

ЩОДО НАУКОВОГО ОБҐРУНТУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОГО ПОВЕРНЕННЯ У ПЛАСТ СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД НАФТОГАЗОКОНДЕНСАТНИХ РОДОВИЩ З ОДЕРЖАННЯМ ЙОДУ

Дослідженнями реакції озонування йодид-іонів в мінералізованих водах у присутності іонів бромю, заліза встановлено закономірності зміни ступеня утворення йоду від кислотності, мінералізації води, змін концентрації цих іонів, часу озонування, мольно-іонного відношення реагентів. Зокрема при збільшенні часу озонування спочатку ступінь утворення озону спочатку збільшується, досягає максимального за даних умов значення, а потім зменшується. Подібні закономірності спостерігаються при зменшенні кислотності середовища, змінах концентрацій іонів йоду, збільшенні мольно-іонного відношення. Встановлено, що з збільшенням поверхні контакту між фазами збільшується ступінь утворення йоду, що вказує на масоперенесення як на лімітуючу стадію процесу озонування. На основі експериментально знайдених змін концентрацій реагенту оцінено швидкість реакції озонування. Одержані результати досліджень можуть бути використані для створення більш екологічно безпечної технології вилучення йоду з супутньо-пластових вод ГКР.

Ключові слова. час, концентрація, йод, озонування, мінералізація, вода.

N.N. NEMETS, A.P. MELNIK

Department head Ukraine Research Institute of Nature Gas "UkrNIIgaz"

JUSTIFICATION FOR SCIENTIFIC ENVIRONMENTALLY SAFE RETURN IN THE RESERVOIR FORMATION WATER ACCOMPANYING GAS CONDENSATE RESERVOIRS IN OBTAINING IODINE

Research into the ozonation reaction of iodide ions in saline waters in the presence of bromine ions and iron has allowed us to establish patterns of change in the formation of iodine depending on the degree of acidity, salinity, ion concentration, time of ozonation, and ion molar ratio of reactants. It was determined that, with an increase in ozonation time, the extent of iodine formation initially rises, reaches its maximum, and then decreases. Similar regularities are observed when the acidity of the medium is reduced, the concentration of iodide ions changes, or the molar ion ratio goes up. An increase in the contact area between the phases raises the extent of iodine formation, which indicates that mass transfer is the limiting stage of ozonation process. The presence of bromide ions has almost no effect on the process of ozonation so it should be implemented when the ion ratio Fe^{2+}/I^- is less than 2. The rate of ozonation reaction was evaluated on the basis of experimentally found changes in reagent concentration. In accordance with the rate constant value, ozonation can be referred to instantaneous reactions. The results obtained can be used in the creation of a more environmentally friendly technology for extracting iodine from passing and reservoir waters in oil and gas fields.

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

Вступ

Відомо [1], що супутньо-пластові води (СПВ), які надходять на поверхню разом з нафтою, газом можуть бути джерелом для виробництва йоду, бромю та інших речовин. В Україні продукується до 300 тис. м³/рік СПВ. До їх складу входить ряд екологічно небезпечних речовин, зокрема аніони: хлорид, сульфат, йодид, бромід іони разом з катіонами кальцію, магнію, натрію калію, заліза та ін. Здійснювати скиди СПВ газоконденсатних і нафтових родовищ в ріки та ґрунти не допустимо тому, що це створює загрозливу ситуацію для навколишнього середовища. У зв'язку з багатим компонентним складом відсутні сфери застосування СПВ, тому їх повертають у виснажені пласти. Повернення таких вод у пласт полягає в тому, що їх після відділення природного газу, газового конденсату чи нафти збирають в ємності і після відстоювання, фільтрації з очищенням від сполук заліза, механічних домішок, вуглеводнів через нагнітальні свердловини направляють в поглинальний пласт. Відомо [2], що вміст йоду в супутніх водах нафтових і газових родовищ змінюється в межах 10-120 мг/дм³, з якого 90-95 % складають йодиди. Світове виробництво йоду знаходиться на рівні 30 тис. т/рік, що не покриває необхідні потреби. В Україні виробництво йоду відсутнє. Під час розробки вітчизняних нафтогазоконденсатних родовищ (НГКР) разом з вуглеводнями видобуваються СПВ, які відносять до побічних продуктів технології видобування вуглеводнів і повинні повертатись у надра без надання шкоди навколишньому середовищу та основному виробництву. В Україні такі води повертають в глибокі горизонти [3]. Аналізом складу СПВ вітчизняних ГКР встановлено, що концентрація йодид-іонів, в основному, знаходиться в інтервалі 10 - 100 мг/дм³, досягаючи на деяких родовищах 198 мг/дм³. За відомими технологіями йод вилучають з концентрованих розчинів з використанням екологічно і корозійно небезпечних хлорноводневої чи сульфатної кислот, хлору чи гіпохлориту натрію, двоокису сірки. Для забезпечення потреб у йоді можна використати СПВ, аленизькі концентрації розчинів йодид-іонів в СПВ зумовлюють необхідність розробки відповідних технологій вилучення йоду і повернення їх в пласт. Створення більш екологічно безпечних підходів до вилучення йоду при його низькій концентрації в розчинах і повернення СПВ у пласт є актуальною проблемою. Одним із завдань проблеми є розробка повернення СПВ у пласт після вилучення йоду без використання шкідливих реагентів і зниження токсичних викидів. Відомо, що йодид-іони можуть перетворюватись в йод при взаємодії з озоном. Вилучення йоду з СПВ НГКР не розроблено в зв'язку з відсутністю науково обґрунтованих даних щодо здійснення такого процесу.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Відомі підходи до повернення СПВ у пласт полягають в тому, що після відділення природного газу, газового конденсату чи нафти їх збирають в ємності і після оцінки компонентного складу на сумісність з водами пласта - колектора, доставляють на пункти повернення, видаляють механічні домішки та іони заліза шляхом відстоювання і закачують у пласт через нагнітальні свердловини [3]. Недоліком таких підходів є те, що в них не передбачено використання цінних видобутих з підземних горизонтів речовин, зокрема йоду. Діюча промислова технологія одержання йоду з бурових вод [4] полягає в окисненні йодиду в попередньо підкисленій воді до величини $pH \approx 2$ хлорводневою чи сульфатною кислотою до елементарного йоду (хлором або хлорованою водою). При дії хлору протікає реакція $2I + Cl_2 = I_2 + 2Cl$ і у воді з'являється молекулярний йод, який сильним потоком повітря з домішкою туману SO_2 видувається з води в газову фазу. Цю газову суміш подають в скруббер з розчином відновлювача (Na_2SO_3), де йод перетворюється в іон I^- та концентрується до вмісту ≥ 30 г/дм³. Концентрат повторно окислюють хлором з наступним виділенням йоду фільтрацією. Потім йод очищають від органічних домішок. Необхідно відмітити те, що при нейтралізації підкислених вод сульфатною кислотою випадають важко розчинні сульфати кальцію, барію, а витрати кислоти в залежності від лужності можуть досягати до 1000 кг на 1 кг йоду. Відомо [4] використання озону як окислювача у слабо кислому середовищі і насиченні бурової води CO_2 . Озон до води з величиною pH 7-8 подають в такій кількості, щоб всі йодид-іони окислились до йодат-іонів. Після чого додають корозійно агресивну сульфатну кислоту та 4-5 таких же об'ємів не окисненої вихідної бурової води. Йодиди реагують з йодатами з утворенням йоду. Недоліки такого вилучення йоду полягають в тому, що при цьому використовують ряд корозійно агресивних речовин. Використання для окислення йодидів пероксиду водню з наступною екстракцією йоду також не знайшло розвитку в зв'язку з застосуванням дорогих реагентів [5]. Відомо [6] вилучення йоду з бурових вод шляхом обробки попередньо підкисленої води повітрям з ініціатором окиснення озоном у присутності солі заліза (II).

Мета і задачі дослідження

На даний час відсутні доступні дані щодо впливу параметрів озонування СПВ на ступінь утворення йоду з метою його вилучення і повернення вод у пласт. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- встановити закономірності впливу часу озонування СПВ, мольно-іонного відношення реагентів на ступінь утворення йоду;
- в'яснити вплив кислотності (pH) і мінералізації (М) середовища, концентрації іонів йоду (I^-) і заліза (Fe^{2+}), поверхні контакту між фазами;
- оцінити швидкість реакції перетворення йодид-іонів в йод.

Використані матеріали, обладнання і методи аналізу.

Для досліджень використано модельні суміші СПВ, до складу яких входять, мг/л: I^- - 10-90, бромід-іонів 800, хлориду натрію 200000, Fe^{2+} -0-66. Для забезпечення необхідних концентрацій I^- -іонів використано KI марки х.ч., бромід-іонів KBr марки х.ч., Fe^{2+} -іонів $FeSO_4$ марки ч., хлорид натрію марки ч. Для одержання озоноповітряної суміші використано озонатор типу GL продуктивністю $6,63 \cdot 10^{-2}$ м³/год з концентрацією озону $6,28 \cdot 10^{-2}$ г-моль/м³. Озонування СПВ здійснено з використанням циліндричного реактору, який обладнано диспергуючим пристроєм. В реактор завантажують 100-400 мл СПВ і через диспергатор подають заданий час озоноповітряну суміш. В реакційній суміші визначають концентрацію йоду титруванням гіпосульфитом натрію згідно [7]. Ступінь утворення йоду (СУ) визначають як відношення поточної концентрації йоду до теоретично можливої концентрації при повному перетворенні йодид-іонів в йод.

Результати досліджень впливу технологічних параметрів на озонування СПВ

В зв'язку з тим, що практично на всіх родовищах у природному газі присутній двоокис вуглецю, СПВ насичені цим компонентом. Тому кислотність води може змінюватись за величиною pH від $\approx 3,5$ до 6,5-7,0. Виходячи з цього, дослідження впливу часу обробки СПВ озоном здійснено (рис.1) при різних величинах початкової кислотності pH_0 : 3,78, 5,86 і 6,26. Для порівняння наведено результати озонування у відсутності кислотності. З рис. 1 видно, що збільшення часу обробки зумовлює збільшення ступеня утворення йоду, а його максимум при найнижчій кислотності наступає в інтервалі 150 – 200 с і з часом починає знижуватись. Зменшення кислотності до 5,86 і 6,26 зумовлює зміщення максимуму утворення йоду в інтервал 200 - 250 с (рис. 1). Необхідно відмітити те, що при збільшенні кислотності після 200 с реакції відбувається помітне зменшення концентрації йоду і, відповідно, зменшення ступеня утворення йоду. При цьому отримані залежності описуються рівняннями регресії з коефіцієнтом кореляції в межах 0,985-0,992, що може бути використано для прогнозування і корегування процесу озонування. В слабо лужному середовищі спочатку також спостерігається накопичення йоду, як в кислотних середовищах, а через певний час – очевидна тенденція до його зниження.

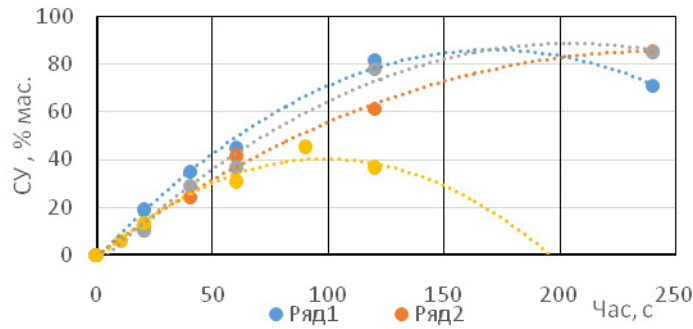


Рис. 1 Залежності ступеня утворення йоду (СУ) від часу озонування і кислотності, де 1 – $pH_0 = 3,78$; 2 – $pH_0 = 5,86$; 3 – $pH_0 = 6,26$; 4 – $pH_0 = 7,3$

Вивчення змін ступеня утворення йоду від часу при зміні мінералізації від 10 г/дм^3 до 200 г/дм^3 (рис. 2) вказує на те, що з часом ступінь утворення йоду зростає, досягаючи при різних мінералізаціях певного максимуму, який спостерігається через $\approx 200 - 250 \text{ с}$. При цьому найбільший ступінь утворення йоду отримано при більшій з досліджених мінералізацій. З співставлення ступеня утворення йоду при зміні мінералізації випливає те, що за один і той же час озонування збільшення мінералізації зумовлює майже лінійні зміни ступеня утворення в інтервалі $20 - 60 \text{ с}$ (рис. 2). Збільшення часу озонування до $120 - 240 \text{ с}$ зумовлює чітку не лінійну залежність між ступенем утворення йоду і змінами мінералізації, яка характеризується мінімумом при мінералізації 100 г/дм^3 (рис. 2).

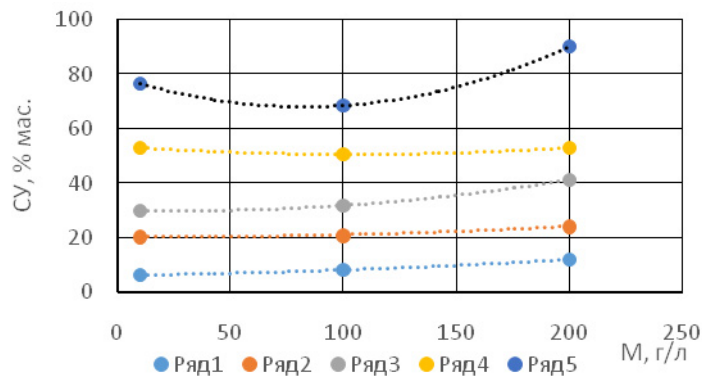


Рис.2 Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від мінералізації (М) і часу озонування, де 1- 20 с; 2- 40 с; 3 – 60 с; 4 – 120 с; 5 – 240 с.

Ознаки такого мінімуму присутні і при меншому часі озонування. При цьому у всіх випадках більший ступінь утворення йоду спостерігається через 240 с озонування.

При змінах концентрації йодид-іонів (рис.3) залежності СУ від часу озонування характеризуються максимумами, які зміщуються при збільшенні концентрації іонів J^- в сторону збільшення часу обробки. Тобто збільшення концентрації потребує більшого часу для того, щоб досягнути максимального значення СУ.

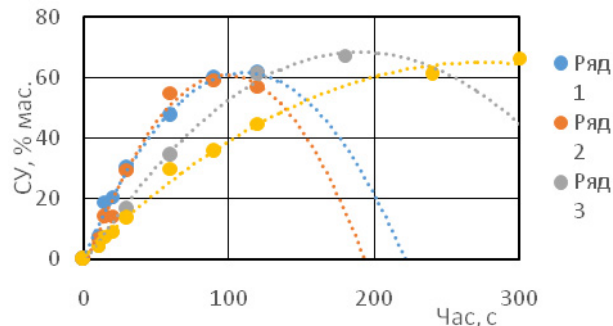


Рис. 3 Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від часу при зміні концентрації J^- , 1– 10 мг/дм^3 ; 2 – 30 мг/дм^3 ; 3– 50 мг/дм^3 ; 4 – 70 мг/дм^3

Аналіз змін СУ від мольно-іонного відношення реагентів (рис. 4) свідчить про те, що при концентраціях J^- іонів $10 - 70 \text{ мг/дм}^3$ на початку процесу озонування спостерігаються лінійні залежності. При цьому при концентрації йоду 10 мг/дм^3 лінійна і нелінійна залежності майже збігаються, тому що коефіцієнти апроксимації дорівнюють $0,9612$ і $0,9879$, апроксимації дорівнюють $0,9612$ і $0,9879$, відповідно. Збільшення їх концентрації до $30 - 70 \text{ мг/дм}^3$ зумовлює відхилення від лінійної закономірності. В той же,

якщо при концентраціях йодид-іону 30 – 70 мг/дм³ величину *MIB* підтримувати до ≈ 2, то спостерігається лінійна залежність між *MIB* і *СУ* (рис. 4б). З врахуванням того, що максимум на залежності (рис. 4 а) розпочинається з $MIB \approx 2$, то таку спрощену залежність можна використовувати для прогнозування ступеня утворення йоду при витратах озону, які забезпечують $MIB \leq 2$.

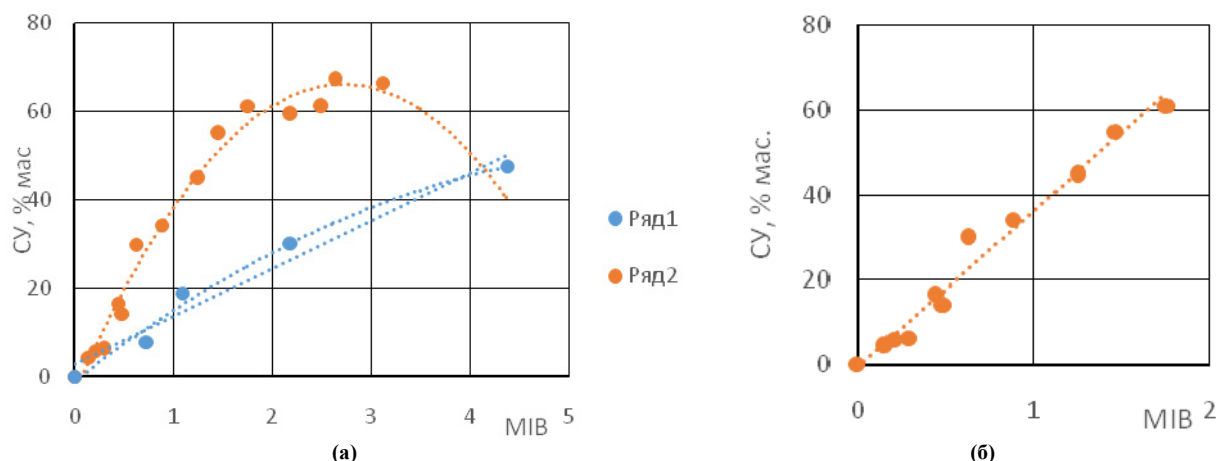


Рис.4 Зміни ступеня утворення (СУ) від мольно-іонного відношення (MIB) при концентрації $J = 10$ мг/л (1) і 30 – 50 – 70 мг/дм³ (2) – (а) та тільки при концентрації 30 – 50 – 70 мг/дм³ (б)

Співставлення і аналіз результатів дослідження

На основі досліджень впливу часу озонування і мінералізації на ступінь утворення йоду (рис.2) створено математичну статистичну модель:

$$СУ = (a_1 - a_2)M^2 - (a_3t - a_4)M + (a_5t + a_6),$$

яка адекватно з середнім відхиленням 3 % абс. описує експериментальні дані (табл.1), де t – час озонування, с; M – мінералізація, г/дм³; $a_1 = 7E-6$, $a_2 = 0,0002$; $a_3 = 0,0013$; $a_4 = 0,0614$; $a_5 = 0,2869$; $a_6 = 12,726$.

Таблиця 1

Співставлення експериментальних (е) і розрахункових (р) величин ступеня утворення йоду при змінах часу озонування і мінералізації води

Час, с	Ступінь утворення йоду, % мас. при мінералізації, г/дм ³								
	10 г/дм ³			100 г/дм ³			200 г/дм ³		
	<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

Примітка: Δ - відхилення визначено як $[e-p]$.

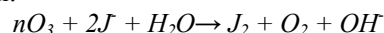
На основі змін ступеня утворення йоду у рідинній фазі від *MIB* та концентрації іонів йоду 30 – 70 мг/дм³ (рис. 4) знайдено рівняння:

$$СУ = a \cdot MIB^2 + b \cdot MIB + c,$$

де $a = -9,403$; $b = 51,1$; $c = -3,473$, розрахунки за яким ступеня утворення йоду узгоджується з експериментальними результатами з відхиленнями в межах 0,1 – 5,1 % при середній величині 2,6 % (табл. 2).

Оцінка впливу поверхні (S) контакту між фазами (рис. 5) свідчить про те, що із її збільшенням збільшується ступінь утворення йоду, а з врахуванням низької концентрації озону у повітрі – про те, що лімітуючою стадією процесу озонування може бути масоперенесення, зокрема дифузія озону в рідину фазу.

При припущенні, що абсорбований озон повністю реагує з J^- -іоном, швидкість поглинання озону рівна швидкості витрачання J^- -іону, константу швидкості реакції можна оцінити по J^- -іону [8], як це здійснено в [9]. Тоді швидкість (V) реакції:



можна записати як: $V = n_{O_3} \cdot (dJ/dt) = [O_3] a (D_{O_3} k J)^{0,5}$, яке після інтегрування набирає вид лінійного рівняння (рис.6)

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

де J_0^- , J^- , початкова і поточна концентрація J^- - іонів, $[O_3]$ – концентрація озону, a – поверхня контакту, D_{O_3} – коефіцієнт дифузії озону, k константа швидкості реакції другого порядку.

Співставлення експериментальних (е) і розрахункових (р) величин ступеня утворення йоду (СУ) при змінах мольно-іонного відношення (МІВ) озон:J і концентраціях іонів J 30, 50, 70 мг/дм³

МІВ	Ступінь утворення йоду, % мас., при концентраціях J, мг/дм ³								
	30			50			70		
	е	р	Δ	е	р	Δ	е	р	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						
1,760				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

Примітка: Δ - відхилення визначено як [e-p].

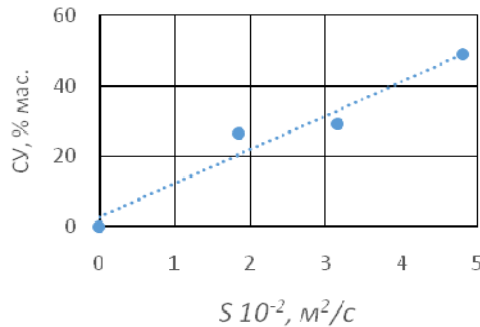


Рис. 5 Залежність ступеня утворення йоду (СУ) від поверхні контакту фаз (S)

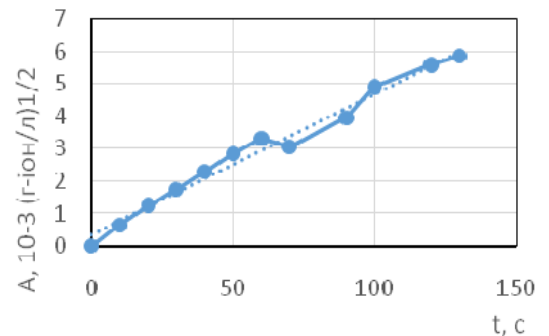
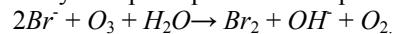


Рис. 6 Залежність $[Jo]^{0.5} \cdot [J]^{0.5} (A)$ від часу озонування (t)

Обробка експериментальних результатів згідно цього виразу свідчить про те, що одержана залежність – лінійна (рис. 6). Це дає підставу говорити про те, що реакція озонування може підпорядковуватись закономірностям реакцій другого порядку. А знайдений коефіцієнт К дозволяє оцінити константу швидкості такої реакції згідно виразу $k^{0.5} = K/([O]_3 a D_{O_3}^{0.5})$. Знайдену таким методом константу швидкості реакції оцінено величиною $7 \cdot 10^7$ г-моль/м³ с. Це підтверджує те, що реакція взаємодії озону з іоном J відбувається дуже швидко та узгоджується з даними [9], а сам процес озонування визначається дифузією озону, оскільки його коефіцієнт дифузії у воді складає 1,74 м²/с, а в повітрі – 0,178 см²/с при коефіцієнті масовіддачі озону у воду $2,8 \cdot 10^{-4}$ м/с [10].

У СПВ присутні бромід-іони, які можуть перетворюватись в бром згідно реакції:



Така реакція може впливати на вилучення йоду. Визначення концентрації бромід-іонів під час озонування моделі СПВ ($[J] = 50$ мг/дм³, $[Br^-] = 800$ мг/дм³, $Fe^{2+} = 44$ мг/дм³, $M = 200$ г/дм³) вказує про те, що така реакція в досліджених умовах не відбувається, оскільки концентрації іонів бромю від часу озонування змінюються у межах 0-1,1 %:

t, с	0	10	30	60	90	120	180	300
Br ⁻ , мг/дм ³	400	400	395,5	395,5	395,5	400	390,4	400

Очевидно це зумовлено тим, що у присутності іонів заліза відбувається реакція $Br_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Br^- + 2Fe^{3+}$, яка може інгібувати утворення бромю.

Дослідження впливу іонів заліза Fe^{2+} (рис. 7) свідчить про те, що при малому часі озонування присутність цих іонів не зменшує ступінь утворення йоду. При збільшенні часу озонування і відношення іонів заліза до іонів йоду появляється максимум, який може бути зумовлено реакціями взаємодії озону з іонами заліза.

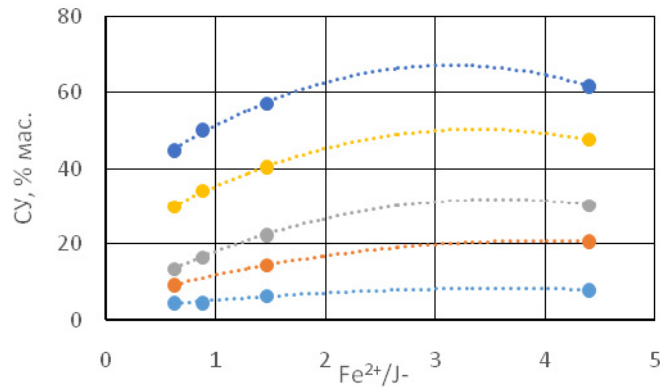
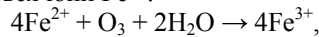


Рис. 7. Залежності ступеня утворення йоду (CY) від відношення Fe^{2+}/J і часу, 1 – 10; 2 – 20 с; 3 – 30 – с; 4 – 60 с; 5 – 120 с

При взаємодії озону з Fe^{2+} утворюється іони Fe^{3+} :



які згідно реакції $2J + 2Fe^{3+} \rightarrow J_2 + 2Fe^{2+}$ перетворюється у Fe^{2+} при зміщенні рівноваги вправо з константою рівноваги $\approx 10^8$ [11]. Тому перебіг цих реакцій вказує на те, що у присутності іонів заліза необхідно озонування здійснювати при іонних співвідношеннях Fe^{2+}/J менше 2.

Висновки

1. Дослідженнями встановлено, що у більшості залежності змін ступеня утворення йоду під впливом часу, кислотності, мінералізації, концентрації іонів йоду можна віднести до залежностей з екстремумами.
2. Знайдено математичні статистичні моделі, які адекватно з допустимими відхиленнями описують зміни ступеня утворення йоду від мінералізації, часу озонування, мольно-іонного відношення реагентів.
3. За знайденою величиною константи швидкості реакцію озонування можна віднести до миттєвих реакцій.
4. Встановлено, що озонування СПВ необхідно здійснювати при іонних співвідношеннях Fe^{2+}/J менше 2, а присутність бромід-іонів практично не впливає на вилучення йоду.
5. Одержані результати щодо озонування супутніх нафтогазовидобуванню мінералізованих вод з йодид-іонами можуть бути використані для створення ефективного більш екологічно безпечного вилучення йоду.

Література

1. Воронов А.Н. Извлечение промышленных компонентов из попутных нефтяных вод [Электронный ресурс] / А.Н.Воронов, А.В.Тудвачев // ЭКОТОК. - Режим доступа: <http://www.ecotoc.ru/water/techno/d566/> (дата обращения: 15.12.2014).
2. Басков Е.А. Гидротермы Земли / Е.А.Басков, С.Н.Суриков.- Л.: Недра, 1989.- 245 с.
3. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности/ Гаев А.Я. – Л.: Недра, 1981.– 166 с.
4. Ксензенко, В. И. Химия и технология брома, йода и их соединений / В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич. – М. : Химия, 1979. – 303 с.
5. Киекбаев М. А. Способ извлечения йода /М.А. Киекбаев, П.А. Пономарева, Э.В. Строева//Авт. свид. 1161459, С 01 В 7/14, оп. 15.06.85, БИ 22. yandex.ua/images.
6. Власов Г.А.Способ извлечения йода из буровых вод /Г.А.Власов, Н.Д. Бушина, Г.И.Буравцева, Л.В. Мухаметшина // RU 2186721. С01В7/14. публ.2002.freepatent.ru/patents/2186721.
7. Резников А.А. Методы анализа природных вод. / А.А. Резников, Е.П. Муликовская., И.Ю. Соколов. - М.: Недра, 1990. - С. 262-269.
8. J.Beltran-Heredia, J.Torregrosa // 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. Реакции озона с модельными соединениями лигнина в восходящем двухфазном потоке / А.Г. Худошин, А.Н. Митрофанова, В.В.Лунин // Материалы 29-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология».- Москва: Макс Пресс.- С. 33-51.
11. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. - М.: Химия, 2001. - 496 с.

References

1. Voronov A.N. Izvlechenie promyshlennykh komponentov iz poputnykh neftyanykh vod [Jelektronnyj resurs] / A.N.Voronov, A.V.Tudvachev // JeKOTOK. - Rezhim dostupa: <http://www.ecotoc.ru/water/techno/d566/> (data obrashhenija: 15.12.2014).
2. Baskov E.A. Gidrotermy Zemli / E.A.Baskov., S.N.Surikov.- L.: Nedra, 1989.- 245 s.
3. Podzemnoe zahoronenie stochnykh vod na predpriyatijah gazovoj promyshlennosti/ Gaev A.Ja. – L.: Nedra, 1981.– 166 s.
4. Ksenzenko, V. I. Himija i tehnologija broma, joda i ih soedinenij / V. I. Ksenzenko, D. S. Stasinevich . – M. : Himija, 1979 . – 303 s.
5. Kiebaev M. A. Sposob izvlechenija joda /M.A. Kiebaev, P.A. Ponomareva, Je.V. Stroeve//Avt.ovid. 1161459, C 01 B 7/14, op. 15.06.85, BI 22. yandex.ua/images.
6. Vlasov G.A.Sposob izvlechenija joda iz burovnykh vod /G.A.Vlasov, N.D. Bushina, G.I.Buravceva, L.V. Muhametshina // RU 2186721. C01B7/14. publ.2002.freepatent.ru/patents/2186721.
7. Reznikov A.A. Metody analiza prirodnykh vod. / A.A. Reznikov, E.P. Mulikovskaja, I.Ju. Sokolov. - M.: Nedra, 1990. - S. 262-269.
8. J.Beltran-Heredia, J.Torregrosa // Wat. Res. 2001. V.35. PP.1077-1085.
9. Pillar E. A., Guzman M. J., Rodriguez J. M. Conversion of iodide to hypiodous acid and iodine in aqueous microdroplets exposed to ozone//J. environmental sci. and techn.-2013.-V.47.-PP.10971-10979.
10. Hudoshin A.G. Reakcii ozona s model'nymi soedinenijami lignina v voshodjashhem dvuhfaznom potoke / A.G. Hudoshin, A.N. Mitrofanova, V.V.Lunin // Materialy 29-go Vserossijskogo seminaru «Ozon i drugie jekologicheski chistye oksisliteli. Nauka i tehnologija».- Moskva: Maks Press.- S. 33-51.
11. Petruhin O.M. Analiticheskaja himija. Fizicheskie i fiziko-himicheskie metody analiza: uchebnik dlja vuzov / A. F. Zhukov, I. F. Kolosova, V. V. Kuznecov i dr.; Pod red. O. M. Petruhina. - M.: Himija, 2001. - 496 s.

Рецензія/Peer review : 22.1.2017 р.

Надрукована/Printed : 1.3.2017 р.

Стаття рецензована редакційною колегією