

碘的提取、回收方法及其研究进展

黄尧, 吴代赦*

(南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要:系统地介绍了碘的提取回收方法及研究进展,分析了目前应用中存在的主要问题。在传统提碘方法不适宜低品位含碘资源的情况下,结合国内外研究进展,提出以离子交换树脂和活性炭为代表的吸附剂、浮选和液膜技术等将是未来低品位碘提取回收研究和发展趋势。

关键词:碘;提取;回收;研究进展

中图分类号:TQ124.61

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0037-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.009

Extraction, recovery of iodine and research progress

HUANG Yao, WU Dai-she*

(School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Extraction and recovery methods of iodine and their research progress are briefly introduced. The existing problems in the applications are analyzed. Under the conditions that the traditional methods are not suitable for the low grade resources, the adsorbent, flotation and liquid membrane technologies based on ion exchange resins and activated carbon adsorbents are proposed as the trends of recovering low grade iodine containing resources in the future.

Key words: iodine; extraction; recovery; research progress

碘具有很高的经济价值,是一种重要的资源。碘及含碘化合物广泛应用于诸多工业,如化学工业,作为工业催化剂以合成制造有机物^[1];医药卫生领域,聚维酮碘(碘伏)用于杀菌消毒,碘海醇等常用于CT扫描的造影;军事工业,碘是制造化学激光器的重要原料。同时,碘作为人类必需的微量元素,是合成和分泌甲状腺激素(TSH)的重要成分,碘摄入不足会导致碘缺乏症(IDD)^[2],为控制IDD我国从1996年开始实施全民食盐加碘。

碘在自然界中主要呈分散状态存在,一般不形成矿物堆积,没有具商业价值的独立的碘矿床,均为伴生矿产,提取的原料主要有^[3-4]:天然卤水,含碘量5~150 mg/L;含碘硝石,碘质量分数为0.02%~0.15%;海藻,碘质量分数一般在0.3%以上,最高可达0.7%~0.9%;磷矿石,碘质量分数在0.002%~0.005%,最高达0.04%。海洋虽是自然界中最大的“碘库”,其总量约在 8.6×10^{12} t,但含量仅为13~75 $\mu\text{g/L}$ ^[5],直接以海水为原料提取碘目前不具备商业价值。

全球碘资源仅集中在少数国家,据美国国家地

质调查局的统计数据显示,截至2012年底,日本和智利的碘储量分别占到65.79%和23.68%,含碘硝石目前仅发现于智利,且智利拥有世界上已知最大的硝石矿藏;日本千叶、冲绳地区则拥有大量富碘的地下卤水,含碘质量浓度高达50~150 mg/L,智利和日本两国碘的产量占全球总产量的94.28%。作为重要的战略物资和稀缺资源,我国碘资源仅占全球的0.05%,2012年碘的产量为600 t,仅占全球碘总量的1.76%,但消费量高达4000余吨,约占全球年产量11.7%^[6]。贵州瓮福集团从磷矿加工的伴生物中提取碘的生产能力为250 t/a,其余碘生产企业皆以海藻为原料^[7]。我国丰富的盐湖和油气田卤水也是宝贵的含碘资源^[8],其他地区的磷矿中也含有可观的伴生碘^[9],同时工业生产过程中碘的排放量一直被忽视,本课题组曾研究得出2009年我国燃煤大气碘排放高达4973.6 t^[10],但是这部分碘并未得到充分利用。因此,如何有效地从各种碘资源,特别是碘浓度不高的原料液中提取、回收碘,不但具有可观的经济价值,对保障国家重要资源的供应还具有显著的战略意义。本文中论述了碘的提取、回

收稿日期:2015-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(41363006)

作者简介:黄尧(1991-),男,硕士生;吴代赦(1972-),博士,教授,主要研究方向为环境与健康,通讯联系人,0791-83969595, daishewu@aliyun.com。

收各个环节,即原料液的来源与制备、原料液中碘富集和原料液中碘分离与精制的研究进展状况,提出今后宜进一步加强工作的方向。

1 原料液的来源与制备

目前工业生产上采用的制碘原料主要有以下 4 种。

1.1 含碘硝石

在含碘智利硝石中,碘以碘酸盐的形式存在,用水溶解和滤取矿石并结晶分离出硝酸钾、芒硝等盐类后,碘留存于母液中,这种母液就是提取碘的原料液。

1.2 天然卤水

天然卤水包括盐田卤水、石油井水、天然气卤水等。日本分布着碘含量较高的天然气卤水资源,碘以 I^- 形式存在于母液中。美国俄克拉荷马、俄罗斯库页岛等地区蕴藏着丰富的高碘油田卤水资源,与天然气卤水相比,油田水通常含有悬浮杂质和油滴,需先经过滤去除杂质。

1.3 海藻

以海藻制备含碘原料液首先要将其内所含的碘转移到溶液中,富碘原料液制备主要有灰化法、干馏法、发酵法、浸出法等,前 3 个方法由于技术落后、能耗高、产量低已逐渐被淘汰。浸出法是将海藻用水浸泡,使碘、氯化钾、甘露醇等都进入浸取液中,这样制取的原料液除提取碘外,还可回收氯化钾和甘露醇。

1.4 磷矿石

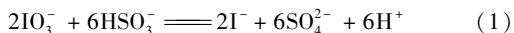
在湿法磷酸生产过程中,有 80% ~ 90% 的碘以 I^- 的形式进入磷酸中,3% ~ 5% 的碘进入气相中并经水吸收生成 $HI^{[11]}$ 。

2 原料液中碘的富集

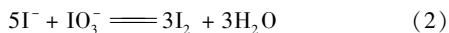
2.1 氧化还原法

氧化法适用于碘以 I^- 形式存在的原料液,还原法则适用于溶液中存在 IO_3^- 的情况。常见的氧化剂有次氯酸钠、亚硝酸钠和双氧水,还原剂则包括亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。不同价态的碘被氧化还原成游离态的碘,从而达到富集分离。

由智利硝石制备的含碘原料液通常采用此法富集,即当原料液中碘酸钠质量浓度增至 6 g/L 时,加入计算量的亚硫酸氢钠,使碘酸盐转变为碘化物^[12]:



将以上得到的酸性溶液与足够量的新鲜母液作用,则生成碘:



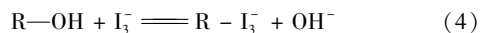
2.2 空气吹出

单质碘是容易形成蒸气的物质,碘蒸气浓度与母液中碘浓度符合亨利定律,因此可以将含高浓度碘的母液用空气吹出其中所含单质碘。其工艺简述如下:含有单质碘的原料液从吹出塔的顶部喷下,从塔的底部吹入空气使之与原料液逆流接触,含碘空气经吸收塔吸收、还原并富集。

空气吹出法最早由美国提出,20 世纪 70 年代以来日本对空气吹出法进行了一些改进并用于从卤水中提取碘:如使用甲烷体积分数为 94% 的天然气替代空气吹出,用空气或由 CO_2 稀释的氯气兼作氧化剂进行吹出。空气吹出法是制碘的最主要方法,其应用广泛,日本、美国主要采用该法从油气卤水中提取碘。我国贵州瓮福集团先后用该法从磷酸生产中产生的氟硅酸和磷酸中提取出伴生碘。孙克萍等^[13]用空气吹出法对含碘磷矿石生产过程中产生废水中的碘进行提取,碘的平均回收率 86.6%,所得碘质量分数为 95.5%。徐魁等^[14]对传统的空气吹出法进行了改进,从强化相间物质角度出发,用超重力场取代固定填料床作为空气吹出法中游离碘的分离装置,使得原液中游离碘从液相到气相的传质大大增强,该装置有利于用于从极低品位碘资源中提碘。

2.3 离子交换

离子交换法适用于浓度不高、 I^- 与游离碘同时存在的原料液,游离碘与 I^- 进而加合形成多碘离子 (I_3^-),用树脂交换柱吸附并富集多碘离子 (I_3^-):



根据离子交换树脂的孔型,可分为凝胶型和大孔型。两者各有优缺点:凝胶型交换容量大但孔径小、易污染堵塞,而大孔型具有抗有机物污染的能力^[15]。在工业提取碘的过程中,常选用对多碘离子 (I_3^-) 有着很强交换吸附性能、耐碱耐热、化学性质稳定的强碱性阴离子树脂装柱。

日本人 Hatazaki 最早提出采用阴离子树脂富集地下卤水、油气田卤水中的游离碘和 I^- ,我国大部分以海藻为原料的制碘企业都是采用离子交换法富集碘。对离子交换法的研究则主要集中在树脂的选择上,即选择一种交换容量大、容易再生且经久耐用

的树脂对碘进行富集回收。

2.4 活性炭吸附

活性炭是单质碘比较有效的吸附剂,吸附主要靠疏水作用和络合作用来实现^[16]。活性炭吸附法可用于从含单质碘浓度很低的溶液中富集碘。

活性炭吸附法提碘最早由美国提出,目前工业上使用活性炭吸附法提取碘比较少见,有文献曾报道过日本工厂使用过该法进行提碘^[17],还有一些关于活性炭吸附法提碘的相关研究^[18-19]。

2.5 其他

(1) 溶剂萃取

分子碘是一种非极性分子,在非极性有机溶剂中的溶解度大于在水中的溶解度。根据此特性,可向含碘原料液中加入萃取剂。萃取法可以用来从含单质碘和碘化氢的原料液中分离碘,汤正河等^[20]采用一种改良 CCl_4 萃取法从含有碘化氢的湿法磷酸副产品氟硅酸中提碘,分析表明,萃取时间对碘回收率的影响不大,配氧率和反应时间则对碘回收率具有较高的影响。

(2) 浮选

溶剂浮选法是浮选法的一种,具有选择性高、分离效果好、富集倍数大等特点,能够迅速大量处理稀溶液中的微量元素等优点,在冶金、地质、环保等许多方面有所应用。Palagyi 等^[21]经研究后发现,溶剂浮选法对于水溶液中碘单质和碘化物是一种有效的富集和浓缩方法。

(3) 液膜法

乳化液膜最早由美籍华人黎念之提出,其作为一项分离技术被广泛研究始于20世纪60年代。乳化液膜适用于各种浓度的含单质碘原料液,单质碘在乳化液膜中得到混合,从W/O(油包水)型转变到O/W(水包油)型的分离体系,利用乳化液膜的性质,原料液中的碘组分发生不可逆的化学反应从低浓度渐渐地迁移到高浓度,生成了不溶于有机相且难以扩散的产物,从而达到富集效果。国内关于液膜技术提碘的报道最早见于1995年,王彤^[22]用一定量的表面活性剂(兰-113A)、煤油组成膜相,按比例与内相 Na_2SO_3 溶液混合,注入乳化液中制成稳定的乳化液膜,研究了在不同条件下对碘的提取,并认为所制得的液膜基本稳定,能满足对碘的富集分离需要;国外方面,Boyadzhiev 等^[23]和 Nabieyan 等^[24]先后证实了液膜法从低浓度含碘溶液中富集碘的可行性。

2.6 几种方法比较

原料液中碘的浓度、赋存形态等是决定富集方法的主要因素。氧化还原法制备效率低,消耗大量化学试剂;空气吹出法和离子交换法是当今使用最为广泛的技术,分别适用于高浓度和低浓度的含碘原料液;空气吹出法存在设备庞大、能耗高等问题;离子交换树脂则很容易受到原料液中杂质干扰,抗干扰能力差,后续碘提出精制烦琐;活性炭对低碘的富集要优于离子交换树脂,技术简单,但活性炭多次使用后很难保持较高的活性,且活性炭价格相对昂贵;溶剂萃取法操作复杂,一般多次萃取才能得到纯度较高的碘;浮选法、液膜法具备很高的分离效率和富集系数,对溶液中所含的微量碘都有很好的分离富集效果,但浮选法得到的碘的纯度不高,液膜法操作烦琐,2种方法尚未大规模应用于工业提取上。

3 碘的分离与精制

经过富集后的碘,需要分离并精制后才能满足各种碘化物生产的需要,同时又能获得较好的经济效益^[25]。分离与精制方法因所采用的分离方法不同而不同,但实质都是利用了单质碘的2条基本化学性质,碘微溶于水及碘易升华、升华后易凝华。

采用智利硝石为原料制成的母液经氧化还原生成碘沉淀后,经过熔炼过程后得到薄片状或球状固体碘;空气吹出法则先需要将含碘的空气经吸收塔的吸收并通入 SO_2 还原,再通入氧化性气体使碘沉淀并析出结晶,最后用升华法精制碘;相比之下,离子交换树脂和活性炭中的碘分离比较复杂,这是因为吸附能力越强,解吸也就越难。对于离子交换树脂,通常用亚硫酸钠作碱液淋洗剂对达到饱和的树脂进行淋洗,多碘离子 I_3^- 被还原成离子,洗脱液还需再经酸化和氧化后生成单质碘,过滤分离得到粗碘后精制。活性炭分离过程与其相似,也需要经过洗脱、酸化氧化过程,也有学者^[26]利用将吸附碘的活性炭卸入蒸馏瓶中,放在电炉上低温干燥后,装上冷凝器升温到 350°C ,碘升华结晶即得产品;浮选法中气泡会与缔合物结合,上升溶入有机溶液中,碘就富集在有机相中,蒸馏含碘有机溶液得到精制碘;萃取法和液膜法都需要通过反萃取提出单质碘。

4 结语与展望

随着高品位碘资源的逐渐贫乏,对盐湖卤水、地下卤水、油气田卤水以及磷矿石中碘资源的开发利

用将会越来越受关注,绿色、节能、环保的提取工艺也符合今后国家的政策。

(1)从当前国内外对碘提取回收的研究来看,传统的碘提取回收工艺研究已经进入了瓶颈期。相比于日本等国高浓度的含碘原料液,传统方法用于我国含碘原料的效果并不好,我国许多的油气田中碘的质量浓度低于 30 mg/L,很难直接提取。因此,分离效率高、能适应低浓度含碘原料液新型碘提取回收方法将会是未来的研究重点。

(2)近年报道的吸附碘的材料主要有凝胶型离子交换树脂、活性炭等,总体而言,它们具有较好的选择性,吸附容量也较高,很多通过改良的复合吸附剂的出现,降低了对含碘原料液浓度的要求。凝胶型离子交换树脂和活性炭存在的共同问题是洗脱再生复杂,而大孔型树脂的交换能力在与凝胶型离子交换树脂相差不大的情况下,更易洗脱且抗污染能力强。一些有机胺的复合吸附剂对碘的吸附容量很高,可以在高浓度氯离子存在的溶液中仍有效吸附碘离子^[27],对从海水中提取碘很有帮助。

(3)浮选、液膜法能够很好适用于低品位碘资源的提取,同样是卤族元素的溴有着不少关于气态膜法和乳化液膜法提取的报道^[28],可借鉴提溴的方法并加以改进用于碘的提取。

(4)碘的提取技术不应该只拘泥于使用单一技术,多种技术联用更有利于低浓度碘的提取。如有国外学者曾使用 2 种由聚丙烯合成的 PP 膜,对含碘卤水进行富集,将碘的质量浓度增大至 1 g/L^[29],再用传统方法对高浓度的含碘卤水进行提取。

参考文献

- [1] 王宏社,苗建英,赵立芳. 碘作为催化剂在有机合成中的应用[J]. 有机化学,2005,25(6):615-618.
- [2] 李洋,刘鑫. 碘与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(1):56-60.
- [3] 刘玉琳,张友义. 甘肃含碘凹凸棒石矿的发现及其应用前景初探[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):504-506.
- [4] 雷学联. 磷矿中碘的赋存状态及回收方法初探[J]. 磷肥与复肥,2013,28(3):58-60.
- [5] Muramatsu Y, Hans Wedepohl K. The distribution of iodine in the earth's crust[J]. Chemical Geology, 1998, 147(3/4):201-216.
- [6] 宋锡高. 中国碘素产业发展现状[J]. 无机盐工业,2014,46(3):9-12.
- [7] 张红映,雷学联. 中国碘资源和碘化工生产与消费[J]. 磷肥与复肥,2011,26(2):76-78.
- [8] 罗静,钟辉,徐粉燕. 从卤水中提取碘的研究进展[J]. 内蒙古石油化工,2008,33(11):3-5.
- [9] 孙克萍,余顺利,王克功,等. 瓮福磷块岩物相结构及碘的赋存状态研究[J]. 化工矿物与加工,2009,(10):17-19.
- [10] Wu D, Du J, Deng H, et al. Estimation of atmospheric iodine emission from coal combustion[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(2):357-366.
- [11] 杨跃华,罗如意. 湿法磷酸中碘的回收利用[J]. 无机盐工业,2013,45(1):8-9.
- [12] 钟兴厚,肃文锦,袁启华. 无机化学丛书(第6卷)[M]. 北京:科学出版社,1995:103-104.
- [13] 孙克萍,王克功,刘辉,等. 黄磷生产循环水中碘的回收[J]. 有色金属:冶炼部分,2008,(2):34-36.
- [14] 徐魁,廖吉星. 超重力技术强化吹出法提碘工艺实验研究[J]. 盐湖研究,2014,22(1):37-40.
- [15] 黄艳,章志昕,韩倩倩,等. 国内离子交换树脂生产及应用现状与前景[J]. 净水技术,2010,29(5):11-16.
- [16] 张慧芳,高晓雷,郭探,等. 单质碘、碘酸根和碘离子的吸附研究进展[J]. 核化学与放射化学,2011,33(3):129-135.
- [17] 苏芳,顾明广,冯献起,等. 碘制备方法进展[J]. 化学工程与装备,2013,(2):155-157.
- [18] 苗钧魁,冷凯良,许洋,等. 活性炭吸附法回收海带化工提碘废水中的碘[J]. 无机盐工业,2010,42(10):54-55.
- [19] 高书宝,张慧峰,蔡荣华,等. 活性炭纤维吸附法卤水提碘研究[J]. 盐业与化工,2010,39(2):11-14.
- [20] 汤正河,孙纯国,刘璐,等. 从湿法磷酸副产品氟硅酸中提碘的研究[J]. 贵州工业大学学报:自然科学版,2006,35(4):46-49.
- [21] Palagyi S, Braun T. Transport extraction for trace element separation and preconcentration[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994, 348(3):211-214.
- [22] 王彤. 液膜技术提取碘的研究[J]. 化学通报,1995,(1):28-30.
- [23] Boyadzhiev L, Bezenshek E. Liquid film pertraction. Recovery of iodine from iodine-containing aqueous solutions[J]. Journal of Membrane Science, 1988, 37(3):277-285.
- [24] Nabieyan B, Kargari A, Kaghazchi T, et al. Bench-scale pertraction of iodine using a bulk liquid membrane system[J]. Desalination, 2007, 214(1/2/3):167-176.
- [25] 宋锡高. 磷矿中回收碘的精制技术创新[J]. 现代化工,2013,33(12):98-101.
- [26] 王森,刘西毓,范金石,等. 油气田水提碘的研究[J]. 山东轻工业学院学报:自然科学版,2003,17(1):1-4.
- [27] 高灿,张慧芳,刘海宁,等. 溴、碘离子吸附研究进展[J]. 环境化学,2014,33(11):1906-1911.
- [28] 张慧峰,王国强,姚颖,等. 膜法提溴技术研究进展[J]. 盐业与化工,2009,38(3):46-50.
- [29] Gryta M. The concentration of geothermal brines with iodine content by membrane distillation[J]. Desalination, 2013, 325:16-24. ■