курсор, 2004. – 326 с.
17. Товажнянский Л.Л., Общая химическая технология в примерах, задачах, лабораторных работах и тестах (учебное пособие) / Кошелева М.К., Бухкало С.И.. Москва ИНФРА-М, 2015. С. 447.

**References (transliterated)**

1. Lyday A. *Jodine.* A. Lyday U.S. Geological survey minerals yearbook – 2000. P. 391 – 400.
2. Ksenzenko W. I. Stasinewich D.S [Chimija I technologia broma, joda i ich soedineniy.] Chemistry and Technology of bromine, iodine and compounds thereof. M.: Chemystry, 1995. – 299 P.
3. Pat. 2100271 RU, MPK [Sposob poluchenija joda iz burowich wod] The method of iodine from water drilling / Isupov W.K., Galkin B. JA/Anisimow O.P.; zajawitel i patenoobladatel NPO “Radiewij institut” im. Cholopina; zajaw. 12.09.1955 opubl. 27.12. 1997. Regim dostupu: freepatent.ru>patents/ 2100271.
4. A.s. 1161459 SSSR, MPK C01B7/13; opubl.; 15.06.85, Bjyl. 22.
5. Pat. США 4487752 Method for producing iodine or iodine derivatives, MPK C01B7/14; 11.12.84, RGH 1985, 18L29P.
6. A.s. № 575–45/3387–46 SSSR. [Sposob videleniya joda iz burowich vod] opubl. The method of iodine from water drilling/Gogorichwili P.W.; zajaw. 18.05.45.
7. Pat. 1139700 A, SSSR C01B7/9. A method of producing bromine/ Kaut W.M., Gobov S. L., Chusowa L. L; zajaw.10.10.82; opubl.15.02.85. Bjyl. №6.
8. Pat. 98104 UA C01B7/00. [Sposib ionnobminnogo viluchennyja jodu z pripodnich rozsoliv] Ion exchange method iodine extraction from natural brines / Trochimenko O.M., Zaictev W.M., Golub O.A., Ananjewa W.W.; zajawitel i vlasnik KNU im. T. Chewchenko; zajaw. 27.06.2008; opubl. 2012. Bjyl. №8. Regim dostupu: uapatents.com >6-98104.

9. Pat. 2113402 RU. MPK C01B/14. [Sposob izvlecheniya joda iz rastvorov] The method of extraction of iodine from solutions / Fedulow JU. N., Gukowa N. G., Zorina A.I., Danilow W.P., Krasnobaewa O.N., Pisarenko L.N., zajawitel i patenoobladatel IONCH RAN PAH; zajaw. 03.10.1993; opubl. 20.06.1998. Regim dostupu.
10. Pat. 2186721 RU, C01B7/14. [ Sposob izvlecheniya joda iz burovich vod ] A method of extracting iodine from water drilling] / Wlasow G.A., Buchina N.D., Burawtsewa G.I., Muchametchina L.W., zajawitel i patenoobladatel RNZ "Prikladnaja chimija"; zajaw. 22.12.199; opubl. 12.08.2002. Regim dostupu: freepfent.ru>patents/2186721.
11. Pillar E. A., Guzman M. J., Rodriguez J. M. Conversion of iodide to hypoiodous acid and iodine in aqueous microdroplets exposed to ozone // J. environmental sci. and techn. – 2013. – V.47. – PP. 10971 –10979.
12. Rip G. Rice. Chemistries of ozone for municipal pool and spa water treatment. Facts and Fallacies // The Journal of the Swimming Pool and Spc Indastry. 1995. – V1. – №1. –PP. 25 – 44.
13. Reznikow A.A, Mulikowskaja E.P., Sokolow I. JU., [Analiticheskaay chimia promishltnnih stochnih vod] Methods of analysis of natural waters / A.A. Reznikow,. M.: Nadra. 1970. – 488 p.
14. Lurye YU. YU. [Analiticheskaja chimia promichlenich stochnih wod ] Analytical chemistry of industrial waste water. M.: Chimia, 1984. – P. 194 –196.
15. Charlo G. [ Metodi analiticheskoy chimii] Methods of analytical chemistry. / M.: Chimija, 1965. – 890 p.
16. Melnik A.P., Chumak O.P., Berozka T.O. [Praktikum z chimiji ta tehnologiji poverchnevo-aktivnich pochidnich vuglevodnevoji sirovini ] Workshop on Chemistry and Technology surfactants hydrocarbon derivatives. – Charkiw: Cursor, 2004. – 326 p.
17. Tovazhnjans'kij L.L., Kosheleva M. K., Buhkalo C. I. [Obschaya khimicheskaya tehnologia v primerah, Zadachah, Laboratornih rabotah I tekstah (uchebnoe posobie)] General Chemical Engineering in the examples, problems, laboratory work and testing (manual). Moskov INFRA-M, 2015. P. 447.

Поступила (received) 23.10.2016

*Библиографические описания / Бібліографічні описи / Bibliographic descriptions*

**О превращении йодид-ионов попутно-пластовых вод газоконденсатных месторождений в йод под воздействием озона / Н. Н. Немец // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів.. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016 - № 29 (1209). – С. 14–18. – Библиогр: 17 назв. – ISSN 2220-4784.**

**Про перетворення йодид-іонів супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ у йод під впливом озону / Н. Н. Немец // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016 - № 29 (1209). – С. 14–18 – Бібліогр: 17 назв. – ISSN 2220-4784.**

**About the conversion of iodide ion free water reservoir of gas condensate fields in iodine under the influence of ozone / N. N. Nemets, // Bulletin Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – № 29 (1209). – P. 14–18. – Bibliog.: 17 titles – ISSN 2220-4784.**

*Сведения об авторах / Відомості про авторів / About the Authors*

**Немец Наталья Николаевна** – заведующая отделом, Украинский научно-исследовательский институт природных газов (УкрНИИГаз). г. Харьков, тел.: +380677300867; e-mail: nemec\_nata@mail.ru

**Німець Наталя Миколаївна** – завідувач відділу, Український науково-дослідний інститут природних газів, (УкрНДІГаз), м. Харків, тел.: +380677300867; e-mail: nemec\_nata@mail.ru

**Nemets Natalya Nicolaevna** – department head, Ukraine Research Institute of Nature Gas «UkrNDIGaz», Charkiv, tel.: +380677300867; e-mail: nemec\_nata@mail.ru