

## Лекція 8

**Тема.** Виділення йоду і бромиду із соляних розчинів та бурових вод.

**Мета.** Розглянути особливості виділення йоду і бромиду із природних соляних розчинів.

### План

1. Сировина для виробництва йоду і бромиду.
2. Отримання бромиду із розсолів.
3. Отримання йоду із мінералізованих вод.

### 1. Сировина для виробництва йоду і бромиду.

За звичайних умов бром — темно-червона рідина, йод — кристали чорно-фіолетового кольору з металічним блиском. Основні характеристики бромиду і йоду наведені в таблиці 3. Основна маса бромиду знаходиться у морській воді ( $65 \text{ г/м}^3$ ), в материкових мінералізованих водах, в розсолах солених озер, і пластових водах, які відносяться до газових і нафтових родовищ. Деяка кількість бромиду присутня в силвініті і карналіті в якості ізоморфних домішок.

Таблиця 1.

Характеристика простих речовин — бромиду і йоду.

Речовина	Молекулярна маса	Густина $\text{кг/м}^3$	Температура $^{\circ}\text{C}$	
			плавлення	кипіння
Бром	159,83	3160	-7,3	+58,8
Йод	253,82	4942	113,7	184,5
Речовина	Теплота Дж/г		Іонний радіус в кристалі, нм	Розчинність у воді г/л
	П-ння	В-ння		
Бром	92,06	199,8	1,96	3,22/3,41
Йод	66	245,4	2,20	0,28/4,5

Якість сировини за вмістом в ній бромиду (табл.) розглядається по різному в залежності від потреб в ній людства. До розвитку автомобільного транспорту і авіації ця потреба становила кілька десятків тисяч тонн в рік і сировина, в якій містилося менше  $1 \text{ кг} / \text{м}^3$  бромиду вважалася некондиційною. Головним джерелом бромиду були луки калійних промислів і фабрик, а також кінцеві маточні розсоли при басейному способі отримання кухонної солі. В цьому випадку розсоли галітових басейнів піддавалися додатковому згущенню, що підвищувало вміст бромиду в них, хоча і призводило до додаткових втрат. Застосування дибромметану як антидетонаторної присадки до бензинів, а також використання інших броморганічних сполук (бромфреони, бром-метил, «вогнегасники» рідини) підвищило споживання бромиду на порядок і, як наслідок цього, змінило ставлення до різних видів сировини. У деяких країнах стали використовувати навіть морську воду без значного її концентрування.

Масова частка йоду і бром у деяких видах сировини

Вид сировини	Вміст %		
	Солей	бром у	Йоду
Морська вода	3,5	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-7}$
Розсоли соляних озер	10-27	$10^{-2} - 10^{-1}$	—
Пластові води нафтових родовищ	1-3	$10^{-1}$	$(1-4) \cdot 10^{-3}$
Розсоли басейнів перед садкою галіту	—	$(3-5) \cdot 10^{-2}$	—
Розсоли басейнів в кінці садки галіту	—	$10^{-1}$	—
Хлормагнієві розсоли	27-29	$(2-5) \cdot 10^{-1}$	—
Розсоли калійних промислів	29-31	$(1-4) \cdot 10^{-1}$	—
Сильвініти	—	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-4}$
Карналіти	—	$(2-3) \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Інші	—	$6 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3} - 10^{-2}$

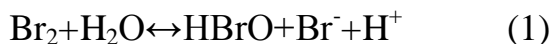
## 2. Отримання (видалення) бром у із розсолів

Способи отримання технічного бром у із різних природних розсолів і морської води залежать від вмісту цільового компоненту в сировині, що переробляється. Найчастіше використовують принцип окиснення бром у до вільного стану, з наступним видаленням його з розчину відгонкою парою або видуванням повітрям (повітряно-десорбційний спосіб). Перший варіант видалення використовують при вмісті бром у в розчинах, які поступають на переробку, рівному  $1,5 \text{ кг/м}^3$  і більше. Результатом відгонки є рідкий бром, що містить значну кількість домішок.

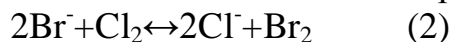
При вмісті бром у менше  $1 \text{ кг/м}^3$  зазвичай використовують повітряно-десорбційний метод, який передбачає дві стадії технологічного процесу: концентрування і наступну переробку концентрату в тому випадку, якщо кінцевий продукт представляє собою рідкий бром. При суміщенні виробництва бром у і диброметану на одному підприємстві друга стадія відсутня. Повітряно-бромна суміш поступає на бром ування етилену.

Обидва способи отримання бром у передбачають окиснення бромід-іону в голові (на початку) процесу до елементарного стану. Із хімії бром у відомо, що процес окиснення протікає повністю при низьких значеннях рН, в кислому середовищі. У зв'язку з цим обробка природних і згущених сольових розсолів різна в залежності від основного сольового складу. Зазвичай сировина має значення рН, близьке до нейтрального, або слабо лужне (пластові води). Маточні розсоли калійного виробництва в результаті гідролізу хлориду магнію мають рН < 5. Розсоли перших двох типів підкислюють сірчаною, рідше соляною, а іноді сумішшю кислот до отримання розчину, який характеризується значенням рН < 3,5.

Необхідність створення вказаного середовища зв'язане з процесом гідролізу бром у відповідно до рівняння:



Константа рівноваги цього процесу рівна  $5,8 \cdot 10^{-9}$ , при сумарному вмісті бромів  $0,065 \text{ кг/м}^3$ . Збільшення вмісту бромів у вихідному розсолі приводить до збільшення граничного значення рН. Звичайним окисником в промислових умовах служить хлор. Процес окиснення відповідно до рівняння



не міняє кислотності розчину, але гідроліз хлору, який розчиняється в розсолі, протікає аналогічно за вказаним рівнянням, і приводить до деякого збільшення кислотності ( $K_{\text{гдр}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ ).

Для практичних цілей в кожному конкретному випадку для даного виду сировини необхідно визначити дослідним шляхом оптимальний розхід кислоти і вихідну величину рН розчину, перед введенням в нього хлору. Цю величину постійно контролюють за допомогою потенціометричного вимірювача рН. При необхідності дозування кислоти міняють. Контроль значення рН можна вести на виході розчину після видалення бромів або в двох точках. Розхід сірчаної кислоти при переробці природних розсолів або морської води коливається в межах 0,1-4 т/т бромів.

В процесі обробки розчинів хлором окисненню піддаються не тільки бромід-, але також і йодид-іони (якщо вони входили в склад розсолів), частково органічні речовини, сірководень, іони заліза (II) і другі відновники. У зв'язку з цим розхід хлору ніколи не відповідає рівнянню (2). Теоретично на 1 т бромів необхідно витратити 0,445 т хлору. Звичайний розхід при переробці басейнових розсолів складає 0,55 т. Якщо ж сировиною служать пластові води, які попередньо не очищені від домішок, то розхід хлору може зрости до 1 т.

Практика показала, що при відсутності речовин, які окиснюються, для окиснення 99 % бромів необхідно вводити 15-25 % надлишку хлору, тому що практично завжди деяка частина утвореного бромів переходить в інтергалогенідні сполуки, головним чином хлористий бром. Останній зазвичай видаляється спільно з парами бромів і подальша його поведінка залежить від способу виробництва. Розглянемо основні методи, які використовуються в промисловості.

**2.1. Паровий спосіб.** Паровий спосіб використовують для розсолів багатих на бром. Розсіл поступає трубопроводом, в який зроблений ввід для кислоти. Розсіл проходить через теплообмінник, де його підігривають скидним розсолем і частково гострою парою. Підігрітий розсіл поступає у вежу, яка складається із семи-восьми камер, заповнених спеціальною насадкою або решітками, які забезпечують пересування бромів-парової фази і розчину при максимальному контакті між ними. Ввід пари здійснюють в першу знизу камеру, а хлору — в третю. Збагачену бромом парову фазу із передостанньої камери виводять в камеру-конденсатор, із якої рідина стікає в роздільник. Нижній, важкий шар складається з бромів-сірцю, верхній — водний розчин, насичений бромом, повертають в одну з середніх камер вежі. В процесі охолодження в конденсаторі відділяють газову фазу, яка містить хлор і деяку кількість парів бромів. Її також повертають у вежу.

Апаратурна схема основного процесу зазвичай доповнена рафінером, призначеного для видалення з бром-сирцю хлору (початкова концентрація 2-4,5%), хлористого бромиду і летких органічних домішок.

Пари бромиду надзвичайно агресивні, тому вежа, конденсатор, роздільник виготовлені з кислототривкої цегли, обкладені відповідною плиткою або кам'яними плитами. Для отримання бромиду без домішок бромідів важких металів і покращення умов управління процесом в деяких країнах запропоновано виготовляти апаратуру із борсилікатного скла.

Скидні розчини виробництва містять до  $0,15 \text{ кг/м}^3$  бромиду і повинні бути оброблені перед скиданням залізними стружками і нейтралізовані вапняним молоком або карбонатом магнію. В цьому випадку бром переходить в бромид заліза, хлор зв'язується вапном.

**2.2. Повітряно-десорбційний спосіб.** Цим методом переробляють відносно бідні на бром розсоли. Перший процес — концентрування бромиду і десорбція його із розчину повітрям. Попередня підготовка залишається колишньою — відстоювання пластових вод. Ропу озер і морську воду зазвичай забирають безпосередньо із джерела. У підкислений розчин подають хлорну воду (при дуже малих концентраціях бромиду) або вводять хлор. Далі розчин подають у верхню частину вежі-десорбера, заповнену насадкою, через спеціальні вікна в нижній частині десорбера вводять повітряний потік, який виводить пари бромиду із розчину. Для видалення бромиду з бром-повітряної суміші використовують один із трьох способів:

- а) бромидування органічних сполук з отриманням готового продукту;
- б) відновлення бромиду в бром-іон сірчистим газом з отриманням концентрату, який складається з двох кислот — сірчаної і бромоводневої;
- в) відновлення бромиду залізними стружками або бромидом заліза і отримання концентрату у вигляді бромиду заліза (II) або його концентрованого розчину.

Перший спосіб відноситься до органічного виробництва. Другий здійснюють у вежах-хемосорберах, куди поступає бром-повітряна суміш і сірчистий газ. Насадку в башті зрошують маломінералізованою водою і на виході збирають розчин, який пізніше переробляють паровим методом з отриманням рідкого бромиду. Скидний розчин, який утворюється на цій стадії, містить сірчану і соляну кислоти. Його використовують для підкислення вихідного розсолу або морської води. Третій спосіб можна здійснювати двома варіантами. Старий варіант полягає в обробці бром-повітряною сумішшю змоченої водою залізної стружки, якою заповнюють хемосорбер. Процес протікає з утворенням розчину бромиду заліза (II), який збирають в нижній частині башти. Процес простий, але має свої недоліки: швидке заповнення вежі відходами, які утворюються від стружки, значна кількість зваженого шламу гідролізованих солей заліза.

За сучасною технологією, той же процес зв'язування бромиду залізом розділяють на дві стадії — взаємодія бром-повітряної суміші з розчином, який містить суміш бромідів заліза (II) і (III), та відновлення бромиду заліза (III) до бромиду заліза (II) залізними стружками. Такий варіант технологічного процесу

зручний, тому що утворення твердих відходів відбувається в камерах, які легко очищуються і складаються з секцій, які працюють по черговому.

Розчин, який зрошує вежу-хемосорбер, обов'язково містить броміди заліза двох валентностей. Співвідношення між кількістю цих солей для отримання максимального виробництва вежі при мінімальному утворенні шламів було предметом дослідження в багатьох роботах і продовжується розглядати. Підвищення температури сприяє повнішому видаленню бромиду при десорбції з розчину. Обробка зимового низькотемпературного розсолу повітряним потоком при великій швидкості знижує вміст бромиду у вихідній суміші і погіршує роботу хемосорбера. Вплив температури на процес в хемосорбері двояка: швидкість реакції взаємодії падає зі зниженням температури, але рівновага зміщується в напрямку зв'язування бромиду. Зниження температури сприятлива для зменшення ступеня гідролізу солей заліза (III), але збільшує вміст хлоридів.

У повітряно-десорбційному способі, в залежності від послідовного використання бромиду, може бути передбачена хлор очистка бромоповітряної суміші. Представлена апаратурно-технологічна схема отримання сирого концентрату бромиду з включенням цієї очистки. Видалення хлору відбувається за рахунок взаємодії його з бромідом, який міститься в розчині і зрошує насадку в очисній вежі. Цей розчин містить 20-30 % солі, найчастіше використовують натрієву, магнієву або кальцієву. Очисний розчин циркулює багаторазово через очисник, але бромід який міститься в ньому використовують лише наполовину, тому що по мірі накопичення хлоридів швидкість хлорочистки падає і вміст компоненту, що видаляються у бромоповітряній суміші, яка виходить із очисника, збільшується. Відпрацьований розчин поступає на переробку разом з вихідним розчином.

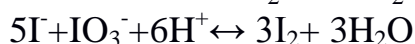
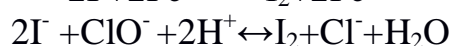
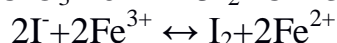
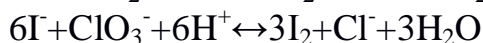
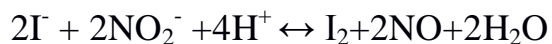
Окрім розглянутих методів, які використовуються в промисловості, в дослідницьких лабораторіях розробляли і на дослідних установках перевіряли інші методи отримання бромиду: екстракцію гасом, електроліз з виділенням бромиду, іонний обмін, адсорбцію на вугіллі. Методи виявилися неконкурентно здатними по відношенню до описаних методів.

### **3. Отримання йоду із мінералізованих вод**

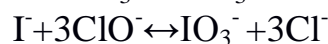
Відмінності в технології отримання технічного йоду і бромиду пов'язано головним чином зі значно меншим вмістом йоду в розчинах. Окиснення йодид-іону до елементарного йоду не приводить до виділення кристалічного продукту, так як його вміст в розчині нижче розчинності.

Переробка природних розчинів, в основному пластових вод нафто- і газоносних районів, які містять йод у вигляді йодид-іонів, вклучає концентрування первинної сировини і наступну переробку концентрату. В промисловості використовують три способи: вугільно-адсорбційний, повітряно-десорбційний і метод сорбції на аніонітах.

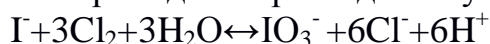
Всі три методи передбачають окиснення йодид-іону в мінералізованій пластовій воді до елементарного йоду. Проте, на відміну від технологічних рішень при виробництві бромиду, в даному випадку використовують не тільки хлор або хлорну воду. Іноді окисником служить нітрит натрію, хлорат калію, хлорид заліза(III), гіпохлорит і навіть йодати. В підкисленому розчині протікають, відповідно, наступні реакції:



Друга і четверта реакції пов'язані можливими втратами йоду при надлишку окисника або нерівномірній його подачі за рахунок процесів утворення йодат-іонів за рівняннями:



Аналогічний процес може проходити при надлишку хлору:

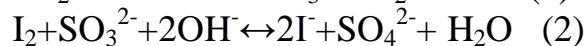


Отриманий після окиснення розсіл поступає на стадію видалення елементарного йоду.

**3.1. Вугільно-адсорбційний спосіб.** Розчин, який містить йод, поступає або в адсорбери, заповнені активованим вугіллям марки КАД (кам'яно-вугільне, активоване, подрібнене) або АГ (активоване, гранульоване), або ж в апарати неперервної дії. Зазвичай процес проводять при температурі нижчій 45°C. Концентрат, що утворився містить 25-100 г йоду в 1 л вугілля.

Великий діапазон ємності за йодом пов'язаний з адсорбцією вугіллям інших речовин, які присутні в пластових водах, в першу чергу органічних кислот нафтового походження. Попередня очистка води від цих речовин має велике значення як для вмісту йоду в концентраті, так і для якості кінцевого продукту. Очистку води здійснюють перед проведенням процесу окиснення. Вона полягає у відстоюванні від твердих частин, з однієї сторони, і рідких органічних, з другої. Витримана вода може бути пропущена додатково через шар вугілля, після чого вміст в ній органічних домішок знижується до сотих і навіть тисячних часток відсотка. В цьому випадку концентрація йоду в активованім вугіллі максимальна.

Десорбцію йоду з вугілля проводять одним із наступних методів: лужним, лужно-хлоридним, сульфідно-содовим. В перших двох методах йод переходить у розчин у вигляді суміші йодиду і йодату, в останньому — у вигляді йодиду, що відповідає реакціям:



Процес проводять у спеціальних котлах з паровою сорочкою при 95-102°C, що забезпечує при першому і другому методі однозначне протікання хімічного процесу.

Отриманий за першим або другим методом розчин обробляють кислотою, що зміщує реакцію (1) у напрямку утворення кристалічного йоду. При обробці вугілля за третім методом необхідно застосовувати окисник. Зазвичай використовують нітрит натрію, але можна застосовувати пероксид гідрогену чи хлорат. В обох випадках потрібно передбачити підкиснення розчину.

Йод, що виділився відділяють і пресують. В маточному розчині залишається 1-2 % йоду від переробленої кількості. Розчин направляють в голову технологічної лінії на адсорбцію вугіллям.

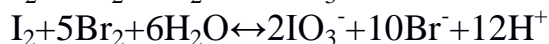
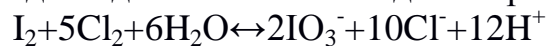


Апаратурно-технологічне оформлення процесу виділення йоду різне на різних підприємствах. За старим виробництвом процес проводився ручним варіантом. В реконструйованих цехах установлені апарати неперервної дії з відтисканням кристалів на центрифугах.

Продукт, отриманий після кристалізації, йод-сирець, на деяких підприємствах піддають очищенню з метою зменшення вмісту домішок.

Вихід йоду в товарну продукцію достатньо високий — до 92%. Розхід матеріалів і ресурсів на 1т йоду, складає: 4-65 т сірчаної кислоти, 1-3,6 т нітриту натрію, 1,1-2 т їдкою натрію, 0,23-0,27 т бертолетової солі, 0,2-0,5 т сульфіту натрію, 1,2-4 т активованого вугілля, 8-14 т умовного палива, 5-8 мВт/год електроенергії. Підвищений розхід кислоти зв'язаний з переробкою лужних вод.

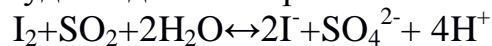
**3.2. Повітряно-десорбційний спосіб.** Цей процес отримання йоду аналогічний методу для отримання бромю. Відмінність полягає в глибині окиснення йоду і використанні окисника. При отриманні бромю хлор завжди вводять в надлишку. Потрібно мати на увазі, що пластові води разом з йодидом містять бромід. Якщо окиснення довести до 95-100 %, то разом з йодом окисниться частина бромю, і йод-сирець буде містити значну кількість домішок останнього. Переробка пластових вод з виділенням двох галогенідів потребує точного режиму введення окисника. Першим виділяють йод, обмежена кількість введеного окисника 80 %. Після віддування йоду розчин поступає на стадію виділення бромю. Введення окисника передбачає надлишок у 20-25 %. Залишки йоду окиснюють до йодної кислоти по одній із реакцій:



Окиснення на першій стадії може бути повнішим, якщо як окисник використовують нітрит натрію, який не окиснює бромід-іони.

Повітряна десорбція йоду з розчину протікає тим краще, чим вища температура розчину, тому даний спосіб застосовують при переробці термальних вод. Процес десорбції проводять у вежах, аналогічних тим, які використовуються при отриманні бромю. Кількість витраченого повітря тим менша, чим більший вміст йоду і вища температура розчину.

Утворена йодоповітряна суміш, яка містить 0,05-0,25 мг/л йоду, поступає на хемосорбцію в апарати, куди подається сірчистий газ і пари води



В результаті даного процесу отримують розчин, який містить дві кислоти HI і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а також різні органічні домішки, перш за все органічні кислоти. Для виділення йоду із отриманого концентрату останній окиснюють або хлором, або нітритом, а іноді хлоратом. Отриманий кристалічний продукт промивають водою і сушать. Кількість йоду, що виділена повітряно-десорбційним методом, вища від йоду отриманого вугільно-адсорбційним методом.

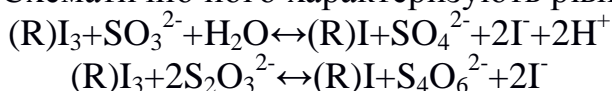
**3.3. Іонітний спосіб.** Спосіб ґрунтується на утворенні комплексних іонів полі-йодиду в поверхневому шарі аніоніту. Останній попередньо переводять в йодид-форму, здатну сорбувати молекулярний йод з розчину. На процес сорбції практично не впливає температура розчину, його лужність, присутність органічних кислот, а також, у визначених межах, ступінь мінералізації розчину.

Основна складність, з якою стикаються при розробці методу, зв'язана з десорбцією йоду. Висока стійкість полійодидів, може бути порушена лише переводом молекулярного йоду в іонний стан, що можливо здійснити або відновленням його в йодид-іон, або переводом у еквівалентну суміш йодиду і йодату при обробці іоніту лугом. Відповідно, виділення йоду із отриманих рідких концентратів проводиться або окисненням, або підкисненням. Серед аніонітів були випробувані АВ-17-8, АМП, АВ-17. Найбільш вдалим виявився перший аніоніт, який і використовується у промисловості.

Процес отримання йоду сорбцією на іоніті передбачає обов'язкове відділення механічних домішок із пластових вод. Після окиснення йодиду до йоду розчин поступає на сорбцію в апарати безперервної або напівбезперервної дії.

Кожний із цих варіантів має свої недоліки і переваги. Процес сорбції досліджувався детально з метою виявлення оптимального режиму ведення, створена математична модель двох варіантів і виявлена дещо більша оптимальність при веденні процесу напівбезперервним варіантом. Насичений полійодидом сорбент промивають водою і подають на десорбцію, після чого його знов промивають, укріплюють йодид-іоном, якщо це необхідно, і повертають на сорбцію.

Процес десорбції проводять розчинами сульфіту, тіосульфату і деякими іншими відновниками. Схематично його характеризують рівняння:



### **3.4. Очищення йоду**

Очищення йоду від домішок нерозчинних речовин, бромів, органічних компонентів, води проводять для йоду-сирцю сублімацією (основний метод при отриманні йоду марки «ч»). Залежно від потрібної якості йоду основний процес сублімації доповнюють другими стадіями: пари можуть фільтрувати через тканину, просочену різними реагентами, або через шар спеціальних поглиначів. Отриманий продукт відповідатиме потребам марки «ч. д. а.».

Процес очистки йоду сублімацією погано піддається механізації і автоматизації, в зв'язку з чим проводять багаторазові дослідження других способів очистки йоду, в тому числі використання значної різниці розчинності йоду при 0°C і 100°C, плавлення йоду під шаром сірчаної кислоти, ректифікації, екстракції та деякі інші.

В способі плавлення під шаром сірчаної кислоти йод безперервно поступає в реактор, де під тиском 0,15-0,25 МПа плавиться і перемішується з сірчаною кислотою. Остання поглинає вологу, яка розглядається як головна домішка. Органічні продукти зазвичай обвуглюються, що створює певні труднощі при їх видаленні. Розплав йоду безперервно подають на охолоджуючі вальці і отримують обезводнений і частково очищений йод.

### **Література**

1. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.



2. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с.
3. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
4. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.