

УДК 542.61:546.141:661.834

## Оценка возможностей экстракционного извлечения солей из хлоридно-кальциевых рассолов Красноярского края

В. И. КУЗЬМИН<sup>1</sup>, Г. Л. ПАШКОВ<sup>1</sup>, В. Н. КУЗЬМИНА<sup>1</sup>, Н. В. ГУДКОВА<sup>1</sup>, Д. В. КУЗЬМИН<sup>1</sup>, С. Н. РАСПУТИН<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)E-mail: [kuzmin\\_vi@mail.ru](mailto:kuzmin_vi@mail.ru)<sup>2</sup>ООО "Тагульское", ул. Весны, За, Красноярск 660022 (Россия)

### Аннотация

Проблемы переработки подземных поликомпонентных рассолов Красноярского края во многом связаны с удаленностью месторождений и отсутствием развитой инфраструктуры. Рассмотрен вариант прямого экстракционного извлечения ценных элементов в виде солей. Показано, что наибольшей степени концентрирования солей можно достичь при экстракции бромида кальция и хлорида лития (в 20 и 40 раз соответственно). Предложена и апробирована схема экстракционного извлечения бромида кальция смесью трибутилфосфата и молекулярного йода. Рассмотрены проблемы экстракции хлорида лития. На примере извлечения тетрафенилбората лития,  $\text{LiFeCl}_4$  и  $\text{Li}(\text{ClI}_2)$  в системах с трибутилфосфатом установлено, что рост стерических затруднений при образовании экстрагируемых комплексов способствует извлечению лития из хлоридно-кальциевых рассолов.

**Ключевые слова:** экстракция, хлоридные рассолы, бром, литий

### ВВЕДЕНИЕ

Поликомпонентные высокоминерализованные подземные воды, содержащие бром, йод, литий и некоторые другие ценные элементы, являются одним из уникальных сырьевых источников, который до настоящего времени практически не вовлекался в переработку.

Хлоридные подземные воды с высоким содержанием солей различных металлов широко распространены в различных районах западной части Сибирской платформы. Наибольший интерес для переработки представляют высокоминерализованные воды (рассолы) хлоридно-кальциевого или хлоридно-натрий-кальциевого типов (содержание хлорид-иона 200 г/л и выше, кальция 50–65 г/л, натрия 30–60 г/л) Красноярского края.

### СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Из месторождений Красноярского края наиболее технологичны и перспективны для

переработки рассолы Туруханского и Тасеевского районов, Эвенкии благодаря высокому содержанию полезных компонентов и большим запасам этих вод.

### Рассолы Туруханского района (Сухо-Тунгусская площадь)

В процессе разведки Сухо-Тунгусской площади получены большие притоки промышленных рассолов из отложений костинской свиты для всех глубоких скважин. Отложения костинской свиты характеризуются высокой водообильностью, связанной с коллекторами трещинного, трещинно-порового и порово-каверзного типов, разделенными между собой в разрезе глинистыми отложениями.

Данные по средневзвешенному содержанию ценных компонентов по площади представлены в табл. 1.

### Рассолы Эвенкии

Наиболее перспективны для переработки в этом регионе воды венда и рифея Юрубче-

ТАБЛИЦА 1

Данные по средневзвешенному содержанию ценных компонентов в рассолах Сухо-Тунгусской площади, г/л

Горизонт	Элемент							
	К	Mg	Br	I	Li	Rb	Sr	B
Нижне-среднекостинский	23.05	9.5	3.17	0.028	0.22	0.028	2.45	1.93
Верхнекостинский	15.00	9.3	2.32	0.001	0.12	0.01	–	–

но-Тохомского нефтегазового месторождения, которые сопутствуют нефти. Подземные воды рифейского комплекса по соотношению главных компонентов ионно-солевого состава представляют собой однотипные хлоридные кальциево-натриевые рассолы с содержанием брома 2–3 г/л и минерализацией вод 250–300 г/л. Воды рифея составляют основную долю от общего объема сбросных растворов нефтедобычи (до 60 %).

#### *Рассолы Тасеевского района (Караульнинская площадь)*

Особый интерес для дальнейшего изучения представляют кембрийские рассолы Канско-Тасеевской впадины. Рассолы отличаются высоким содержанием брома и низким (ниже промышленного уровня) содержанием йода. Из скважины № 2 Караульнинской площади, из низов усольской свиты, при переливе с глубины около 1400 м получен приток пластовых вод с содержанием брома свыше 13 г/л. Дебит перелива достигал 50 м<sup>3</sup>/ч.

Ввиду недостаточности геологического материала оценка запасов вод Караульнинской площади на настоящий момент времени затруднена.

Рассолы Красноярского края представляют собой сырье высокой технологической готовности для гидрометаллургической переработки. Они характеризуются низким содержанием твердых взвесей, оптимальной темпе-

ратурой (20–25 °С), достаточно концентрированы и в то же время не кристаллизуются при понижении температуры.

По ценности и содержанию в сырье можно условно выделить несколько групп компонентов рассолов (табл. 2).

Первая группа солей (хлориды натрия, кальция, магния) имеет низкую рыночную стоимость, но их выход с единицы объема рассола максимален. Целесообразно использовать эти продукты на месте, что позволит получить значительную экономию за счет уменьшения транспортных расходов (важный фактор для условий Сибири). В частности, указанные хлориды, выделенные из рассолов, могут найти широкое применение в качестве компонентов буровых растворов. В настоящее время для приготовления таких растворов на буровые площадки в огромных количествах завозятся поваренная соль, хлорид кальция и минерализаторы, например бишофит. Так, расход солей на строительство одной скважины превышает 100 т, а с учетом транспортных затрат их стоимость увеличивается почти втрое. Благодаря невысоким требованиям к чистоте компонентов буровых растворов, основным процессом получения хлоридов может быть упаривание рассола и отделение кристаллических солей натрия и калия от жидких кристаллогидратов, содержащих преимущественно хлористый

ТАБЛИЦА 2

Классификация компонентов рассолов по ценности

Компонент рассола	Содержание, кг/м <sup>3</sup> (порядок)	Цена, долл. США/т
Хлориды натрия, калия, кальция, магния	10–10 <sup>2</sup> (макрокомпонент)	~10 <sup>2</sup>
Соли брома и лития, бор	0.1–5 (среднее содержание)	~10 <sup>3</sup>
Йод, цезий, рубидий	0.001–0.03 (микрокомпонент)	~10 <sup>4</sup>

кальций (с температурой кристаллизации 40–45 °С). Экономичность этого процесса зависит, главным образом, от возможности использования в качестве топлива местных нефтепродуктов.

Вторую группу элементов – наиболее ценную часть рассолов – составляют литий, бром и бор. С учетом среднего содержания брома и лития в рассолах в стоимостном выражении бромная и литиевая продукции по ценности сопоставимы.

Из последней группы элементов (микроэлементов) наибольший интерес представляет лишь йод – дефицитный и дорогостоящий продукт. Однако его содержание в рассолах, как правило, невысокое и составляет несколько десятков граммов в одном кубическом метре рассола. Йод может быть извлечен из рассолов попутно с бромом. Второй элемент из этой группы по дефицитности и стоимости – цезий, содержание которого в рассолах очень низкое (около 1 г/м<sup>3</sup>). Что касается рубидия (содержание до 10 г/м<sup>3</sup>), то в настоящее время, несмотря на высокую цену, потребление его в мире составляет лишь несколько сотен килограммов в год. В этой связи извлечение как цезия, так и рубидия следует считать нецелесообразным.

#### **ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ БРОМА И ЛИТИЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД**

Несмотря на высокую потребность в бромной и литиевой продукции, переработка рассолов, в том числе попутно добываемых с нефтью, в России не освоена.

Традиционно бром извлекают по окислительной технологии, обработкой растворов элементарным хлором и последующей отдувкой брома воздухом или паром [1]. Проблемы доставки высокотоксичного хлора на удаленные месторождения и его хранения предложено решать получением реагента на месте электрохимическими методами [2]. Для обеспечения безопасного хранения и вывоза токсичного брома предложена экстракционно-электрохимическая технология получения бромного концентрата или его солей [3, 4]. К недостаткам процессов извлечения брома относятся проблемы доставки и хранения токсичных реагентов, высокие затраты элект-

роэнергии при высокой ее стоимости на месторождениях.

В настоящее время практически единственное приемлемое техническое решение при извлечении лития из хлоридных растворов, содержащих большие количества щелочноземельных элементов, – это сорбция его на неорганических сорбентах на основе гидроксидов алюминия [5, 6 и др.]. Процесс этот достаточно селективен. Вместе с тем, эксплуатация неорганических сорбентов сопряжена с проблемами их разрушения.

В этой связи в Институте химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН проводятся исследования по прямому извлечению солей брома и лития в продукт из высокоминерализованных хлоридных вод жидкостной экстракцией. Исследования направлены на разработку практически безреагентного и энергетически низкочастотного процесса.

Теоретически бром из рассолов может быть выделен экстракцией без использования реагентов в виде солей магния, кальция, стронция, лития, натрия и калия, а литий – в виде хлорида или бромида.

Для прямого извлечения солей из рассолов могут быть использованы нейтральные или бинарные экстрагенты. В этом случае реэкстракция продукта и регенерация органической фазы осуществляется с использованием воды. При отсутствии потерь экстрагента основным технологическим показателем процесса, определяющим его экономику, является степень концентрирования продукта в реэкстракте.

Для оценки максимальной степени концентрирования различных солей в реэкстракте экстракция и реэкстракция рассмотрены как единый и непрерывный процесс, в котором органический экстрагент циркулирует в системе, поступая со стадии экстракции на стадию реэкстракции и обратно, практически не расходуясь. Следовательно, термодинамика процесса извлечения в целом определяется состоянием компонентов водных фаз, поступающих на экстракцию и реэкстракцию, и состоянием компонентов, уходящих с рафинатом и реэкстрактом, и не зависит от природы экстрагента. Экстрагент, таким образом, является промежуточной фазой, которая определяет лишь состав извлекаемого продукта.

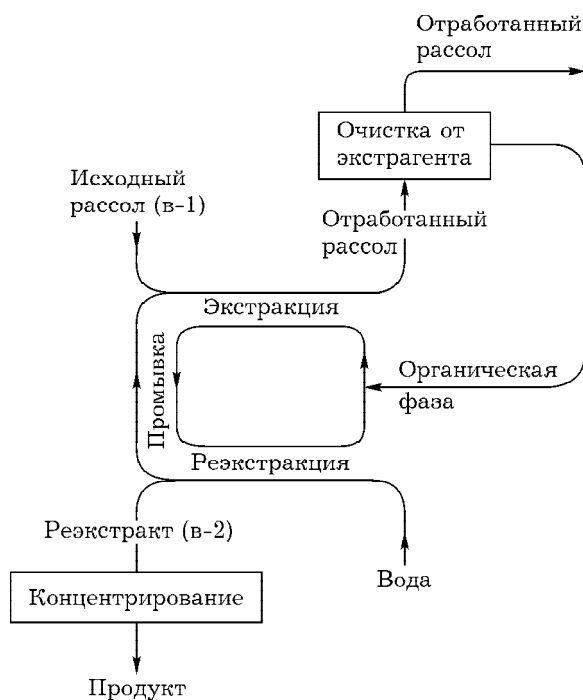


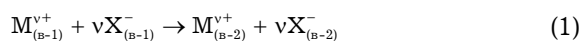
Рис. 1. Принципиальная схема извлечения солей из рассолов экстракцией.

На рис. 1 приведена схема процесса безрегентного извлечения полезных компонентов.

На первой стадии (экстракция) полезный компонент  $\text{MX}_v$  (извлекаемую соль, включающую катион  $\text{M}^{v+}$  и  $v$  однозарядных катионов  $\text{X}$ ) выделяют из рассола в органическую фазу, на заключительной (реэкстракция) стадии продукт отмывают водой, регенерируя экстрагент. Часть продукта используется для отмывки органической фазы от примесей. Все операции осуществляются в режимах противотока водной и органической фаз. Выделенный продукт далее концентрируют упариванием или диализом. Экономичность данной схемы, помимо затрат энергии на заключительной стадии концентрирования реэкстракта, будет определяться потерями экстрагента со сбросным рассолом. В связи с этим в схеме предусмотрено извлечение примесей экстрагента из отработанного рассола и возврат его в экстракционный цикл.

Проведена оценка максимально достижимой степени концентрирования различных продуктов для идеальной противоточной системы.

Процесс переноса соли из водной фазы рассола (в-1) в водную фазу реэкстракта (в-2) можно записать как

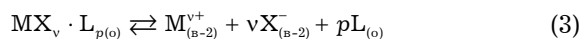


или по стадиям, для извлечения нейтральным экстрагентом (L):

экстракция:

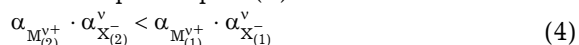


реэкстракция:

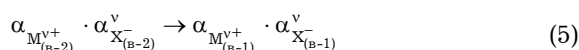


где символы (в-1), (в-2) и (о) обозначают принадлежность компонента к водным фазам рассола, реэкстракта или органической фазы соответственно.

С учетом снижения химического потенциала экстрагируемых солей в реальной противоточной системе на стадиях экстракции и реэкстракции активность извлекаемых соединений в растворах ( $\alpha$ ) можно записать как



Для идеальной системы (нерастворимый в воде экстрагент, бесконечное количество ступеней экстракции – реэкстракции, оптимальные потоки растворов, отсутствие переноса воды) достигимо сохранение равенства химического потенциала экстрагируемой соли и, соответственно, ее активности в исходном рассоле и реэкстракте:



При этом активности и концентрация соли в продукте достигают своего максимального возможного значения.

С учетом стехиометрических коэффициентов находим эту предельную величину в виде моляльной концентрации соли в реэкстракте:

$$\begin{aligned} m(\text{MX}_v)_{(v-2) \max} &= m(\text{X}^-)_{(v-2)}/v = m(\text{M}^{v+})_{(v-2)} \\ m(\text{MX}_v)_{(v-2) \max} &= \{ [m(\text{M}^{v+})_{(v-1)} m^v(\text{X}^-)_{(v-1)}]^{1/v+1} / v^{v/v+1} \times \\ &\quad \times \gamma_{\pm}(\text{MX}_v)_{(v-1)} / \gamma_{\pm}(\text{MX}_v)_{(v-2)} \} \quad (6) \end{aligned}$$

где  $m$  – моляльная концентрация соли  $\text{MX}_v$  в исходном рассоле (в-1) или реэкстракте (в-2);  $\gamma_{\pm}(\text{MX}_v)_{(v-1)}$  и  $\gamma_{\pm}(\text{MX}_v)_{(v-2)}$  – коэффициенты активности экстрагируемой соли в смешанном исходном рассоле и реэкстракте соответственно. Эта величина пропорциональна концентрации в рассоле экстрагируемых катионов и анионов. Таким образом, извлечение продукта повышается в присутствии сопутствующих неэкстрагирующихся солей (высаливателей), имеющих одноименные с ним ионы.

В табл. 3 приведены данные для бромных и литиевых солей, которые могут быть выделены экстракционным методом при использовании для каждой соли селективного экстрагента, соответствующие им высаливатели,

ТАБЛИЦА 3

Оценка возможности экстракционного концентрирования различных продуктов при выделении из рассолов

Состав рассола		Продукт		Высаливатель		Степень	
Элемент,	Содержание,	Состав	Содержание	Состав	Содержание	максимального	
	г/кг воды		в рассоле,		в рассоле,	концентрирования	
			моль/кг воды		моль/кг воды	Без учета $\gamma_{\pm}$	С учетом $\gamma_{\pm}$
Ca <sup>2+</sup>	64	CaBr <sub>2</sub>	0.035	CaCl <sub>2</sub>	1.6	3.57	19.4
Mg <sup>2+</sup>	12	MgBr <sub>2</sub>	0.035	MgCl <sub>2</sub>	0.5	2.43	16.1
Sr <sup>2+</sup>	22	SrBr <sub>2</sub>	0.025	ΣMBr <sub>x</sub> *	0.07	1.25	5.7
Na <sup>+</sup>	51	NaBr	0.07	NaCl	2.2	5.6	15.5
K <sup>+</sup>	19.5	KBr	0.07	KCl	0.5	2.67	–
Li <sup>+</sup>	0.28	LiCl	0.04	ΣMCl <sub>x</sub> *	7.0	13.2	42.6
Br <sup>-</sup>	55	LiBr	0.04	ΣMBr <sub>x</sub> *	0.07	1.32	5.7
Cl <sup>-</sup>	250						

\* Содержание указано в моль-экв/кг воды.

присутствующие в рассоле, данные по их содержанию, а также максимально достижимые расчетные степени концентрирования на стадии экстракции – реэкстракции, рассчитанные по концентрациям компонентов и полученные с учетом коэффициентов активности (более точные).

Коэффициенты активности компонентов в растворах галогенидов щелочных и щелочно-земельных элементов оценивали по уравнению Микулина [7]:

$$\gamma_c = v_c m_i^* \gamma_i^* / \sum v_i m_i \quad (7)$$

где  $m_i^*$ ,  $\gamma_i^*$  – концентрации и коэффициенты активности электролита в бинарном растворе, находящемся в изопиестическом равновесии с многокомпонентным раствором, соответственно.

Активность воды в растворе оценивали по уравнению, предложенному в работе [8]:

$$\alpha_w = 1 / \mu \sum \mu_i \alpha_{w(i)}^0 \quad (8)$$

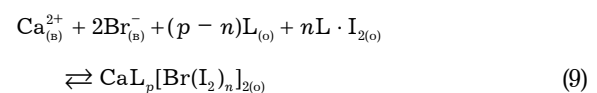
где  $\mu_i$  – ионная сила  $i$ -го раствора электролита в смеси;  $\alpha_{w(i)}^0$  – активность воды в растворе, содержащем только  $i$ -й электролит, при ионной силе  $\mu$ .

Таким образом, при противоточной экстракции солей можно достичь максимально концентрирования бромидов кальция и хлорида лития (в 19.4 и 42.6 раза соответственно). Как видно из расчетных данных, незначительное концентрирование бромидов лития – одного из наиболее ценных продуктов – может быть достигнуто в основном за счет изменения коэффициентов активности.

Оба продукта являются товарными и широко используются на практике. Бромид кальция применяется в качестве компонента тяжелой жидкости в нефтедобыче. Кроме того, он служит удобным исходным материалом для получения элементарного брома, солей натрия, калия, аммония, лития, цинка и других солей.

Хлорид лития используется для производства металлического лития и его соединений, в качестве катализатора, компонента поглотителей влаги, углекислого газа и паров органических веществ в промышленных кондиционерах, а также для других целей.

В процессе исследования нами найден селективный экстрагент для экстракции бромидов кальция: трибутилфосфат (ТБФ) – молекулярный йод – органический растворитель. В основе процесса экстракции бромидов кальция лежит способность молекулярного йода образовывать гидрофобные комплексы с галогенид-анионами типа  $X(I_2)^-$  или  $X(I_2)_2^-$ , устойчивость которых существенно выше для бромидов по сравнению с хлоридами. В общем виде реакция экстракции может быть записана в виде уравнения



где L – трибутилфосфат.

В табл. 4 приведены данные по коэффициентам распределения и разделения ионов при экстракции из модельного рассола смесью, содержащей 0.1 моль/л йода,

ТАБЛИЦА 4

Оценка коэффициентов разделения элементов при экстракции смесями молекулярного йода с ТБФ

Показатель	Состав исходного рассола, г/л					
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	17	41	39	8	8	178
Коэффициент распределения	0.079	0.0013	0.006	0.0008	1.3	0.009
Коэффициент разделения		Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>		Br <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>
		61	13	98		140

30 % ТБФ, 30 % полиалкилбензола в керосине. Видно, что процесс отличается высокой селективностью, как к ионам кальция, так и к ионам брома.

На рис. 2 приведены изотермы экстракции бромидов кальция из хлоридно-кальциевых рассолов и рекстракции водой, а также рабочие линии для расчета противоточных процессов. Эти данные свидетельствуют о том, что извлечение бромидов более чем на 90 % может быть достигнуто за шесть ступеней. В то же время ввиду высокой экстракцион-

ной способности органической фазы концентрация бромидов в рекстракте практически не превышает 20 г/л даже при неограниченном количестве ступеней извлечения, что соответствует степени концентрирования всего 4 вместо максимально достижимой (около 80).

Для улучшения показателей концентрирования предложено использовать схему со смешанным типом потока фаз – противоточно-перекрестным, когда часть органической фазы со средней части каскада рекстракции подается в среднюю часть каскада извлечения (схе-

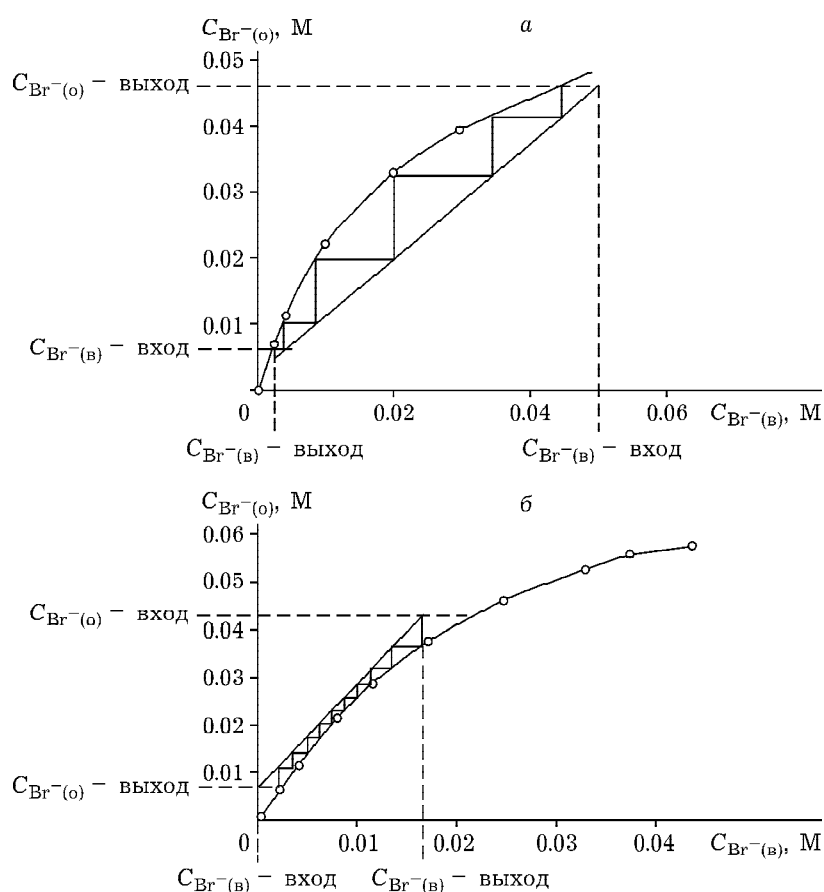


Рис. 2. Изотермы экстракции бромидов кальция из хлоридно-кальциевых рассолов (а) и рекстракции бромидов кальция из органической фазы водой (б). Экстрагент – 0.1 M I<sub>2</sub>, 30 % ТБФ в керосине.

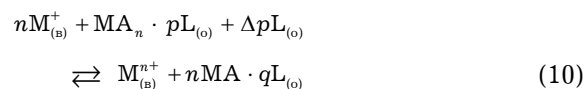
ма с флегмой). Это позволяет значительно повысить концентрацию бромидов в реэкстракте при снижении количества ступеней реэкстракции. Экспериментальная проверка процесса, проведенная на 24 ступенях экстракции (по 8 ступеней на стадиях извлечения, промывки и реэкстракции) без оптимизации процесса, показала, что в системе достигается более чем восьмикратное концентрирование бромидов кальция при извлечении продукта из рассола 89–90 %. Чистота продукта при этом достигает 95 % и может быть повышена при общем увеличении числа ступеней процесса.

Дальнейшее повышение эффективности процесса может быть достигнуто за счет снижения экстракционной способности системы с целью понижения коэффициентов распределения бромидов кальция на стадии реэкстракции при одновременном сохранении селективности процесса.

Более сложной задачей является экстракционное извлечение лития из рассолов с высокими концентрациями кальция и других щелочных и щелочноземельных элементов. Принципиально проблема разделения разнозарядных катионов металлов легко разрешима. Для этой цели может быть использован любой катионообменный экстрагент. При этом преимущественного извлечения одно- или двухзарядного катиона из смеси можно достичь, используя разбавленные или концентрированные органические растворы экстрагента. На практике же извлечь литий в органическую фазу затруднительно ввиду низких констант экстракционного обмена  $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$  и, соответственно, необходимости использовать очень разбавленные органические растворы и большие потоки органической фазы.

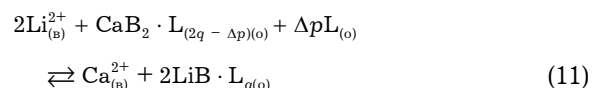
Для решения проблемы повышения извлечения однозарядных катионов металлов по сравнению с многозарядными можно использовать два фактора. Первый – структурный, который заключается в снижении устойчивости солей  $\text{CaA}_2$  по сравнению с  $\text{LiA}$  в органической фазе при использовании стерически затрудненного гидрофобного аниона  $\text{A}^-$ . Второй фактор – сольватационный, выражающийся в том, что при катионообменной экстракции в условиях исчерпывающей сольватации компонентов в органической фазе рост концентрации сольватирующего реагента  $\text{L}$  (при

общем избытке сольватирующего реагента) должен способствовать процессу извлечения однозарядного катиона в органическую фазу. Это соответствует случаю, когда  $\Delta p > 0$  для реакции



где  $p + \Delta p = nq$ .

Для исследования влияния первого фактора в качестве структурно затрудненного катионообменного экстрагента использовали соли тетрафенилборной кислоты  $\text{H}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , а в качестве сольватирующего реагента – ТБФ. Без учета дополнительных взаимодействий процесс катионообменной экстракции лития тетрафенилборатом кальция может быть записан в виде реакции



Результаты исследований показали, что для этой системы коэффициент разделения пары литий/кальций действительно достигает очень больших величин (до 20–60) в зависимости от условий экстракции и состава органической фазы, при величине коэффициента распределения лития 0.5–1.1 (рис. 3). Одновременно рост концентрации ТБФ приводит к повышению коэффициентов разделения пары литий/кальций. Замена тетрафенилборатного аниона на менее структурно затрудненный  $\text{FeCl}_4^-$  приводит к снижению коэффициентов разделения литий/кальций до 8–12:

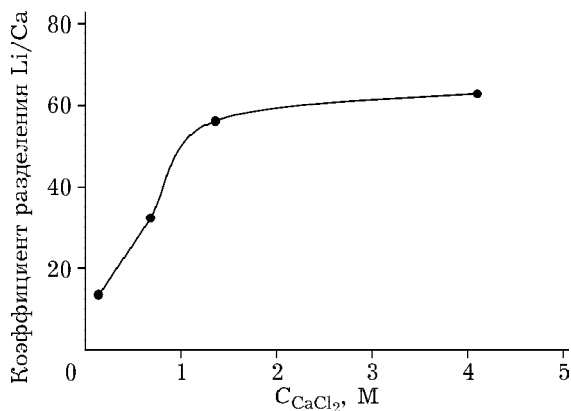
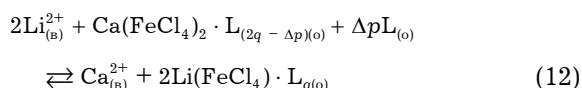
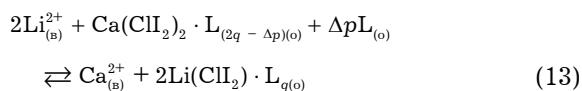


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения литий/кальций от концентрации хлорида кальция. Органическая фаза – 0.05 М тетрафенилборат лития, 50 % ТБФ в толуоле.



а при переходе к системам с молекулярным йодом в ТБФ (к комплексным анионам типа  $[\text{ClI}_2]^-$ ) – до 3–5:



Увеличение извлечения лития при замене трибутилфосфата на три(2-этилгексил)-фосфат свидетельствует об определяющем влиянии структурных факторов на разделение лития и кальция в этих системах. В этом случае коэффициент разделения литий/кальций возрастает до 20–23 при коэффициенте распределения лития до 0.5.

Другой фактор, который может способствовать повышению эффективности извлечения лития, – сольватационный. Несложно показать, что, если для обоих катионов противоион занимает одинаковое количество координационных мест ( $m$ ), а координационное число катионов независимо от заряда не превышает 4–6, то для реакций (11) в любом случае  $\Delta p > 0$  ( $\Delta p = n(4-6) - (4-6)$ ). Соответственно, рост сольватирующего реагента будет способствовать извлечению лития.

В работе [9] нами рассмотрено влияние этого фактора на разделение катионов при катионообменной экстракции смесями нейтральных экстрагентов и солей ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Установлено, что рост концентрации сольватирующих добавок (ТБФ, *n*-октанола, 2-этилгексанола) действительно способствует извлечению низкозаряженных катионов металлов (лития, натрия, калия). Этот же эффект имеет место и для экстракции лития тетрафенилборатами в ТБФ и растворами ТБФ с молекулярным йодом и с  $\text{FeCl}_3$ .

Недостатком экстрагента на основе солей тетрафенилборной кислоты является их химическая нестойкость, особенно в кислых средах. Для систем с железом необходимо найти решение по предотвращению загрязнения литиевых реэкстрактов хлоридами железа. Вместе с тем, уже сегодня можно предложить эффективную технологическую схему экстракционного извлечения лития в виде хлорида.

Одной из важных проблем экстракционной переработки рассолов является снижение по-

терь экстрагента с отработанными рассолами. Потери связаны с уносом органики в виде микроэмульсий и с растворением компонентов экстрагента в водной фазе. Так, даже при использовании наиболее дешевого из экстрагентов – ТБФ – потери экстрагента только за счет его растворения сопоставимы по стоимости с извлекаемым бромидом кальция. В этой связи на завершающей стадии переработки рассола экстрагент необходимо извлекать и возвращать в оборот. На наш взгляд, для этого наиболее пригодна воздушная флотация. Вместе с тем, в некоторых случаях можно использовать экстракцию органическим разбавителем с последующим разделением экстракта на фазу разбавителя и концентрированного экстрагента, как это предложено нами в работе [10] для извлечения ТБФ. Коэффициенты распределения этого экстрагента между керосином и хлоридно-кальциевым рассолом составляют около 1000. Реэкстрагировать ТБФ с получением концентрированного раствора и керосина можно обработкой экстракта смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{FeCl}_3$ . В этом случае наблюдается выделение второй органической фазы в виде комплекса  $\text{L} \cdot \text{HFeCl}_4$ . В эту фазу переходит подавляющее количество ТБФ, что обеспечивает регенерацию керосина и возврат ТБФ в экстракционный цикл.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Красноярском крае сосредоточены огромные запасы подземных хлоридных поликомпонентных вод, содержащих ряд ценных элементов. Наибольший интерес для переработки представляют попутные воды Юрубчено-Тохомского нефтяного месторождения (Эвенкия). По содержанию в рассолах и ценности элементов представляется целесообразным извлекать бром и литий, возможно йод.

Современные методы жидкостной экстракции позволяют избирательно извлекать и концентрировать требуемые соли практически без реагентных затрат. Анализ непрерывных противоточных процессов селективной экстракции солей металлов из хлоридно-кальциевых рассолов и реэкстракции их водой показывает, что наиболее экономичным может быть извлечение брома и лития в виде бромида кальция и



хлорида лития. Для этих солей вполне достижимо безреагентное извлечение и концентрирование солей в 20 и 40 раз соответственно.

Наиболее перспективным экстрагентом бромидка кальция является смесь на основе молекулярного йода и трибутилфосфата, позволяющая получать высокочистый продукт. Аналогичная система может быть использована для последующего извлечения хлорида лития. Перспективным направлением разработки процесса извлечения лития является использование структурно затрудненных сольватирующих реагентов в смеси с электроноакцепторными веществами.

Работа выполнена при поддержке РАН (интеграционный проект № 5.5.4) и НШ-6580.2010.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ксензенко В. И., Станисевич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия, 1995.
- 2 Пат. 2171862 РФ, 2001.
- 3 Кузьмин Д. В., Кузьмин В. И., Пашков Г. Л. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 3. С. 275.
- 4 Пат. 2360039 РФ, 2009.
- 5 Исупов В. П., Коцупало Н. П., Немудрый А. П. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 8. С. 1385.
- 6 Пат. 2050330 РФ, 1995.
- 7 Вопросы физической химии растворов электролитов. / под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия, 1968.
- 8 Teruya K., Hosako S., Nakano T., Nakamori I. // J. Chem. Eng. Japan. 1976. Vol. 1. P. 1.
- 9 Кузьмин В. И., Гудкова Н. В. // Хим. технология. 2007. Т. 8, № 10. С. 255.
- 10 Пат. 2123976 РФ, 1998.