

УДК 57.014.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЙОДА И БРОМА ИЗ ПЛАСТОВЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ПРИ ПОМОЩИ ИОННООБМЕННЫХ СМОЛ

Самтанова Д.Э.

ФГБОУ ВПО «Калмыцкий государственный университет», (Республика Калмыкия, г.Элиста, ул. Пушкина, 11), lobsan@bk.ru

В данной статье были проанализированы пробы пластовых минерализованных вод Калининского, Курганного, Комсомольского, Состинского и Шахметского месторождений. В статье отражено распределение содержания йода и брома в пластовых водах исследуемых месторождений. По результатам анализа был посчитан хлорбромный коэффициент, который находится в прямой зависимости от содержания хлоридов в воде. В качестве сорбентов были использованы ионообменные смолы – АН-31 и АН-2ФН. В нашем исследовании сорбцию проводили в динамических условиях, на хроматографической колонке. Проанализирована кинетика сорбции при различных температурах: 278 К, 298К, 308К. Были посчитаны термодинамические характеристики сорбции по уравнению Ленгмюра. Эффективность сорбции была проанализирована по степени извлечения йода и брома. По результатам исследования было обнаружено, что для сорбции йода из пластовых минерализованных вод наиболее выгодно применить анионит АН-31, а для сорбции брома – анионит АН-2ФН.

Ключевые слова: пластовые минерализованные воды, сорбция, кинетика, анионит, иодид-ионы, бромид-ионы.

SORPTION OF IODINE AND BROMINE FROM THE FORMATION OF MINERALIZED WATERS USING ION EXCHANGE RESINS

Samtanova D.E.

FGBOU VPO "Kalmyk State University" (Republic of Kalmykia, Elista, Pushkin str., 11). lobsan@bk.ru

This article analyzed the sample reservoir of saline water Kalinin, Kurgan, Komsomolsk, Sostinskogo and Shahmetskogo fields. The article shows the distribution of iodine and bromine in the formation waters studied deposits. According to the analysis was deemed hlorbromny coefficient, which is directly dependent on the chloride content in the water. As sorbents were used ion exchange resins - AN-31 and AN-2FN. In our study sorption performed under dynamic conditions, on a chromatographic column. The kinetics of sorption at different temperatures: 278 K, 298K, 308K. Have been calculated thermodynamic characteristics of sorption by the Langmuir equation. Adsorption efficiency was analyzed by the degree of extraction of iodine and bromine. According to the study, it was found that the sorption of iodine from the formation of mineralized water is most advantageous to apply the anionit exchanger AN-31, and for the sorption of bromine - anionit exchanger AN-2FN.

Keywords: stratified saline water, sorption, kinetics, anionit, iodide ions, bromide ions

Закономерности распределения микроэлементов в нефтях и пластовых водах раскрывают природу генезиса химических элементов в природных системах, то есть их источник, характер миграции, накопления и осаждения [130,131]. По литературным данным, хлоридно-натриевые воды и рассолы являются аккумуляторами микро- и макрокомпонентов, таких как йода, брома, бора, стронция, германия, цезия и другие элементы, позволяющие использовать их на практике [21].

Воды нефтяных месторождений и причины обогащения йодом интересовали многих ученых и посвящены многочисленные исследования. В пластовых водах концентрирование йода связано с накоплением йода в морских илах и воде [11,140].

Такой химический элемент как йод можно охарактеризовать как подвижного эмигранта и рассеянного элемента в земной коре. В природе йод встречается в морской воде, в виде

минералов и в минерализованных водах. Йодосодержащие минералы не имеют промышленного значения из-за своей редкости и малочисленности. Низкое содержание йода в морской воде объясняется тем, что из-за деятельности микроорганизмов не происходит накопление йода. Так как воды нефтяных месторождений попутно добываются попутно, то рационально было бы использовать в качестве бесплатного сырья [80].

При содержании йода не меньше 10 -18 мг/л, попутные воды считаются перспективными для добычи йода.

В нашем исследовании анализировались пробы пластовых минерализованных вод таких нефтяных месторождений как Калининское, Курганное, Комсомольское, Состинское, Курганное.

Для анализа содержания йода и брома применялись методы потенциометрии с ион-селективными электродами.

Бром и йод, относятся к рассеянным элементам. Наибольшая концентрация брома наблюдается в водах таких гидрогеологических зон, где существуют условия, благоприятные для сохранения нефти, поэтому содержание брома можно использовать при прогнозе нефтегазоносности как один из показателей гидрогеологической закрытости структур.

Наиболее четко это проявляется в значениях хлорбромного коэффициента. Большая минерализация вод и накопление хлоридов кальция и брома в них характерно для структур, к которым приурочены залежи нефти, и по мере увеличения степени метаморфизма вод происходит обогащение вод хлоридами и бромом. Однако при определенных концентрациях это соотношение нарушается, и накопление брома опережает рост абсолютного содержания хлоридов, что связывается с достижением предела растворимости у хлоридов раньше, чем у брома (NaBr), и часть хлоридов удаляется из рассола.

В морской воде содержание брома составляет около 6 мг/дм^3 , и при процессах концентрирования вод в первой фазе содержание брома увеличивается пропорционально содержанию хлора, вследствие чего их отношение равно 290-300. Так как для вод моря эта величина является геохимической константой, ее значение предложено именовать показателем степени метаморфизованности вод. [149]. Отклонение значений хлорбромного коэффициента в сторону увеличения обуславливается процессами аномального накопления хлора, в частности, выщелачиванием залежей каменной соли.

Вторым по значению микрокомпонентом пластовых вод является йод.

Причины обогащения йодом вод нефтяных месторождений интересовали многих ученых и этому вопросу посвящены многие исследования. Установлено, что концентрирование йода в пластовых водах непосредственно связано с процессами накопления его в морских илах и

содержащейся в илах воде. Устанавливается тенденция к уменьшению концентрации йода с глубиной, то есть с увеличением минерализации вод.

Таблица 1

Распределение содержания йода и брома и хлорбромного коэффициента

Месторождение	Содержание (мг/л)		Хлорбромный коэффициент (Cl/Br)
	йода	брома	
Калининское	9,52	215	346,26
Комсомольское	10,00	230,00	258,94
Курганное	10,50	221,70	528,42
Состинское	9,00	126,00	517,88
Шахметское	7,50	250,00	343,16

Содержание йода в пробах пластовых вод исследуемых нефтяных месторождений варьировало от 7,5 мг/л до 10,5 мг/л. Наименьшее содержание йода соответствовало пробе вода Шахметского месторождения, а наибольшее количество – пробе Курганного месторождения (табл.1).

Хлорбромный коэффициент представляет собой функцию глубины залегания вод, минерализации и степени закрытости недр. То есть можно отметить, что данный коэффициент не зависит от литолого-фациального характера пород. Если же данный коэффициент с глубиной уменьшается, то тогда увеличивается закрытость недр, а также уменьшается соляные залежи. По распределению данного коэффициента по пластовым водам исследуемых месторождений наблюдается следующее: наименьшее значение коэффициента соответствует пробе Комсомольского месторождения, а наибольшее значение – пробе Курганного месторождения. По распределению данного коэффициента можно сказать, что наименьшее содержание хлоридов будет отмечено в пробе пластовой воды Комсомольского месторождения.

Не остается незамеченным тот факт, что исследуемые пластовые воды являясь источником йода и брома, могут быть применены в качестве промышленного сырья данных микроэлементов.

Наиболее подходящим и более рентабельным является метод ионообменной сорбции. Перспективность этого метода разделения и концентрирования элементов в целях химического анализа. Сорбция в динамических условиях не требует разделения фаз и позволяет ускорить разделение и концентрирование и автоматизировать весь цикл анализа, включая отбор проб, концентрирование и определение элементов. Дополнительное преимущество сорбции – это селективность. Суть ионообменной сорбции заключается в

обменной адсорбции. В результате адсорбции лежит диффузия иона к активным центрам ионообменника и в раствор.

Для наших исследований возможность сорбции йода и брома из пластовых минерализованных вод оценивалась степенью извлечения микроэлементов. В ходе исследований применялись ионообменные смолы – аниониты АН-31 и АН-2ФН.

Таблица 2

Физико-химические показатели анионитов

Показатели	Марки анионитов			
	АН-31		АН-2ФН	
Внешний вид	Зерна желтого цвета		Зерна кирпичного цвета	
Размер зерен, мм	0,4 – 2,0		0,4-2,0	
Коэффициент однородности	0,3		0,3	
Содержание влаги, %	5		5	
Влагоемкость, В±0,02 г H ₂ O/г	ОН форма	СГ форма	ОН форма	СГ форма
	1,21	1,45	0,70	0,95
Полная статическая обменная емкость	2,6		3,0	
Обменная емкость (±0,03) ммоль-экв/г	По сильным группам	ПОЕ	По сильным группам	ПОЕ
	0,28	10,00	0,18	4,63

Анализировали сорбцию иода и брома в динамических условиях. Опыты проводили на хроматографических колонках с диаметром d=16 мм. Для исследований брали навеску 10 г анионитов. Высота слоя сорбента в колонке составляла 16 см.

Исследования проводили при разных температурах, а именно 5°C, 25°C, 35°C. При помощи уравнения Ленгмюра были рассчитаны термодинамические характеристики, в частности ΔH, ΔG, ΔS и K.

Таблица 3

Термодинамические показатели (ΔH, ΔG, ΔS) и константы равновесия при различных температурах

Температура, К	ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К	Константа, К
278	9,77	13,002	8,19	0,1118
298		14,108	8,01	0,1437
308		14,946	8,02	0,1905

Из табл. 3 и табл. 4 следует, что полученные значения энергии Гиббса (ΔG) с повышением температуры изменяются незначительно.

Таблица 4

Термодинамические показатели сорбции бромид-ионов

Температура, К	ΔH , кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	Константа, К
278	4,32	10,000	2,04	0,0132
298		10,270	2,00	0,0158
308		10,010	1,85	0,0199

Значения энергии Гиббса подтверждают возможность самопроизвольного протекания процесса сорбции йода и брома на анионитах АН-31 и АН-2ФН.

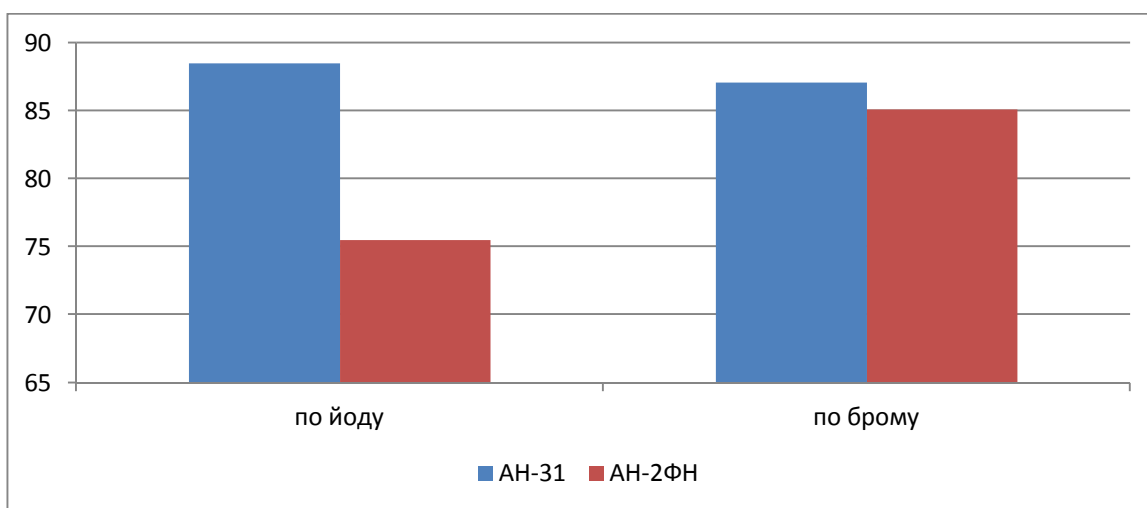


Рис.1. Степень извлечения (%) йода и брома анионитами АН-31 и АН-2ФН.

По рис.1 видно, что для извлечения йода из пластовых вод имеет смысл применить анионит марки АН – 31, т. к его степень извлечения на 7 % больше, чем степень извлечения анионита АН – 2ФН. Для извлечения брома необходимо применять анионит 2 –ФН (рис.1).

С увеличением времени сорбции пластовых вод увеличивается степень извлечения йода и только при 80 мин происходит полное насыщение сорбента. Наиболее выгодным для извлечения йода является анионит АН-31 и при температуре 308 К (рис. 2).

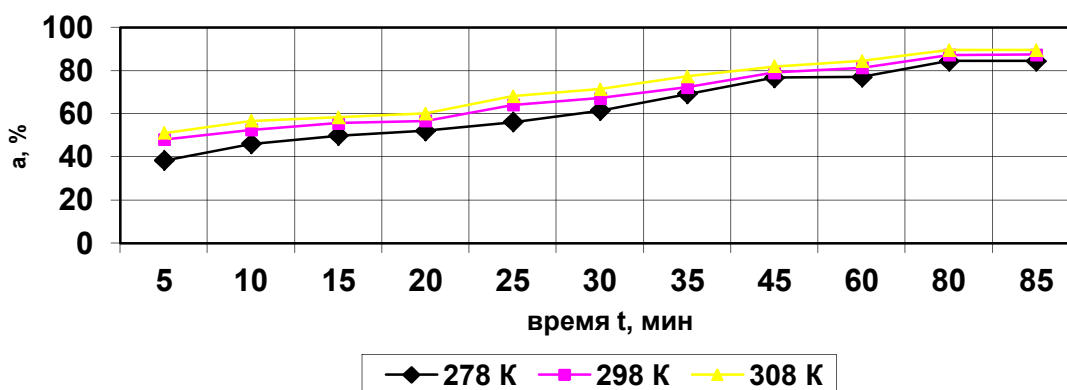


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции йодид-ионов АН – 31.

Максимальная концентрация йодид-ионов на анионите марки АН-2ФН отмечается по истечению 1 часа и степень извлечения составляет 80%.

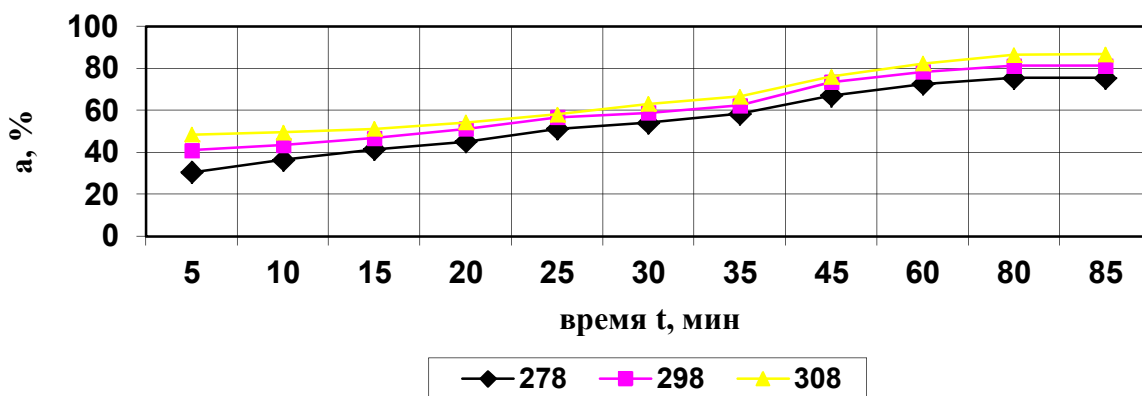


Рис.3. Кривые сорбции иодид-ионов АН-2ФН.

Оценивая степень извлечения анионитов двух марок, можно объективно сказать, что наиболее подходящим сорбентом для йодид - ионов служит ионообменная смола АН – 31 (рис.2, рис.3).

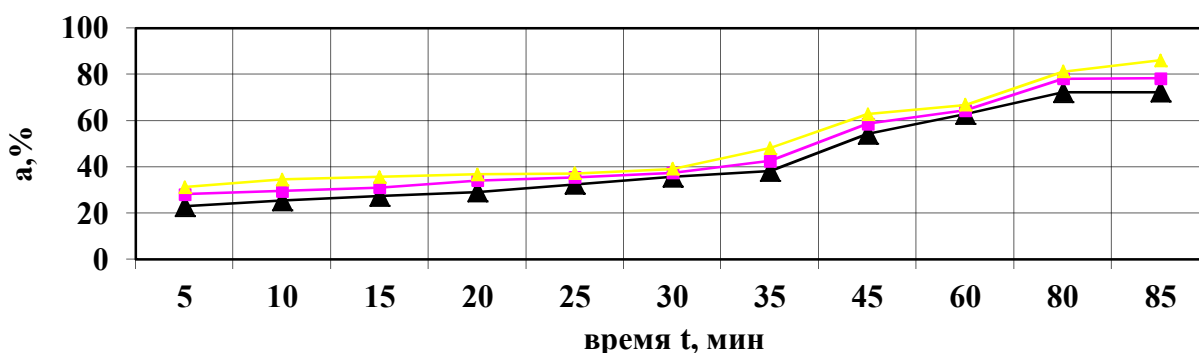


Рис.4. Кривые сорбции бромид-ионов АН-31.

По степени извлечения бромид - ионов обоих анионитов существенной разницы не отмечается. Так, например, степень извлечения АН – 31 составляет 87 %, а степень извлечения АН – 2 ФН – 75 %.

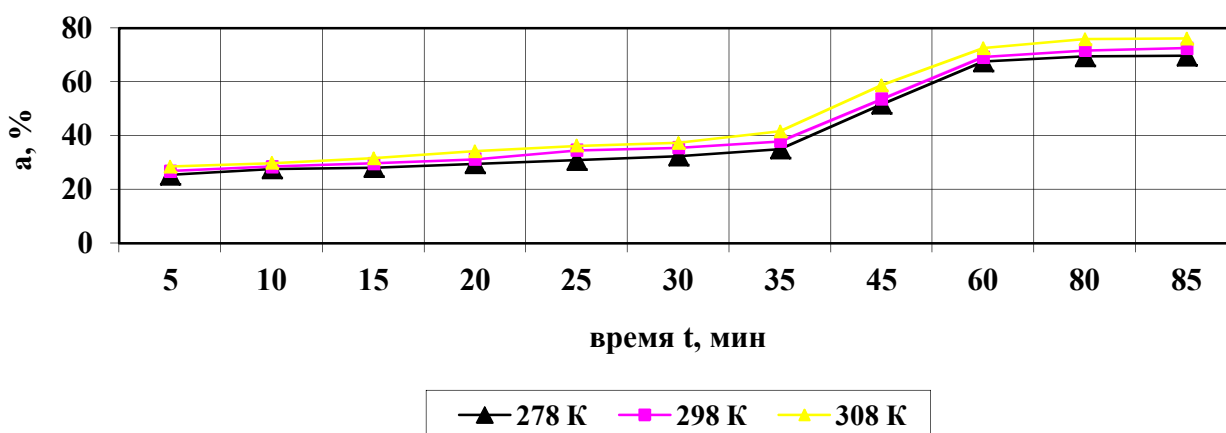


Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции бромид – ионов анионитом АН – 2ФН.

Максимальное извлечение бромид – ионов для АН – 31 и для анионита АН – 2 ФН – характерно по истечении 60 мин (рис. 4, рис. 5).

Подведя итоги, можно сказать:

- пластовые воды значительные количества йода и брома, являясь высокоперспективным сырьем микроэлементов;

- по результатам анализов, кинетики сорбции извлечения йода видно, что наибольшее насыщение сорбента происходит при температуре 308 К;

- по кинетике сорбции максимальное насыщение сорбента на АН-31 наблюдаем после 80 мин., на анионите АН-2ФН – 60 мин.

- по результатам анализа видно, что для извлечения йода из пластовых вод имеет смысл применить анионит марки АН – 31, т. к его степень извлечения на 7 % больше, чем степень извлечения анионита АН – 2ФН. Для извлечения брома необходимо применять анионит 2 – ФН.

Список литературы

1. Бабадзе А.Н. Геохимические особенности распределения рассеянных элементов (J и Br) в пластовых водах площади нефтчала // Труды молодых ученых. – №3 – 2010. – С.11-15.
2. Бочкарева В.А., Сыдыков Ж.С., Джангирьянц Д.А. Подземные воды Прикаспийской впадины и ее восточных обрамлений – Алма-Ата, Наука, 1973. – 216 с.
3. Король В.В., Позднышев Г.Н., Манырин В.Н. Утилизация отходов бурения скважин // Экология и промышленность России. – №1.– 2005. С. 40-42.
4. 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.
5. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
6. Самтанова Д.Э. Комплексное изучение химического состава пластовых вод нефтяных месторождений республики Калмыкия // Вестник Санкт-Петербургского университета, Серия Физика. Химия, Том 1, №1, 2014. С120-125.
7. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 375 с.

Рецензенты:

Мойсейкина Л.Г., д.б.н., профессор Калмыцкого Государственного университета, г. Элиста;
Сангаджиева Л.Х., д.б.н., профессор Калмыцкого Государственного университета, г. Элиста.