УДК 541(64+126)

ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД ХЕМОСОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

З.М. Агзамова

Ташкентский государственный технический университет докторант

У.А. Сафаев

Ташкентский государственный технический университет к.х.н., проф., ТашГТУ, кафедра «Экология и охрана окружающей среды»

Аннотация. В статье приведены материалы о проблемах дефицита йода в нашей республике и показаны возможности извлчения его из состава пластовых вод. Исследованы сорбционные активности анионита, полученного на основе винилхлорацетата и полиэтиленполиамина к йоду по сравнению с промышленной ионообменной смолой АВ-18 и изучены процессы десорбции йода из анионитов. Выявлено, что 6%-ный раствор гидрооксида натрия является более эффективным десорбентом в данной системе.

В статье показана возможность применения анионита на основе винилхлорацетата и полиэтиленполиамина для получения йода из йодсодержащих вод.

Ключевые слова: йод, пластовая вода, винилхлорацетат, полиэтиленполиамин, анионит, сорбция, десорбция.

Аннотация. Мақолада республикамизда йод танқислиги муаммоларига оид материаллар келтирилган ва уни қатлам сувлари таркибидан ажратиб олиш имкониятлари кўрсатилган. Йодни ажратиб олишда винилхлорацетат ва полиэтиленполиамин асоасида олинган анионитнинг самарадорлиги юқори эканлиги кўрсатилган ва уни саноатда мавжуд АВ-18 анионити билан солиштирилган, ҳамда йодни десорбцияси ўрганилиб, 6% ли натрий гидрооксиди энг самарали десорбент эканлиги аниқланган.

Мақолада винилхлорацетат ва полиэтиленполиамин асосида олинган анионитни таркибида йод бўлган сувлардан элементар йод ажратиб олиш учун қўллаш имконияти кўрсатилган.

Калит сўзлар: йод, қатлам сувлари, винилхлорацетат, полиэтиленполиамин, анионит, сорбция, десорбция.

Annotation. The article presents materials on the problems of iodine deficiency in our republic and shows the possibilities of its extraction from the composition of the layer waters. In iodine extraction, anionite obtained in vinylchloracetate and polyethylene-polyamine asoa has been shown to be highly effective, and has been compared to industrially available Av-18 anionite, and iodine desorption has been studied, finding 6% sodium hydrooxide to be the most effective desorbent. The article shows the possibility of using anionite based on vinylchloracetate and polyethylenpoliamine to extract elemental iodine from water containing iodine.

Keywords: iodine, layer water, vinylchloracetate, polyethylenpoliamine, anionite, sorption, desorption.

Введение

Известно, что в нефтедобывающей области под влиянием загрязняющих веществ, происходят неблагоприятные изменения окружающей среды, которые целиком являются результатом деятельности человека, прямо или косвенно меняя распределение приходящей энергии, физико-химические свойства среды и условия существования живых организмов. Эти изменения могут влиять на человека непосредственно через воду и продукты питания. Они также могут воздействовать на человека, ухудшая свойства используемых им вещей, условий отдыха и работы.

Одним из веществ загрязняющее окружающую среду являются пластовые воды, выбрасываемые из разделительных установок при переработке нефти.

Согласно данным химических анализов в составе пластовых вод выявлены повышенные концентрации:

№	Наименование соединения	Результаты химического анализа, мг/л	Минимально допустимая концентрация, мг/л
1	Литий	42,5	10
2	Цезий	1,0	0,5
3	Стронций	600	300
4	Йода	38,9	10
5	Брома	474,7	200
6	Окись бора	353	250

Однако, в связи с разработкой нефти с закачкой поверхностных вод, целесообразность извлечения указанных компонентов представляет трудность из-за разубоживания пластовых вод.

Вышеприведенные были получены при анализе пластовых вод скважин, в которых выкачивают нефть с большим количеством пластовых вод.

Вышеуказанная данные были получены в результате анализа пластовой воды скважин, добывающих нефть с большим количеством пластовой воды

Эти воды представляют собой крепкие маточные рассолы хлоридно-кальциевого состава, характерные для внутри солевых отложений, с очень высокой минерализацией (**от 216 до 585 г/л**) в ионно-солевом составе преобладают хлор (**142-390 г/л**) и щелочи (**37-70 г/л**).

Рациональное использование природных ресурсов, создание на их основе импортзамещающих целевых продуктов одно из главных направлений экономического развития Республики Узбекистан. К таким продуктам относится йод. Из-за отсутствия промышленного производства Узбекистан вынужден его импортировать.

Как известно, что среди галогенов йод является необходимым для животных и человека микроэлементом. Йод содержится в недостаточном

ISSN 3030-3907

количестве или не сбалансирован с некоторыми другими микроэлементами (*Co, Mn, Cu*), с этим связано распространение в этих зонах эндемического зоба. Среднее содержание йода в почвах около 3·10-4%, в растениях около 2·10-4%. В поверхностных питьевых водах йода мало (от 10-7 до 10-9%). В приморских областях количество йода в 1 $м^3$ воздуха может достигать 50 мкг, в континентальных и горных - составляет 1 или даже 0,2 мкг.

Поглощение йода растениями зависит от содержания в почвах его соединений и от вида растений. Некоторые организмы, так называемые концентраторы йода, например, морские водоросли фукус, ламинария, филлофора накапливают до 1% йода, некоторые губки до 8,5%. В организме человека накапливается от 20 до 50 мг йода, в том числе в мышцах около 10-25 мг, в щитовидной железе в норме 6-15 мг.

Препараты, содержащие йод, обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами, они оказывают также противовоспалительное и отвлекающее действие; их применяют наружно для обеззараживания ран, подготовки операционного поля. При приеме внутрь, препараты йода оказывают влияние на обмен веществ, усиливают функцию щитовидной железы. Малые дозы йода (микройод) тормозят функцию щитовидной железы, действуя на образование тиреотропного гормона передних долей гипофиза. Поскольку йод влияет на белковый и жировой (липидный) обмен, он нашел применение при лечении атеросклероза, так как снижает содержание холестерина в крови; повышает также фибринолитическую активность крови. Среднее содержание йода в земной коре $4 \cdot 10^{-1}$ % по массе. В мантии и магмах и в образовавшихся из них породах (гранитах, базальтах) соединения йода рассеяны; глубинные минералы йода неизвестны. История йода в земной коре тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией. В биосфере наблюдаются процессы его концентрации, особенно морскими организмами (водорослями, губками). Известны 8 гипергенных минералов йода, образующихся в биосфере, однако они очень редки. Основным резервуаром йода для биосферы служит мировой океан (в 1 литре в среднем содержится 5-10 грамм йода). Из океана соединения йода, растворенные в каплях морской воды, попадают в атмосферу и переносятся ветрами на континенты. Местности, удаленные от океана или отгороженные от морских ветров горами, обеднены йодом.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что йодсодержащих объектов в природе достаточно много, но основными источниками промышленного извлечения йода являются попутно-нефтяные, термальные воды артезианских бассейнов, морские водоросли, а также рапы буровых скважин.

Йод извлекают из вышеуказанных объектов, в основном, сорбционными, экстракционными, воздушно-десорбционными и другими методами.

ISSN 3030-3907

Существуют методы получения йода из золы морских водорослей методом осаждения, а из буровой воды крахмальным молоком или органическим веществом.

Известен способ выделения йода из промышленных растворов окислением перекисью водорода и экстракцией трибутилфосфатом, при этом перекись водорода вводили под слой трибутилфосфата.

Описан процесс адсорбции йода подложками из смол, происходящим при контакте компонентов в закрытом сосуде (при встряхивании, вибрации и т.д.). В качестве подложек используют углеводородные, акрилатные, винил ацетатные, полиэфирные, фенольные и другие смолы, а также древесину, бумагу, резину. Обработанные йодом подложки применяют в медицине.
Известно способ извлечения йода из отбросных растворов, образующихся в производстве органических йодидов и содержащие йодоорганические соединения. Эти растворы обрабатывают при pH 0,5-5 и температуре 20-60 °C порошкообразным или гранулированным металлом из ряда, включающего *Zn, Sn, Al*, *Fe*, в результате чего из раствора выделяется свободный элементарный йод.

Запатентован метод извлечения йода, по которому йодиды окисляют без подкисления гипохлоритом натрия и одновременно экстрагируют йод в жидкую органическую фазу. Далее йод извлекают из последнего и очищают твердофазным методам с помощью металлической меди.

Рассмотрен метод очистки газа от некоторых компонентов, основанный на адсорбции и их электрохимическом взаимодействии с материалом электрода.

Исследована реакционная модель удаления CO_2, NO и SO_2. Показано, что степень взаимодействия не зависит от начальной концентрации газа, а с возрастанием величины тока уменьшается выход по току, а степень превращения возрастает с увеличением расхода электролита. Электрохимические методы получения йода из водных растворов изучены недостаточно.

Исследован процесс получения йода из йодбромсодержащих подземных вод. Установлено, что характер анодного процесса окисления йодид-ионов в сложных по составу йодидных растворах не отличается от анодного процесса в чистых растворах. Органические примеси в промышленных йодидных растворах не оказывают существенного влияния на электродный процесс.

Среди сорбционных методов особое место занимают ионообменные смолы, которые в последнее время нашли широкое применение в процессах извлечения йода из йодсодержащих вод и растворов. Метод характеризуется содержанием в ионообменных смолах различного рода ионогенных групп, с помощью которых протекает процесс ионного обмена между ионами йода и фиксированными ионогенными группами, в результате чего йод концентрируется в ионообменных смолах.

ISSN 3030-3907

В последние годы в ряде стран для извлечения йода из природных вод и технологических растворов широко применяют волокнистые сорбенты, созданные на основе ионообменных смол. В частности, методом сорбции йода в Чехии проведен контроль равномерности фиксации полиэтиленовых волокон. Обсуждены факторы, влияющие на результаты испытания. Предложен способ оценки равномерности фиксации с точки зрения настоящего метода.

В данной работе изучена сорбционная способность различных промышленных и новых анионитов к йоду (ПВП). Нами изучена сорбционная способность синтезированного анионита на основе взаимодействия винилхлорацетата с полиэтиленполиамином (ПВП) и промышленного анионита АВ-18 к йоду. Определение сорбционной способности сорбента было проведено в статических условиях из 0,1 н раствора йода в йодиде калия в зависимости от времени контакта анионита с раствором. Навески анионита (0,5 г с точностью до четвертичного знака) были помещены в колбы с притертыми пробками, залиты по 100 *мл* 0,1 *н* раствора йода в йодиде калия. Через соответствующий промежуток времени образцы отфильтровывали и фильтрат был использован для определения содержания элементарного йода. Определение содержание элементарного йода проведено титрованием 0.1 *н* раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала и потенциометрическим методом.

Наиболее эффективным показал себя ионит, полученный самопроизвольной полимеризацией винилхлорацетата с полиэтиленполиамином.

Физико-химические характеристики исследуемого образца, следующие:

– ионная форма – Cl
– влажность, *%* - 7,4
– набухаемость, *мл/г* - 5,0
– зернение, *мм* - 0,5 + 3,0
– насыпной вес, *г/мл* - 0,44
– полная обменная емкость - (pH = 3 по HCl) 6,8 *мг·экв/г*
– цвет - красно-коричневый

Результаты сорбции йода анионитами ПВП и АВ-18 при различных pH средах представлены в табл.1. Из таблицы видно, что наибольшая скорость сорбции йода наблюдается впервые часы. Равновесие практически наступает через 8-10 часов, затем количество поглощенного йода почти не увеличивается.

Результаты проведенных исследований показывают, что сорбционная способность анионита ПВП по йоду намного больше, чем промышленный анионит АВ-18 и максимальное извлечение йода наблюдается при более кислой среде (pH=2), что составляет 88-92 %. Это объясняется, по-видимому, более регулярной структурой синтезированного анионита в результате самопроизвольной полимеризации винилхлорацетата при взаимодействии с

ISSN 3030-3907

полиэтиленполиамином [2].

Таблица 1.

Сорбция йода анионитами во времени при различных значениях pH среды

№	pH среды	Сорбция йода (мг/л) во времени (*час*)				
		2	6	10	14	18
Анионит на основе взаимодействия винилхлорацетата с полиэтиленполиамином						
1	2	46.23	68.34	84.12	88.27	91.44
2	5	36.33	58.24	72.26	76.80	77.58
Анионит АВ-18						
1	2	21.44	34.85	42.62	44.59	45.05
2	5	12.23	22.75	32.43	34.48	34.78

Изучение процесса десорбции йода из анионитов нами проведено с применением растворов серной и соляной кислот, перекиси водорода, тиомочевины, едкого натрия, аммиачной воды и её смеси с гидрооксидом натрия. Среди испытанных десорбентов наилучшими оказались 2-10%-ный раствор NaOH. Для выявления эффективности применяемых десорбентов опыты проводили в статических условиях. При этом масса насыщенного йодом анионита составляла 0,2 г. Последний содержал более 90,08-90,02 *мг* йода. Насыщенный йодом анионит помещали в пробирки и туда же вливали по 10 мл раствора гидроксида натрия от 2 до 10%. Далее каждые 10 минут определяли количество йода, перешедшего в раствор экстракционно-титриметрическим методом анализа.

По полученным результатам опытов можно отметить то, что использованный нами десорбент является наиболее эффективным для проведения процесса десорбции (табл.2.).

Таблица 2.

Извлечение йода из анионитов в зависимости от концентрации гидроксида натрия

№	Концентрация гидроксида натрия, %	Десорбция йода (%) во времени (*мин*)				
		10	30	50	70	90
Анионит на основе взаимодействия винилхлорацетата с полиэтиленполиамином						
1	1	76.28	88.64	89.12	89.87	90.44
2	6	68.37	78.20	87.23	87.80	88.08
Анионит АВ-18						
1	1	61.44	74.85	82.62	84.50	85.16
2	6	52.23	72.75	82.46	84.58	84.98

Таким образом, проведены исследования по сорбционной активности анионита, синтезированного самопроизвольной полимеризацией винилхлорацетата при взаимодействии с полиэтиленполиамином по

ISSN 3030-3907

сравнению с промышленной ионообменной смолой АВ-18 и показана возможность применения данного анионита для получения йода из йодсодержащих вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туляганов Х.Т., Ходжибаев Н.Н., Бедер Б.А., Хасанова А.А. Подземные воды - минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана. Ташкент «ФАН»,1989, с. 198-220.
2. Бабадзе А.Н. Геохимические особенности распределения рассеянных элементов (J и Br) в пластовых водах. // Труды молодых ученых. – №3 – 2010. – С.11-15.
3. Пунанова С.А. Сопряженность процессов накопления микроэлементов в нефтях и пластовых водах //Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе (теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы) – М.: ГЕОС, 2007. – С. 140-147.
4. Сафаев У. А., Ходжаев Ш.Ф., Сафаев Ф.У., Мухамеджнов М. Изучение свойств ионитов на основе трехмерных полимеров винилхлорацетата при взаимодействии их с полиаминами.// Материалы Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы». Ташкент 19 сентябрь 2013, с.107-109.
5.Самтанова Д.Э. Сорбционное извлечение йода и брома из пластовых минерализованных вод при помощи ионнообменных смол // Современные проблемы науки и образования. -2014. -№6.; URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=16769 (дата обращения: 07.03.2022).

ISSN 3030-3907