

УДК 661.46.47

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЙОДА
ИЗ ПОПУТНО–ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ****ECOLOGICALLY SAFE TECHNOLOGY OF RECEIVING IODINE FROM
PASSING AND RESERVOIR WATERS OF GAS CONDENSATE FIELDS**©*Немец Н. Н.**Украинский научно–исследовательский институт природных газов
г. Харьков, Украина, nemec_nata@mail.ru*©*Nemets N.**Ukrainian Research Institute for Natural Gases
Kharkov, Ukraine, nemec_nata@mail.ru*©*Мельник А. П.**д–р техн. наук**Украинский научно–исследовательский институт природных газов
г. Харьков, Украина, vkdgas@yandex.ru*©*Melnik A.**Dr. habil., Ukrainian Research Institute for Natural Gases
Kharkov, Ukraine, vkdgas@yandex.ru*©*Решетняк Е. А.**канд. хим. наук, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина
г. Харьков, Украина, weresh@mail.ru*©*Reshetnyak E.**Ph.D., Karazin Kharkiv National University
Kharkov, Ukraine, weresh@mail.ru*

Аннотация. Рассмотрено влияние времени, кислотности, минерализации, концентрации ионов йода, мольно–ионного отношения реагентов на степень образования йода при озонировании минерализованной воды. Создано ряд статистических математических моделей. Оценено скорость реакции озонирования. Получены результаты, которые могут быть использованы для создания более безопасной технологии получения йода из попутно–пластовой воды.

Abstract. The influence of time, acidity, salinity, concentration of iodine ion, molar ratio of reactants for the degree of formation of iodine in the ozonation of mineralized water. We created a number of statistical mathematical models. It is estimated the reaction rate of ozonation. The results obtained, which can be used to create a more secure technology of iodine from passing the produced water.

Ключевые слова: время, концентрация, йод, озонирование, минерализация, вода.

Keywords: time, concentration, iodine, ozone treatment, salinity, water.

Сбрасывать попутно–пластовые воды (ППВ) газоконденсатных и нефтяных месторождений в реки и на грунт не допустимо потому, что по государствам СНГ их объем достигает 100 км³ в год, что создает угрожающую ситуацию для окружающей природной среды. В [1], указано, что попутно–пластовые воды, которые попадают на поверхность вместе с нефтью и газом могут быть источником для производства йода, брома и других

веществ. Известно, что, содержание йода в попутных водах нефтяных и газовых месторождений изменяется в пределах 10–120 мг/л, из которых 90–95% составляют йодиды [2]. Мировое производство йода находится на уровне 30 тыс. т/год, что не покрывает необходимые мировые потребности. В Украине производство йода отсутствует. Во время разработки отечественных газоконденсатных месторождений (ГКМ) вместе с углеводородами добываются ППВ, которые относятся к побочным продуктам технологии добычи углеводородов и должны возвращаться в недра без предоставления негативного воздействия окружающей природной среде и основному производству. В Украине такие воды возвращают в глубокие горизонты [3]. Анализом состава ППВ отечественных ГКМ установлено, что концентрация йодид-ионов, в основном, находится в интервале 10–100 мг/л. Низкая концентрация растворов обуславливает необходимость разработки как соответствующих технологий извлечения йода и возврата их в пласт, так и оперативный контроль компонентного состава. Согласно известных технологий, йод извлекают из концентрированных растворов с использованием экологично и коррозионно небезопасных соляной или серной кислот, хлора или гипохлорита натрия, серы диоксида. Потому создание более экологически безопасных технологий извлечения йода при его низкой концентрации в растворах и возврат ППВ в пласт есть актуальной проблемой. Одной из задач проблемы есть разработка технологии возврата ППВ в пласт после извлечения йода без использования вредных веществ и снижение токсических выбросов. Известно, что йодид-ионы могут превращаться в йод при взаимодействии с озоном. Технология извлечения йода из ППВ ГКМ — не разработана, в связи с отсутствием данных о технологических параметрах процесса.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известные технологии возврата ППВ в пласт состоят в том, что после отделения природного газа, газового конденсата или нефти их собирают в емкости и после оценки компонентного состава на совместимость с водами пласта-коллектора, доставляют на пункты для возврата их в пласт через нагнетательные скважины после избавления от механических примесей и ионов железа (II), что достигается путем отстаивания [3]. Недостатком таких технологий есть то, что в них не предусмотрено использование ценных добытых из подземных горизонтов веществ, а именно йода. Действующая производственная технология получения йода из буровых вод [4] основана на окислении йода в предварительно подкисленной воде до величины $\text{pH} \approx 2$ соляной или серной кислотой до элементарного йода (хлором или хлорной водой). При действии хлора протекает реакция $2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$ и в воде образуется молекулярный йод, который сильным потоком воздуха с примесью тумана SO_2 выдувается из воды в газовую фазу. Эту газовую смесь подают в скруббер с раствором восстановителя (Na_2SO_3), где йод превращается в ион I^- и концентрируется до содержания ≥ 30 г/л. Концентрат повторно окисляют хлором с последующим отделением йода фильтрацией. Потом йод очищают от органических примесей. Необходимо отметить то, что при нейтрализации подкисленных вод серной кислотой выпадают трудно растворимые сульфаты кальция, бария, а расход кислоты в зависимости от щелочности раствора может достигать до 1000 кг на 1 кг йода. Известно [4] использование озона как окислителя в слабо кислой среде и насыщении буровой воды CO_2 . Озон в воду с величиной pH 7–8 подают в таком количестве, чтобы все йодид-ионы окислились до йодат-ионов. После чего добавляют коррозионно агрессивную серную кислоту и 4–5 таких же объемов не окисленной исходной буровой воды. Йодиды реагируют с йодатами с образованием йода. Недостатки таких технологий состоят в том, что при их осуществлении используют ряд коррозионно агрессивных веществ. Использование для окисления йодидов пероксида водорода с последующей экстракцией йода трибутилфосфатом также не нашло развития в связи с использованием дорогих реагентов [5]. Известно [6] извлечение йода из буровых вод путем обработки предварительно

подкисленной воды воздухом с инициатором окисления озоном в присутствии соли двухвалентного железа. Концентрация озона в воздухе 0,5–1,1 мг/л.

Цель и задачи исследования

В настоящее время отсутствуют данные относительно влияния технологических параметров, как основы создания экологически безопасных технологий, на степень образования йода озонированием ППВ с целью его извлечения и оценки возврата в пласт. Для осуществления поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить закономерность воздействия времени озонирования ППВ, мольно–ионного отношения реагентов на степень образования йода;
- выяснить воздействие кислотности (pH) и минерализации (M) среды, концентрации йодид–ионов (J^-) и железа (Fe^{2+}), поверхности контакта между фазами;
- оценить скорость реакции превращения йодид–ионов в йод.

Использованные материалы, оборудование и методы анализа

Для исследования использовали модели смесей СПВ, в состав которых входят, мг/л: J^- -ионов 10–90, Br^- -ионов — 800, натрия хлорида — 200000, Fe^{2+} — 0–66. Для обеспечения необходимых концентраций J^- -ионов использовали KJ марки х. ч., Br^- -ионов — KBr марки х. ч., Fe^{2+} -ионов — $FeSO_4$ марки ч., натрия хлорид марки ч. Для получения озонозооной смеси использовали озонатор типа GL продуктивностью $6,63 \times 10^{-2}$ м³/час с концентрацией озона $6,28 \times 10^{-2}$ г–моль/м³. Озонирование ППВ осуществляют при использовании цилиндрического реактора, который оборудован диспергирующим устройством. В реактор загружают 100–400 мл ППВ и через диспергатор подают заданное время озонозооной смеси. В реакционной смеси определяют концентрацию йода титрованием гипосульфитом натрия согласно [7]. Степень образования йода (CO) определяют как соотношение текущей концентрации йода к теоретически возможной концентрации при полном превращении йодид–ионов в йод.

Результаты исследований влияния технологических параметров на озонирование ППВ

В связи с тем, что практически на всех месторождениях в природном газе присутствует углерода диоксид, ППВ насыщены этим компонентом. Поэтому кислотность воды может изменяться по величине pH от $\approx 3,5$ до 6,5–7,0. Исходя из этого, исследовано влияние времени обработки ППВ озоном (Рисунок 1) при разных величинах начальной кислотности H_o (C_n , г–ион/л; $KЧ$, мг KOH /л, где C_n — концентрация ионов водорода, $KЧ$ — кислотное число): 3,78 ($1,659 \times 10^{-4}$; 9,31), 5,86 ($1,38 \times 10^{-6}$; 0,077) и 6,26 ($5,495 \times 10^{-7}$; 0,03). Для сравнения приведены результаты озонирования при отсутствии кислотности. Из Рисунка 1 видно, что увеличение времени обработки обуславливает увеличение степени образования йода, а его максимум при минимальной кислотности наступает в интервале 150–200 с и со временем начинает снижаться. Уменьшение кислотности до 5,86 и 6,26 обуславливает смещение максимума образования йода в интервале 200–250 с (Рисунок 1). Необходимо отметить то, что при увеличении кислотности после 200 с реакции происходит заметное уменьшение концентрации йода и, соответственно, уменьшение степени образования йода. При этом полученные зависимости описываются уравнениями регрессии с коэффициентом корреляции в пределах 0,985–0,992, что может быть использовано для прогнозирования и корректировки процесса озонирования. В слабо щелочной среде сначала также наблюдается накопление йода, как и в кислых средах, а через определенное время — очевидна тенденция к его снижению.

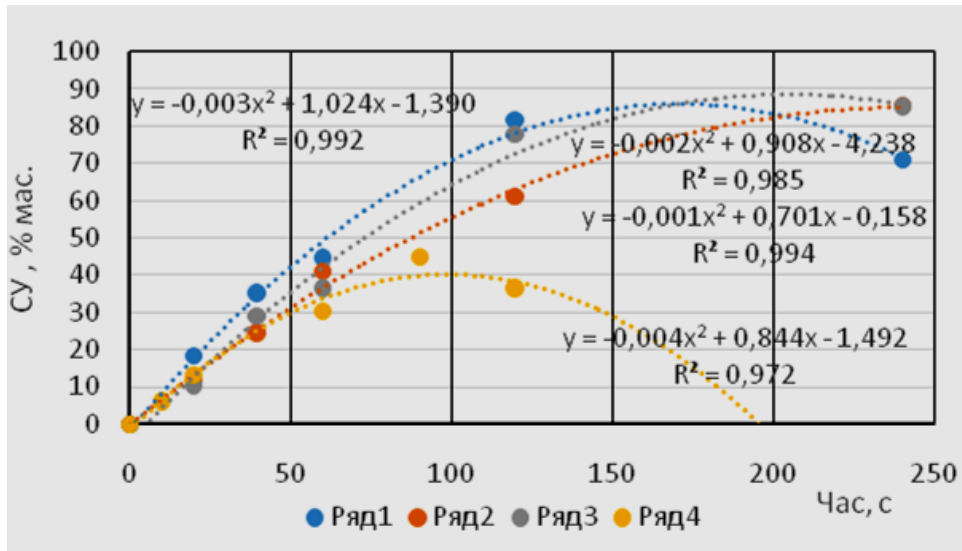


Рисунок 1. Зависимость степени образования йода (CO) от времени озонирования и кислотности, где 1 — pH₀ = 3,78; 2 — pH₀ = 5,86; 3 — pH₀ = 6,26; 4 — pH₀ = 7,3.

Изучение изменения степени образования йода от времени при изменении минерализации от 10 г/л до 200 г/л (Рисунок 2) указывает на то, что со временем степень образования йода увеличивается, достигая при разных минерализациях определенного максимума, который наблюдается через ≈ 200–250 с. При этом наибольшую степень образования йода получено при наибольшей из исследуемых минерализаций. Из сопоставления степени образования йода при изменении минерализации установлено то, что за одно и тоже время озонирования увеличение минерализации обуславливает почти линейные изменения степени образования в интервале 20–60 с (Рисунок 2). Увеличение времени озонирования до 120–240 с обуславливает четкую не линейную зависимость между степенью образования йода и изменениями минерализации, которая характеризуется минимумом при минерализации 100 г/л (Рисунок 2).

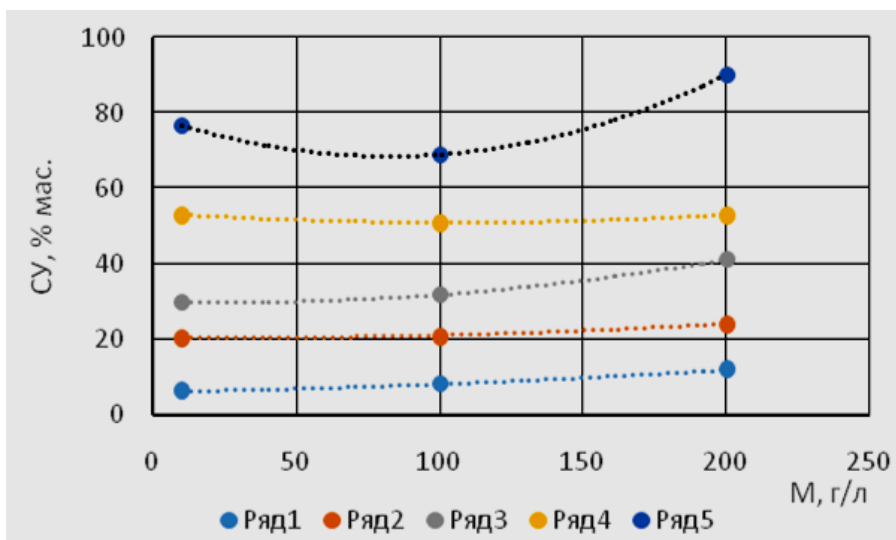


Рисунок 2. Изменение степени образования йода (CO) от минерализации (M) и времени озонирования, где 1 — 20 с; 2 — 40 с; 3 — 60 с; 4 — 120 с; 5 — 240 с.

Признаки такого минимума присутствуют и при меньшем времени озонирования. При этом во всех случаях большая степень образования йода наблюдается через 240 с озонирования.

При изменении концентрации йодид-ионов (Рисунок 3) зависимость CO от времени озонирования характеризуются максимумами, которые смещаются при увеличении ионов I^- в сторону увеличения времени обработки. То есть увеличение концентрации требует большего времени для того, чтобы достигнуть максимального значения степени CO .

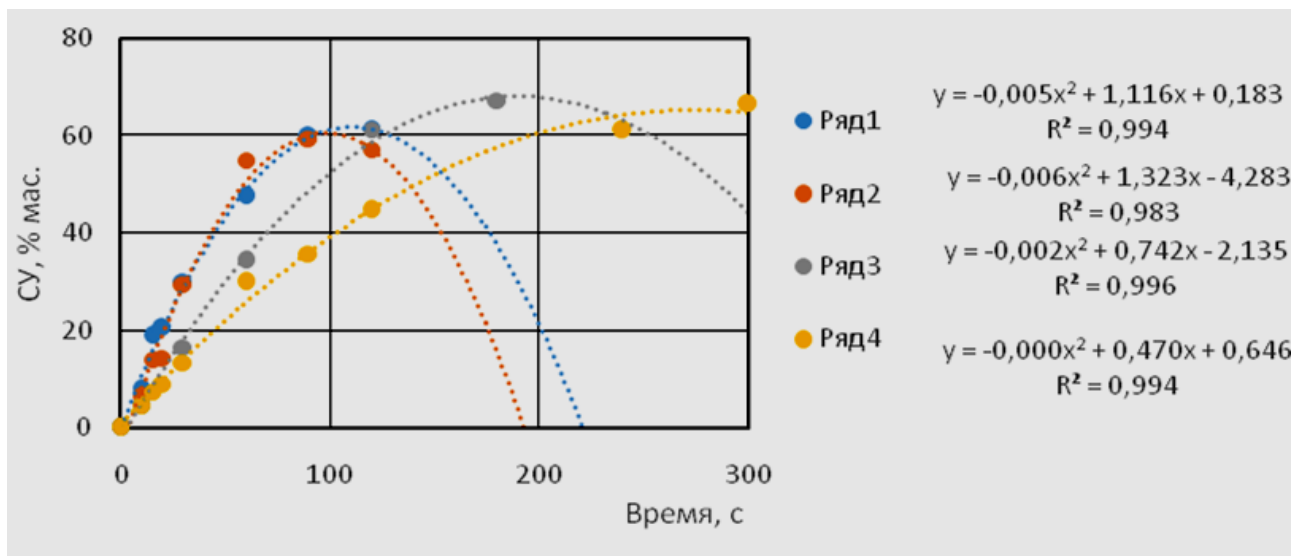


Рисунок 3. Изменение степени образования (CO) от времени при изменении концентрации I^- , 1 — 10 мг/л; 2 — 30 мг/л; 3 — 50 мг/л; 4 — 70 мг/л.

Анализ изменений CO от мольно-ионного отношения реагентов (Рисунок 4) свидетельствует о том, что при концентрациях I^- -ионов 10–70 мг/л в начале процесса озонирования наблюдаются линейные зависимости. При этом при концентрации йода 10 мг/л линейная и нелинейная зависимости почти сохраняются потому, что коэффициенты аппроксимации равняются 0,9612 и 0,9879, соответственно.

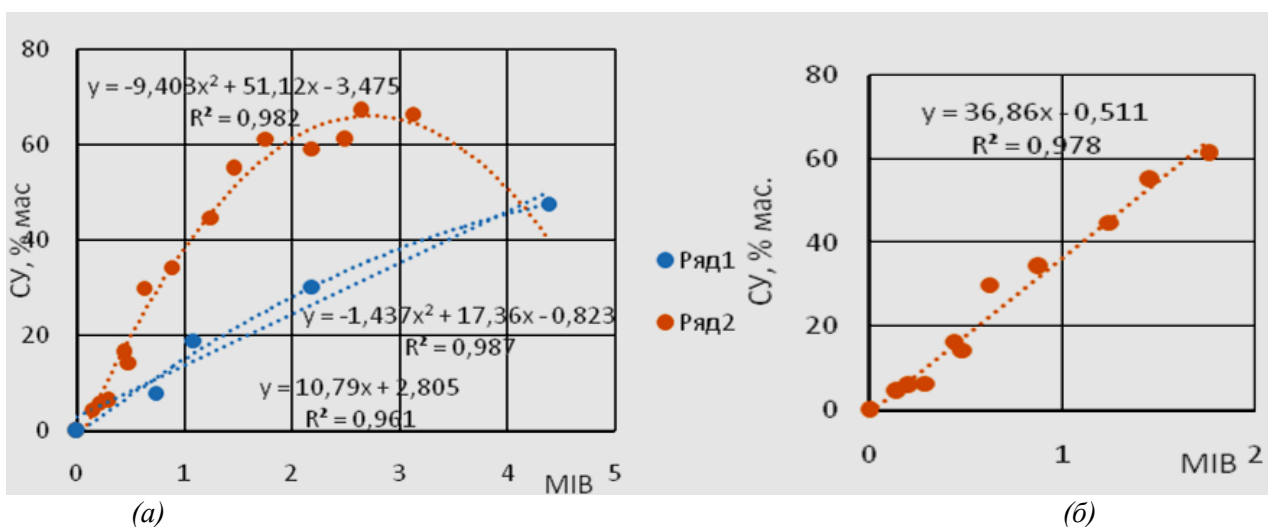


Рисунок 4. Изменение степени образования (CO) от мольно-ионного отношения (MIB) при концентрации I^- 10 мг/л (1) и 30–50–70 мг/л (2) — (а) и только при концентрации 30–50–70 мг/л (б).

Увеличение их концентрации до 30–70 мг/л обуславливает отклонение от линейной закономерности. В тоже время, если при концентрациях йодид-иона 30–70 мг/л величину *МИО* поддерживать до ≈ 2 , то наблюдается линейная зависимость между *МИО* и *СО* (Рисунок 4 (б)). С учетом того, что максимум на зависимости (Рисунок 4 (а)) начинается с $МИО > 2$, то такую упрощенную зависимость можно использовать для прогнозирования степени образования йода при расходе озона, которые обеспечивают $МИО \leq 2$.

Сопоставление и анализ результатов исследования

На основании исследования влияния времени озонирования и минерализации на степень образования йода (Рисунок 2) создано математическую статистическую модель:

$$CY = (a_1 - a_2)M^2 - (a_3 - a_4)M + (a_5 + a_6),$$

которая адекватно со средним отклонением 3% абс. описывает экспериментальные данные (Таблица 1), где *t* — время озонирования, с; *M* — минерализация, г/л; $a_1 = 7 \times 10^{-6}$, $a_2 = 0,0002$; $a_3 = 0,0013$; $a_4 = 0,0614$; $a_5 = 0,2869$; $a_6 = 12,726$.

Таблица 1.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ (*E*) И РАСЧЕТНЫХ (*P*)
ВЕЛИЧИН СТЕПЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ЙОДА
ПРИ ИЗМЕНЕНИЯХ ВРЕМЕНИ ОЗОНИРОВАНИЯ И МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ

Время, <i>c</i>	Степень образования йода, % масс. при минерализации, г/л								
	10 г/л			100 г/л			200 г/л		
	<i>e</i>	<i>p</i>	Δ	<i>e</i>	<i>p</i>	Δ	<i>e</i>	<i>p</i>	Δ
20	6,3	17	10,7	8,2	14,3	6,1	12,0	9,0	3,0
40	20,3	21,9	1,6	20,9	25,9	5,0	24,1	25,8	1,4
60	29,8	29,7	0,1	31,7	30,5	1,2	42,1	41,2	0,9
120	68,8	71,3	2,5	50,8	44,1	6,7	53,0	53,8	0,8
240	76,6	79,1	2,5	68,8	71,3	2,5	90,1	90,6	0,5

Примечание: Δ — отклонение определено как $[e - p]$.

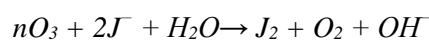
На основании изменений степени образования йода в жидкой фазе от *МИО* и концентрации ионов йода 30–70 мг/л (Рисунок 4) найдено уравнение:

$$CY = a \times MIB^2 + b \times MIB + c,$$

где $a = -9,403$; $b = 51,1$; $c = -3,473$, расчеты по которому степени образования йода согласовываются с экспериментальными результатами с отклонением в пределах 0,1–5,1% при средней величине 2,6% (Таблица 2).

Оценка влияния поверхности (*S*) контакта между фазами (Рисунок 5) свидетельствует о том, что с ее увеличением увеличивается степень образования йода, а с учетом низкой концентрации озона в воздухе — о том, что лимитирующей стадией процесса озонирования может быть массоперенос, а именно диффузия озона в жидкую фазу.

При допущении, что абсорбированный озон полностью реагирует с J^- -ионом, скорость поглощения озона равна скорости расхода J^- -иона, константу скорости реакции можно оценить по J^- -иону [8], как это сделано в [9]. Тогда скорость (*V*) реакции:



можно записать как: $V = n \times -(dJ^-/dt) = [O_3]a (D_{O_3}kJ^-)^{0,5}$, которое после интегрирования приобретает вид линейного уравнения (Рисунок 6):

$$(J_0^-)^{0,5} - (J^-)^{0,5} = \{[O_3]a (D_{O_3}k)^{0,5}\}t = Kt,$$

где J_0^- , J^- , начальная и текущая концентрация J^- -ионов, $[O_3]$ — концентрация озона, a —поверхность контакта, D_{O_3} — коэффициент диффузии озона, k — константа скорости реакции второго порядка.

Таблица 2.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ (e) И РАСЧЕТНЫХ (p) ВЕЛИЧИН СТЕПЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ЙОДА ($СУ$) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЬНО–ИОННОГО ОТНОШЕНИЯ (МИО) ОЗОН: J^- -ИОНЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ J^- — 30, 50, 70 мг/л.

МИО	Степень образования йода, % масс., при концентрациях J^- , мг/л								
	30			50			70		
	e	p	Δ	e	p	Δ	e	p	Δ
0,146				4,4	3,9	0,5			
0,208							5,9	6,7	0,8
0,293	6,3	10,7	4,4						
0,44				16,5	17,3	0,8			
0,486	14,3	19,1	4,8						
0,625							29,9	24,9	5,1
0,88				34,3	34,2	0,1			
1,25							44,8	45,7	0,9
1,459	55,0	51,1	3,9						
1,76				61,2	57,4	3,8			
2,19	59,3	63,4	4,1						
2,5							61,1	65,5	4,4
2,64				67,2	65,9	1,3			
3,12							66,5	64,5	2,0

Примечание: Δ — отклонение определено как $[e-p]$.

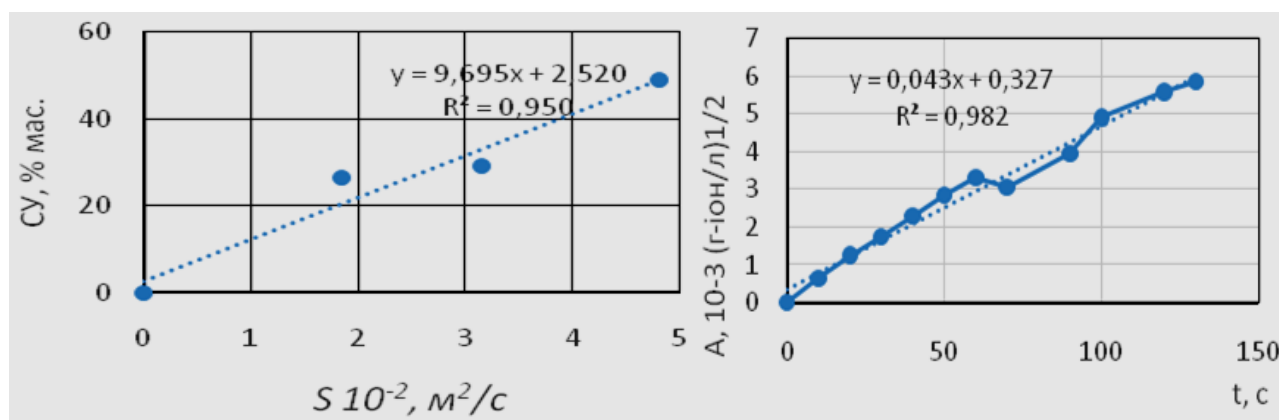


Рисунок 5. Зависимость степени образования йода ($СУ$) от поверхности контакта фаз (S).

Рисунок 6. Зависимость $[Jo^-]^{0,5} - [J^-]^{0,5}(A)$ от времени озонирования (t).

Обработка экспериментальных данных согласно этому выражению свидетельствует о том, что полученная зависимость — линейна. (Рисунок 6). Это дает основание говорить, что реакция озонирования может подчиняться закономерностям реакций второго порядка. А найденный коэффициент K позволяет оценить константу скорости такой реакции согласно выражения $k^{0,5} = K/([O]_3 a D_{O_3}^{0,5})$. Найденную таким методом константу скорости реакции оценено величиной 7×10^7 г–моль/м³ с. Это подтверждает то, что реакция взаимодействия озона с ионом J^- происходит очень быстро и согласовывается с данными [9], а сам процесс озонирования определяется диффузией озона, поскольку его коэффициент диффузии в воде составляет 1,74 м²/с, а в воздухе — 0,178 см²/с при коэффициенте массоотдачи озона в воду $2,8 \cdot 10^{-4}$ м/с [10].

Выводы

1. Исследованиями установлено, что в большинстве случаев зависимость изменений степени образования йода под воздействием времени, кислотности, минерализации, концентрации йодид-ионов можно отнести к зависимости с экстремумами.

2. Найдены математические статистические модели, которые адекватно с допустимыми отклонениями описывают изменения степени образования йода от минерализации, времени озонирования, мольно-ионного соотношения реагентов.

3. По найденной величине константы скорости реакцию озонирования можно отнести к мгновенным реакциям.

4. Полученные результаты получения йода озонированием попутно-пластовых вод минерализованных вод, которые поступают на поверхность при добыче углеводородов, с йодид-ионами могут быть использованы для создания эффективной более экологически безопасной технологии в сравнении с известными.

Список литературы:

1. Воронов А. Н., Тудвачев А. В., Извлечение промышленных компонентов из попутных нефтяных вод. Режим доступа: <http://energyfuture.ru/izvlechenie-promyshlennykh-komponentov-iz-poputnykh-neftyanykh-vod> (дата обращения 11.09.2016 г.).

2. Басков Е. А., Суриков С. Н. Гидротермы Земли. Л.: Недра, 1989. 245 с.

3. Гаев А. Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности. Л.: Недра, 1981. 166 с.

4. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия, 1995, с. 300.

5. Киеклав М. А., Пономарева П. А., Строева Э. В. Способ извлечения йода. Авт. свид. 1161459, С 01 В 7/14, оп. 15.06.85, БИ 22.

6. Власов Г. А., Власов Н. Д., Бушина Г. И., Буравцева Л. В., Мухаметшина Г. А. Способ извлечения йода из буровых вод. RU 2186721. С01В7/14. публ. 2002. Режим доступа: freepatent.ru/patents/2186721 (дата обращения 12.08.2016).

7. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1990. С. 262–269.

8. Beltran-Heredia J., Torregrosa J. Wat. Res., 2001, V. 35, pp.1077–1085.

9. 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.

10. Худошин А. Г., Митрофанова А. Н., Лунин В. В. Реакции озона с модельными соединениями лигнина в восходящем двухфазном потоке. Режим доступа: [/khudoshin.files.mordpress.com](http://khudoshin.files.mordpress.com)>2014/12 (дата обращения 12.08.2016).

References:

1. Voronov A. N., Tudvachev A. V., Izvlechenie promyshlennykh komponentov iz poputnykh neftyanykh vod. Available at: <http://energyfuture.ru/izvlechenie-promyshlennykh-komponentov-iz-poputnykh-neftyanykh-vod> accessed 11.09.2016.

2. Baskov E. A., Surikov S. N. Hidrotermy Zemli. Leningrad, Nedra, 1989, 245 p.

3. Gaev A. Ya. Podzemnoe zakhoronenie stochnykh vod na predpriyatiyakh gazovoi promyshlennosti. Leningrad, Nedra, 1981, 166 p.

4. Ksenzenko V. I., Stasinevich D. S. Khimiya i tekhnologiya broma, ioda i ikh soedinenii. Moscow, Khimiya, 1995, pp. 300.

5. Kieklaev M. A., Ponomareva P. A., Stroeve E. V. Sposob izvlecheniya ioda. Avt. свид. 1161459, С 01 В 7/14, оп. 15.06.85, БИ 22.

6. Vlasov G. A., Vlasov N. D. Bushina G. I., Buravtseva L. V., Mukhametshina G. A. Sposob izvlecheniya ioda iz burovykh vod. RU 2186721. C01B7/14. publ. 2002. Available at: [freepatent.ru>patents/2186721](http://freepatent.ru/patents/2186721), accessed 12.08.2016.

7. Reznikov A. A., Mulikovskaya E. P., Sokolov I. Yu. Metody analiza prirodnykh vod. Moscow, Nedra, 1990, pp. 262–269.

8. Beltran–Heredia J., Torregrosa J. Wat. Res., 2001, v. 35, pp. 1077–1085.

9. 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.

10. Khudoshin A. G., Mitrofanova A. N., Lunin V. V. Reaktsii ozona s model'nymi soedineniyami lignina v voskhodyashchem dvukhfaznom potoke. Available at: [/khudoshin.files.mordpress.com>2014/12](http://khudoshin.files.mordpress.com/2014/12), accessed 12.08.2016.

*Работа поступила
в редакцию 20.10.2016 г.*

*Принята к публикации
23.10.2016 г.*