



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **93266** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
F25B 45/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

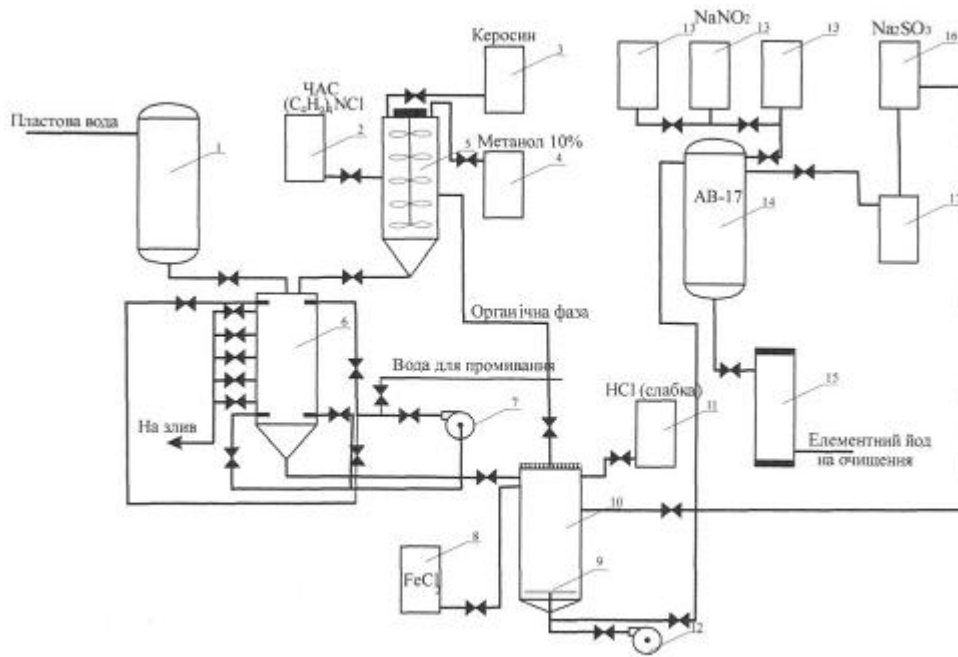
(21) Номер заявки: u 2014 03902	(72) Винахідник(и): Бандуріна Олена Володимирівна (UA), Наливайко Олександр Іванович (UA), Наливайко Людмила Геннадіївна (UA), Іваницька Ірина Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 14.04.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.09.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2014, Бюл.№ 18	(73) Власник(и): ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА, пр. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011 (UA)
	(74) Представник: Тимофєєв Анатолій Маркович

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ЙОДУ З ПЛАСТОВИХ ВОД

(57) Реферат:

Спосіб видалення йоду з пластових вод включає екстракцію четвертинних амонієвих солей в органічному розчиннику. До пластової води після вилучення механічних домішок додають суміш четвертинних амонієвих солей, а саме: $(C_4H_9)_4NCl$ з органічним розчинником (суміш керосину та 10 %-ного розчину метанолу). На боковій частині змішувача розміщені крани для зливання розчину в ємність з найвищою концентрацією йодид-іона для подальшого вилучення йоду піддуванням повітрям, що містить озон у кількості 0,5-1,1 мг/л. Потім відбувається сорбція елементного йоду на іонообмінній смолі. Після насичення йодом смоли, не вивантажуючи з адсорбера, обробляють розчином сульфїту для відновлення елементного йоду до йодиду. Той йодид, що залишився на смолі, доокисляють нітритом, потім промивають водою.

UA 93266 U



Фіг. 1

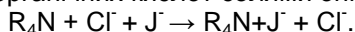
Корисна модель належить до галузі приладобудування, яку використовують із метою видалення йоду з мінералізованої пластової води, що базується на застосуванні іонно-екстракційної технології. Йод дістав широкого застосування в різноманітних галузях народного господарства і науки. Йод застосовують в медицині як дезінфікуючий засіб та для профілактики та лікування зубу; в рослинництві - при передпосівним обробленням насіння; у машинобудівній промисловості - при виготовленні масел; в аналітичній хімії й органічному синтезі йод і його сполуки застосовують у лабораторній практиці. Сполуки йоду використовують для виготовлення спеціальних фотоемульсій і фотопластинок. У промисловості завдяки термічному розкладу йодидів добувають високочисті метали титан, цирконій, гафній (йодидний спосіб). Головним джерелом промислового видобування йодиду є природні мінеральні води нафтових і газових родовищ.

Відомий спосіб вилучення йоду, що здійснюється таким чином. Підкислений розчин, що містить елементний йод, екстрагують протитечею розчином трибутилфосфату в гасі (концентрація розчину трибутилфосфату залежить від концентрації хлорид-іонів у розсолі, що містить йод), при співвідношенні органічної та водної фази 1:10. Ступінь вилучення йоду таким способом становить 98 %. Основним недоліком описаного екстракційного способу вилучення галогенів є, по-перше, висока вартість реагентів (трибутилфосфату), що робить його не придатним для застосування в промисловому масштабі [1].

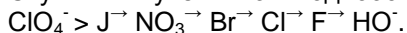
Як прототип вибрано спосіб вилучення йоду з пластової води, що ґрунтується на тому, що до води, яка містить галоген-іони (йодид), додають при інтенсивному перемішуванні розчини солей четвертинного амонію в органічному розчиннику, які обмінюються своїм аніоном з йодид-іоном солі, наявної у водному розчині, з формуванням сполуки R_4NJ . Маса солі четвертинного амонію у розчині на 10 % перевищує масу солі, теоретично необхідну для еквівалентного обміну з йодид-іонами, що наявні у водній фазі. Після відділення органічної фази в неї додається розчин хлорної або бромної води, який окисляє I^- до елементного йоду, одночасно регенеруючи сіль четвертинного амонію для вилучення нової порції йодид-іонів [2]. Розчин регенерованої солі направляють на нову операцію вилучення йодид-іонів, чим формується замкнутий технологічний цикл. Молекулярний йод, що утворився в органічній фазі, піддається дії сорбенту, наприклад, колоїдної міді в органічній фазі з утворенням на виході твердого концентрату йодиду міді. У міру його накопичення мідь регенерується залізним порошком, а утворений йодид заліза окислюється до молекулярного йоду дією будь-якого окислювача (Cl_2 , $NaOCl$ та ін.). Недоліком цього способу є одноразове видалення розчину, який містить іони R_4NJ без включення до циклу операції довготривалого відстоювання і поступового зливання суміші, яка містить йодид-іон. Також цей метод використовується при технології одночасного вилучення йоду та броду. При вилученні йоду за методом, запропонованим Демахиним А.Г. [2], концентрація йодид іону залишається незмінною.

Запропонований авторами метод засновано на екстракції рідини, переході одного або декількох компонентів розчину з однієї рідкої фази в контактуючу і не змішвану з нею іншу рідку фазу, яка містить розчинник (екстрагент). Екстрагенти забезпечують перехід цільових компонентів із важкої фази, яка найчастіше являє собою водний розчин, в легку фазу (зазвичай органічну рідину). Дві контактуючі рідкі фази і розподілений між ними цільовий компонент утворюють екстракційну систему. Як розріджувачі використовують, як правило, рідини (гас, бензол та ін.) або їх суміші, які інертні щодо вилучених компонентів розчину.

Заявлений спосіб реалізується таким чином. Відомо, що екстракція аніонів одноосновних неорганічних кислот солями онієвих сполук може бути здійснено за реакцією іонного обміну



Ступінь вилучення іонів одноосновних кислот знижується в ряду



Відомо також, що одержані $R_4N^+J^-$ обмежено розчинні у воді, але достатньо добре в органічних розчинниках. Ця обставина дозволяє використовувати реакцію утворення $R_4N^+J^-$ як основу методу вилучення J^- аніонів з природних мінеральних джерел.

На кресленні наведено принципову схему організації першої стадії технологічного процесу вилучення J^- аніонів з пластових (бурових) вод (вміст J^- 10 мг/л). Пластову воду зі свердловини подають на фільтр грубого очищення для вилучення механічних домішок - 1, у якому наповнювачем є крупний кварцовий пісок фракцією 0,5-2 мм більше ніж 50 % для вилучення механічних домішок. Потім четвертинні амонієві солі, а саме: $(C_4H_9)_4NCl$ подають з ємності 2 у на змішувачі 5, де змішуються з органічним розчинником (легкою нафтою, керосином), який подають з ємності 3, та метанолом 10 % з ємності 4 для отримання розчину. Для підвищення ступеня екстракції до 81,4-87,2 % необхідно застосовувати суміш розчинників (до керосину додати 10 %-ний розчин метанолу) [3].

Надалі пластову воду і розчинений $(C_4H_9)_4NCl$ подають у відстійники 6. При цьому утворюється суспензія $(C_4H_9)_4NI$ у відпрацьованому мінеральному розсолі, яка буде знаходитись у нижній частині ємності відстійника 6. Вода, яка знаходитиметься у верхній частині змішувача, буде зливатися через кран по трубопроводах на регенерацію. У нижній частині відстійника відбудуватиметься збільшення концентрації I^- удвічі-утричі при тривалому відстоюванні. У відстійнику 6 застосовується гідравлічне перемішування реагентів із пластовою водою та підігрівання для пришвидшення реакції. Подається для промивання вода та гідравлічне перемішування здійснюється за допомогою насоса 7. На боковій частині змішувача будуть знаходитися крани для зливання розчину з меншою концентрацією йодид-іонів. Розчин із нижньої частини змішувача з найвищою концентрацією йодид-іона направляють для подальшого вилучення йоду. У ємність-реактор 10 через розпилювач 9, подають слабкий кислотний розчин HCl з ємності 11. Ємність-реактор з'єднують з компресором 12, яким будуть подавати повітря. Для окислення використовують повітря, що містить озон в кількості 0,5-1,1 мг/л. Зменшення концентрації озону нижче від 0,5 мг/л помітно знижує ступінь окислення йодиду, в той час як підвищення його концентрації вище 1,1 мг/л економічно недоцільно.

Окислення ведуть у присутності солі заліза (II) $FeCl_2$, яку додають в гідромінеральну сировину у вигляді 10-15 %-ного водного розчину з ємності 8. Сіль заліза додають у кількості 0,4-0,6 вагової частки на 1 вагову частку йодиду. При величині добавки Fe^{2+} менше від 0,4 вагової частки ступінь окислення йодиду знижується й одночасно погіршується селективність процесу. Збільшення кількості добавки Fe^{2+} більше від 0,6 вагових часток економічно недоцільно. Коли кисень перестане поглинатися розчином, окислення вважається закінченим, тоді припиняють пропускати повітря, дають можливість йоду викристалізуватися [4]. Після чого проводять регенерацію органічної фази додаванням сульфату натрію, який додають з ємності 16. Органічну фазу, що буде знаходитись у верхній частині реактора, подають у ємність 5. Далі елементарний йод осідає в адсорберах 14, наповнених аніонітом АВ-17-8. Відпрацьовану воду через самовловлювач спрямовують на скид. Після насичення йодом смоли, не вивантажуючи з адсорбера, обробляють розчином сульфату, який подається з розчинника 16, пройшовши попередню фільтрацію на фільтрі 17 для відновлення елементарного йоду до йодиду. Йодид, що залишився на смоли, доокисляють нітритом з ємностей 13, потім промивають водою [5]. Після адсорбера йодид направляють на випарювання за допомогою випарного апарата 15. Далі отриманий йод піддають очищенню. Очищають йод перегонкою з водяною парою (з подальшим виділенням йоду з води фільтруванням через пористу пластинку). Йод переганяється навіть при звичайній температурі. З метою очищення його переганяють приблизно при 80 °С. Такий метод є достатньо дешевим, оскільки використовує промислово доступну сировину (четвертинні амонієві солі й органічний розчинник) і типове обладнання хімічного виробництва (змішувач, випарний апарат).

Перевагою запропонованого способу є використання екологічно безпечного окислювача - повітря з незначним вмістом озону, що дозволяє вести виділення елементарного йоду з мінімальними витратами, та у відстійнику відбудуватиметься збільшення концентрації йодид-іона удвічі-утричі. Перевагою використання запропонованого способу є здійснення процесу виділення йоду безпосередньо на нафтогазопромислах або джерелах йодовмісних вод без створення стаціонарних підприємств.

Спосіб вилучення йоду, що заявляється, може бути реалізований пристроєм, принципову схему якого наведено на кресл.

45

Джерела інформації:

1. Авт. Свидет. 1161459 СССР, МПК4 С01В 7/13, С01D 11/00 Способ извлечения йода из кислых промышленных растворов / Яцук В.В. и др.; заявитель Усть-Каменогорский Ордена Ленина, Орден Октябрьской революции свинцово-цинковый комбинат им. В.И. Ленина. №3681863; заявл. 30.12.1983. опубл. 15.06.1985. - 3 с.

2. Способ извлечения йода из минеральных источников: Декларационный патент на изобретение МПК С01В7/14 (2006.01), В01D11/02 (2006.01) Россия / Демахин А.Г., Акчурин СВ. - № 2006 2481266. - 6 с.

3. Акчурин СВ. Влияние различных факторов на процесс извлечения бромид- и иодид-ионов из природных минеральных источников автореф. дис. на соискание научн. степни кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия // С.В. Акчурин. - Саратов 2012. - 20 с.

4. Способ извлечения йода из буровых вод: Декларационный патент на изобретение МПК С01В7/14, С01В7/09 Россия / Власов Г.А., Бушина Н.Д., Буравцева Г.И., Мухаметшина Л.В. - № 99127138/12, подано заявку 20.12.1999. опубл. заявку 10.08.2002-5 с.

60

5. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. - М.: Химия, 1995. - С. 348.

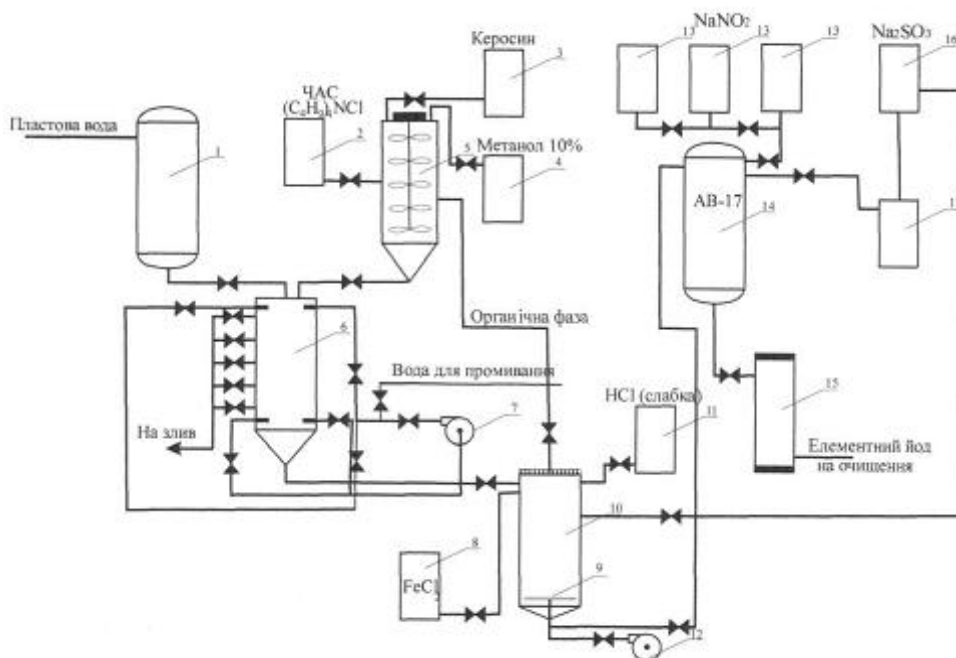
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

Спосіб видалення йоду з пластових вод, який включає екстракцію четвертинних амонієвих солей в органічному розчиннику, який **відрізняється** тим, що до пластової води, після вилучення механічних домішок, додають суміш четвертинних амонієвих солей, а саме: $(C_4H_9)_4NCl$ з органічним розчинником (суміш керосину та 10 %-ного розчину метанолу), пластову воду і розчинений $(C_4H_9)_4NCl$ подають у відстійники, при тривалому відстоюванні в якому досягається збільшення концентрації I^- удвічі-утричі у нижній його частині, через розміщені на боковій частині змішувача крани зливають розчин в ємність з найвищою концентрацією йодид-іона для подальшого вилучення йоду піддуванням повітрям, що містить озон у кількості 0,5-1,1 мг/л, окислення проводять у присутності солі заліза (II) $FeCl_2$ у вигляді 10-15 %-ного водного розчину; потім проводять сорбцію елементного йоду на іонообмінній смолі; після насичення йодом смолу, не вивантажуючи з адсорбера, обробляють розчином сульфіту для відновлення елементного йоду до йодиду; той йодид, що залишився на смолі, доокисляють нітридом, потім промивають водою.

10

15



Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601