

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.024

溴、碘离子吸附研究进展^{*}

高 灿^{1,2} 张慧芳¹ 刘海宁¹ 叶秀深¹ 吴志坚¹ 李 权^{1**}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 吸附法是从盐湖卤水等溴、碘含量较低的溶液中直接分离溴、碘离子的适用方法,也是去除饮用水中过高含量的溴和碘,以及去除水中放射性碘离子的有效方法.本文简要介绍了溴、碘的用途、制备方法及吸附分离溴、碘离子的实际意义,系统评述了单质银、银复合、氧化银复合、氯化银复合、有机胺复合、层状双氢氧化物等吸附剂对溶液中溴或碘离子的吸附.研究省去氧化步骤,直接从溶液中吸附回收溴、碘离子的工艺路线,对环保及溴、碘的开发利用具有重要意义.

关键词 吸附, 溴离子, 碘离子, 复合吸附剂.

Research progress on the adsorption of bromide and iodide from aqueous solutions

GAO Can^{1,2} ZHANG Huifang¹ LIU Haining¹ YE Xiushen¹ WU Zhijian¹ LI Quan^{1**}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Adsorption is an effective method for the separation of bromide and iodide from natural water bodies with a low bromide or iodide content, such as salt lake brines. It is also an effective method for the adsorptive removal of bromide and iodide from drinking water, and radioactive iodide from water solutions. The application and preparation of bromine and iodine were introduced. The significance of the adsorption of bromide and iodide in real world application was emphasized. The adsorption of bromide or iodide from aqueous solutions using silver, silver composite, Ag₂O composite, AgCl composite, amine composite, layered double hydroxide adsorbents, etc. were comprehensively reviewed. It is of great significance to the environmental protection and the development and utilization of bromine or iodine to develop processes to adsorb and recycle bromide or iodide from solution directly without oxidation steps.

Keywords: adsorption, bromide, iodide, composite adsorbent.

溴是重要的精细化工原料,广泛应用于医药、农药、杀菌剂、制冷剂、电子产品、感光材料、阻燃剂、灭火剂、石油开采等行业和领域^[1-4].目前全球溴的年产量为 70—80 万吨,全世界生产的溴约 20%来自海水,其余来自盐湖卤水和地下井卤^[2].由于地球上 99%的溴存在于海水或古海水中,所以溴有海洋元素之称.海水中含溴量仅为 0.05—0.065 kg·m⁻³,以色列死海含溴量为 3 kg·m⁻³,美国地下盐卤矿含溴量 12 kg·m⁻³.由于以色列及美国得天独厚的自然条件,它们的溴产量始终名列全球前两位,合计产能在 55 万吨以上^[4-6].随着我国经济的快速发展,溴的产量及用量都达到了历史新高.我国生产的溴主要来自于山东省的地下卤水溴资源^[3],山东地区溴的生产量占全国的 90%以上,基本以地下卤水为原料利用

2014 年 4 月 9 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(51002164); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-QN309); 青海省科技厅应用基础研究计划项目(2013-Z-706)和中国科学院青年创新促进会人才项目资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0971-6320622; E-mail: liquan@isl.ac.cn

空气吹出法生产^[7].

生产溴的技术主要有空气吹出法、水蒸汽蒸馏法、溶剂萃取法、膜分离法、吸附法等^[1,3,7-9].从海水、卤水中提取溴时,一般首先用氯气等氧化剂将溴离子氧化为单质溴,之后用空气吹出、水蒸汽蒸馏、吸附等方法从水溶液中分离单质溴^[10].以卤水为原料,采用空气吹出法是当前普遍采用的生产方法,产量占世界溴总产量的 85% 以上^[7].对于空气吹出法,因空气吹出后得到的是单质溴和空气的混合物,需要另外的方法和步骤将单质溴与空气分离,因而这种方法一般被认为是浓集方法,而非分离回收方法.以海水为原料制备溴时,用于酸化海水的酸用量大,同时氯气与水反应生成次氯酸,会导致溴的收率下降,空气吹出法的收率一般为 70%—80%.空气吹出法对原料溴浓度要求不高,生产容易控制,但设备投入大、流程复杂、能耗高^[3];水蒸汽蒸馏法所需水蒸汽和化学试剂用量较大,能耗高;氧化后吸附单质溴的吸附法,需用化学试剂脱附溴,再用另外步骤回收单质溴^[10].

碘是一种挥发性较强的非金属元素,是制造无机碘和有机碘最基本的工业化工原料.碘及其化合物可用作催化剂、动物饲料添加剂、尼龙树脂、油墨和着色剂的稳定剂、制药、消毒剂等^[11].目前世界碘的总产量约为每年 2 万吨,主要集中在日本、智利、美国.智利主要由天然硝石矿制硝酸钠过程副产碘^[12],国外除智利外,主要从卤水中制碘.我国主要依靠从海洋藻类植物中提取碘,此外还从硫酸分解磷矿生产的湿法磷酸中回收碘,年产量为 180—200 t,而年需碘量为 500 t 左右^[12-13].以海藻为原料提取碘的方法有灰化法、干馏法、发酵法、浸出吸附法等,以卤水为原料提取碘的方法主要有离子交换法、空气吹出法、活性炭吸附法等^[12,14-15].

我国盐湖资源丰富,溴、碘储量很大,例如青海盐湖中溴、碘保有储量的潜在价值分别为 7.25 亿元和 2.17 亿元^[16-18],但我国卤水中溴、碘含量较低,采用空气吹出法提取溴和碘,存在设备庞大、能耗高等问题^[7],我国从盐湖卤水中提取溴、碘还没有实现产业化.根据溴、碘在我国盐湖卤水中的含量和赋存形态,用吸附法直接吸附分离溴、碘离子是适宜的方法之一.

溴和碘广泛存在于自然水体中,正常情况下不会对人体健康产生危害,但随着人类活动的增加和工业的发展,造成水体中溴、碘离子也产生了一定的污染问题,尤其在我国沿海地区,海水倒灌导致饮用水中溴、碘离子含量上升,对人们的健康造成了一定的影响.饮用水中溴、碘离子的含量过高,在消毒过程中会产生较高浓度的含溴及含碘致癌物质,要保证饮用水的质量,必须去除其中过高的溴、碘离子^[19].

对碘的关注还在于它是核裂变产物,在核电站产生的放射性核素中,有 15 种碘同位素,其中放射性强的¹³¹I 和裂变产量高的¹²⁹I 是对人和环境造成重要危害的 2 种碘核素^[20].日本福岛核电站发生事故后,泄漏的大量放射性核素中含有¹³¹I,对空气、水和土壤造成了严重污染^[21],因而去除放射性碘核素对保护环境具有重要意义.

无论是从盐湖卤水中提取溴、碘,还是去除饮用水中过高含量的溴和碘,以及去除水中的放射性碘离子,吸附法都是比较适宜的方法.本文对近年从溶液中吸附分离溴、碘离子的研究报道进行综合评述.

1 溴离子吸附研究进展

1.1 氯化银吸附剂对溴离子的吸附

用氯化银为吸附剂,或将氯化银负载到基质材料上制成复合吸附剂,可用于从溶液中直接吸附溴离子.我国曾采用以氯化银为活性成分的 JA-2 型无机吸附剂,成功实现了从海水中直接吸附溴离子,吸附过程可描述为:



吸附了溴离子的吸附剂用氯水氧化后,就可以使溴以单质形式脱附,同时使吸附剂再生^[3].

1.2 载银的聚偏氯乙烯基微球活性炭对溴离子的吸附

由偏氯乙烯单体通过常规悬浮聚合法制备聚偏氯乙烯微球,将得到的聚偏氯乙烯微球进行碳化、活化后,得到聚偏氯乙烯微球活性炭,该微球活性炭经水煮、干燥后得到吸附剂载体,将该载体浸渍于银化合物溶液中,使银化合物负载于吸附剂载体的内外表面,然后用氢气在 400—500 ℃ 下还原吸附剂载体中的银化合物,得到载银的聚偏氯乙烯基微球活性炭,该载银吸附剂可作为溴离子的有效吸附剂.该吸附剂既可以置于固定床中,处理含溴水溶液中的溴离子,也可直接投入到待处理水中,去除其中的溴离

子.其在水溶液中溴离子的吸附量随着温度的升高而增大,说明吸附过程为吸热反应,弱酸环境适合溴离子的吸附,在 pH=5 时,溴离子的去除率最大值达 98%,共存阴离子会抑制溴离子的吸附,抑制效应顺序为: $\text{I}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$.该载银的聚偏氯乙烯基微球活性炭的强度好、对溴离子的吸附量高、吸附速度快,可用于饮用水中过高含量溴离子的去除^[22-23].

1.3 层状双氢氧化物对溴离子的吸附

层状双氢氧化物的化学式可表示为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价阳离子, A^{n-} 为可交换的阴离子, x 的取值范围为 $0.2 < x < 0.33$.在层状双氢氧化物中,水镁石结构中的部分 M^{2+} 被 M^{3+} 同晶取代后,导致正电荷过剩,这些正电荷被位于层间的可交换阴离子 A^{n-} 所平衡,使得层状双氢氧化物具有离子交换功能,水分子存在于层状双氢氧化物层间未被阴离子占据的位置.除了离子交换功能外,层状双氢氧化物还具有记忆效应,该记忆效应是指,将层状双氢氧化物加热到一定温度后会形成层状双氧化物,该层状双氧化物在一定条件下,能够重新吸收或吸附水和阴离子而部分恢复为原来的层状双氢氧化物^[23-24].当层状双氢氧化物的层间阴离子是易分解的离子(CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等)时,材料才能在高温焙烧的条件下失去层间阴离子和水分子而真正具有记忆效应.层间阴离子为 CO_3^{2-} 或 NO_3^- 的层状双氢氧化物焙烧后,对外界阴离子的吸附主要依靠其“记忆效应”,即外界阴离子代替层状双氢氧化物层间原有的 CO_3^{2-} 或 NO_3^- ,恢复重建了焙烧前的部分层状结构,从而实现对外界阴离子的吸附^[24-25].

层状双氢氧化物对阴离子的吸附机理主要为离子交换作用、记忆效应和外表面吸附^[25].层状双氢氧化物的层间阴离子具有可交换性,而且交换容量比较高,离子交换能力与层间阴离子种类有关^[25].

层间阴离子为 CO_3^{2-} 的 Mg/Al 层状双氢氧化物和热活化的 Mg/Al 层状双氢氧化物吸附水溶液中溴离子的研究表明,未经热处理活化的层状双氢氧化物对溴离子的吸附量较低($27.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),吸附量随着热活化处理温度的升高而增大,至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值. Mg:Al 比例不同的层状双氢氧化物吸附溴离子时, Mg:Al 比为 4:1 时,吸附量较高($94.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24].为了使层状双氢氧化物吸附剂再生,首先将吸附了溴离子的吸附剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液中浸泡 6 h,之后过滤、洗涤,回收的吸附剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 3 h,即可重复使用,循环使用 5 次之后,吸附量从 $94.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降为 $89.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[24].

1.4 单质溴的吸附

除了上述吸附溴离子的研究报道之外,近年来,将溶液中的溴离子氧化成单质溴后进行吸附的工作也有一定报道.将溶液中的溴离子氧化成单质溴的方法主要有氯气氧化法^[3]和电化学氧化法^[26],所采用的吸附剂主要为强碱性离子交换树脂,吸附达到饱和的树脂用二氧化硫水溶液再生,将游离溴用盐酸洗脱,实现溴的富集,得到初产品,将初产品进行精制,可得到成品溴.该方法对树脂要求较高,树脂必须抗氧化、寿命长、吸附效率高^[3].

2 碘离子吸附研究进展

2.1 用不同方式处理的银棒对碘离子的吸附

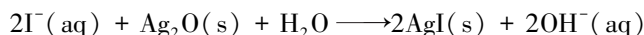
对银棒进行适当的表面处理之后,对碘离子的吸附效果可明显改善^[27-28].用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 处理后的银棒对碘离子的吸附量为仅用水及乙醇处理的银棒的 1.2—5 倍.银棒用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 处理后,继续用 $0.417 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液进行处理,对碘离子吸附的对比研究表明,用 NaN_3 溶液处理的银棒对碘离子的吸附量与仅用 HNO_3 处理的吸附量相近,用 Na_2CO_3 或 $\text{Na}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶液处理的吸附量为仅用 HNO_3 处理的吸附量的两倍,用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理的吸附量介于用 NaN_3 或 Na_2CO_3 溶液处理的情况之间,用 $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液处理的吸附量为仅用 HNO_3 处理后的 12 倍^[27].在上述盐溶液中同时加入 $0.063 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液作为氧化剂,可进一步改善吸附效果.加入 H_2O_2 氧化剂之后,和不加氧化剂的情况相比,对于 NaN_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液处理的情况,吸附量分别为 2.85、0.87、5.89、3.63、1.02 倍.氧化剂的加入可使银棒表面的银由单质变为银离子,有利于与碘离子的结合^[26]. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 AgI 的溶度积常数分别为 5.40×10^{-12} 、 1.03×10^{-22} 、 8.89×10^{-17} 和 8.52×10^{-17} ,上述实验结果不仅从溶度积常数得到合理解释,还可能和形成的银化合物的空间结构有关^[27].

2.2 银复合吸附剂对碘离子的吸附

上述的银棒等块状银吸附碘离子时,由于比表面积较小,对碘离子的吸附容量较低.采用不同的制备方法使银粒子分散到基质表面,有利于增大比表面积,提高吸附量.用超声波处理将球形 TiO_2 在水中均匀分散,然后加入一定浓度的 AgNO_3 溶液,在紫外光下照射若干小时,经离心分离、洗涤,40 °C 真空干燥 12 h,可得到 Ag/TiO_2 复合吸附剂.采用该吸附剂对有共存阴离子的溶液中碘离子的吸附研究表明,在有其它共存阴离子存在时, Ag/TiO_2 材料对碘离子的吸附容量仍能够达到 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,说明 Ag/TiO_2 复合吸附剂对碘离子具有较高的吸附容量和较好的选择性.碘离子被吸附后,形成的 AgI 化合物及 $\text{Ag}(\text{I})_n$ 络合物比 AgCl 、 AgF 、 AgNO_3 、 Ag_2SO_4 及 Ag_2CO_3 更稳定,且在溶液中不易发生水解. Ag/TiO_2 复合吸附剂可用于含有较高浓度 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 的海水、盐湖水、工业废水中碘离子的吸附分离^[14].

2.3 氧化银复合吸附剂对碘离子的吸附

采用不同方法制备出的氧化银复合吸附剂对碘离子也有较好的吸附效果.先用水热法合成钛酸盐的纳米管、纳米纤维,再经掺杂固化纳米氧化银颗粒后,制得的复合吸附剂可有效吸附核污染废水中的 $^{131}\text{I}^-$,对于放射性 $^{131}\text{I}^-$ 含量低于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的核废水,可将其中的放射性 $^{131}\text{I}^-$ 完全吸附固定^[29].吸附时发生的反应为^[30]:

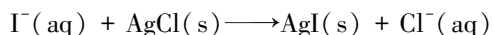


在共存的 Cl^- 浓度为 I^- 浓度 100 倍的情况下,氧化银复合吸附剂仍能有效吸附碘离子,和不共存 Cl^- 的情况相比,平衡吸附量变化不大^[30].

利用银氨溶液也可以制备氧化银复合吸附剂,首先制备吸附剂载体,将纳米纤丝化天然高分子分散在水中,冷冻干燥后形成纳米纤丝化天然高分子的超轻多孔材料,将该材料泡入银氨溶液中,超声分散负载银氨络合物,再次冷冻干燥,用稀碱液再次浸泡,使银氨络合物反应形成氧化银,得到负载氧化银的纳米纤丝,分离、清洗、干燥后,即得到可有效吸附碘离子的氧化银复合吸附剂^[31].

2.4 氯化银复合吸附剂对碘离子的吸附

将氯化银用合适的方法与海藻酸钙^[32-35]、杂化凝胶^[36]复合,可得到氯化银复合吸附剂,该吸附剂也可有效吸附碘离子.吸附过程中发生的反应为^[32-36]:



改变温度和离子强度,均对氯化银复合吸附剂吸附速率有一定影响,但对平衡吸附量影响不大^[33,36].如果吸附机理为静电作用主导的离子交换,吸附量一般随离子强度的增强而减小^[37],虽然氯化银复合吸附剂吸附碘离子的反应在形式上是碘离子与氯离子之间的交换,但吸附机理不能用简单的静电作用来解释.氯化银海藻酸钙复合吸附剂对碘离子的吸附过程符合一级动力学模型,溶液 pH 值为 3—6 时,溶液 pH 对吸附动力学和平衡吸附量几乎无影响,共存的 Cl^- 对吸附动力学和平衡吸附量的影响也不大^[33].

2.5 有机胺复合吸附剂对碘离子的吸附

采用上述的银、氧化银、氯化银复合吸附剂(尤其是氯化银复合吸附剂)吸附碘离子,虽然吸附容量较高,选择性也比较好,但普遍存在吸附剂制备成本较高的问题,另外吸附剂再生也存在一定困难,比如氯化银复合吸附剂吸附碘离子之后,无法简单再生.采用有机胺复合吸附剂在一定程度上解决和回避上述问题^[38-39].将二(γ -三甲氧基甲基硅烷基丙基)胺、油溶性有机胺、水按照 1:(0.1—10):(0.2—10) 的体积比混合,将所得凝胶陈化、水洗、干燥,得到凝胶块状的有机胺复合吸附剂,该吸附剂对碘离子的吸附容量高、选择性好,在较高浓度氯离子共存的溶液中仍能有效吸附碘离子.该吸附剂的机械强度高,容易再生,可用于吸附油气田卤水和盐湖卤水、放射性废料、饮用水中的碘离子^[39].

2.6 醋酸中碘离子的去除

醋酸一般采用甲醇低压羧基合成法生产,以碘化铑为催化剂,得到的醋酸产品中含有碘杂质.采用其它脱碘方法虽然可以将碘含量降至 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 级,但产品不能满足高端用户的质量要求,例如:生产醋酸乙烯时,需要醋酸中碘离子的含量在 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,最好低于 $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,因而需要进一步降低醋酸产品中的碘含量^[40-43].采用大孔型阳离子交换树脂^[41,43-44]、沸石分子筛^[42,45-46],与含银溶液进行离子交换,可制得用于吸附碘离子的银型离子交换树脂及载银大孔沸石分子筛吸附剂,这样制得的吸附剂对醋酸中

的痕量碘化物具有较好的脱除效果.为防止银离子流失,在载银吸附剂下端通常加一段不载银的树脂.离子交换树脂具有比分子筛更好的负载银等金属离子的能力,而且有更好的流体力学性能^[44].载银高分子衍生碳吸附剂除碘效果也较好,通过偏氯乙烯悬浮聚合制得聚合物小球,将其碳化后用醋酸蒸煮,干燥后用溶液浸渍负载上银化合物,然后通氢气升温还原可制得载银吸附剂,该吸附剂可用于去除有机介质中的碘及碘化物,可将醋酸中的碘离子降到 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下^[47].

用于从羧酸或羧酸酐中脱碘的吸附剂,需要在酸中有较高的结构和化学稳定性.通常低硅铝比的 A、X 和 Y 型沸石在醋酸中结构易被破坏,需经特殊处理提高骨架的硅铝比之后才能使用.结构中硅铝物质的量之比大于 5 的丝光、脱铝 FAU、ZSM-5、FER 沸石等具有较高的结构稳定性.在水热条件下对沸石进行原位强化处理有利于提高沸石在醋酸中的结构和化学稳定性^[42,46].

2.7 单质碘的吸附

除了上述吸附碘离子的研究报道之外,近年来,将溶液中的碘离子氧化成单质碘后进行吸附的工作也有一定报道.将溶液中的碘离子氧化成单质碘常用的氧化剂有氯气、铬酸盐、亚硝酸盐,采用这些氧化剂存在环境污染问题,因为这些氧化剂本身或它们的还原产物具有毒性.其它氧化剂有氧气、空气、空气与臭氧的混合气体等,然而,在水溶液中用氧气氧化碘离子,即使在较高的温度和较大的氧气分压下,氧化速度也比较慢.因此,在这种情况下,往往要采用过渡金属化合物催化剂^[48].

将绢丝表面覆盖纳米孔道的 $\text{Co}_3(\text{BTC})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (BTC 为 1,3,5-均苯三甲酸)之后,可用于吸附单质碘,吸附主要靠 π 电子与单质碘之间的相互作用^[49].卟啉-葫芦脲超分子结构材料可对单质碘环己烷溶液中单质碘进行吸附,将吸附了单质碘之后的超分子结构材料用环己烷充分洗涤之后,超分子材料的褐色并不减退,表明单质碘已经扩散进入超分子材料骨架内部,而不是仅仅吸附在超分子材料表面,吸附前后单质碘环己烷溶液的光谱分析结果进一步确认了单质碘被超分子材料有效吸附^[50].

3 结论与展望

溴、碘及其化合物广泛用于国民经济各个领域和部门,随着高品位溴、碘资源的逐渐贫乏,对盐湖卤水、地下卤水中溴、碘资源的开发利用越来越受重视.研发低能耗、绿色环保的溴、碘分离提取工艺越来越受关注,省去氧化步骤,直接从溶液中吸附回收溴、碘离子是可以考虑的工艺路线之一.去除饮用水中过高含量的溴和碘离子,以及去除水中的放射性碘离子,吸附法也是合适的方法之一.

近年报道的吸附分离溴或碘离子的吸附剂主要有单质银、银复合、氧化银复合、氯化银复合、有机胺复合、层状双氢氧化物等吸附剂,总体而言,银、银化合物及其复合吸附剂对溴或碘离子的吸附有较好的选择性,吸附容量也较高,其中氯化银复合吸附剂的综合性能更好,利用该吸附剂吸附碘离子时,改变温度和离子强度,虽对吸附速率有一定影响,但对平衡吸附量影响不大.溶液 pH 值为 3—6 时,溶液 pH 对吸附动力学和平衡吸附量几乎无影响,共存的 Cl^- 对吸附动力学和平衡吸附量的影响也不大.

银、银化合物及其复合吸附剂存在的共同问题是再生困难及成本较高,采用有机胺复合吸附剂可以一定程度地解决和回避这些问题.采用有机胺复合吸附剂,对碘离子的吸附容量较高、选择性好,在较高浓度氯离子共存的溶液中仍能有效吸附碘离子,该吸附剂的机械强度高,再生也比较容易.

对溴、碘离子的吸附机理主要为静电作用(离子交换)、沉淀作用和络合作用.如果吸附机理由静电作用主导,一般来说,吸附剂的选择性难以保证,共存的大量氯离子会对吸附产生较大干扰;如果吸附机理由沉淀作用或络合作用主导,一般来说,吸附剂的选择性和吸附容量都可以保证,但对作用力的本质缺乏深入的认识.针对溴、碘离子的吸附,虽然国内外对吸附剂制备和吸附性能有一些报道,对吸附机理也有一些探讨,但针对盐湖卤水等复杂体系开展的工作不多.

参 考 文 献

- [1] 张琳娜,刘有智,焦纬洲,等. 卤水提溴技术的发展与研究现状[J]. 盐湖研究, 2009, 17(1): 68-72
- [2] 袁俊生,纪志永,陈建新. 海水化学资源利用技术的进展[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(2): 110-116
- [3] 林源,王浩宇,周亚蓉,等. 海水提溴技术的发展与研究现状[J]. 无机盐工业, 2012, 44(9): 5-10
- [4] 刘立平. 浓海水提溴方法及存在问题的研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(1): 38-40
- [5] 郭如新. 美国溴产品近况和前景[J]. 盐湖研究, 2006, 14(1): 66-72

- [6] 郭如新. 死海溴镁资源开发利用现状[J]. 盐湖研究, 2005, 13(4): 61-66
- [7] 袁俊生, 纪志永, 陈建新, 等. 海水淡化副产浓海水的资源化利用[J]. 河北工业大学学报, 2013, 42(1): 29-35
- [8] 刘伟, 蔡荣华, 张慧峰, 等. 新型大孔树脂吸附浓海水中溴的工艺研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(5): 20-24
- [9] Ding L, Deng H, Wu C, et al. Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181-182: 360-370
- [10] Saito H, Igawa K. Adsorbent for recovery of bromine and bromine-recovering process using same[P]. US Patent, 4748013, 1988
- [11] Schneider C A. In-line mixing apparatus for iodine extraction[P]. US Patent, 8303163, 2012
- [12] 王景刚, 冯丽娟, 相湛昌, 等. 碘提取方法的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 11-14
- [13] 罗静, 钟辉, 粉燕. 从卤水中提取碘的研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2007, (11): 3-5
- [14] 张煜昌, 王娜, 那平. Ag/TiO₂复合材料的制备及其对碘离子的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(4): 296-305
- [15] Brix T, Reynolds J. Iodine recovery systems[P]. US patent, 8496815, 2013
- [16] 曹文虎, 吴婵, 等. 卤水资源及其综合利用技术[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 316
- [17] 孙大鹏. 我国高碘卤水分布规律及其形成[J]. 盐湖研究, 2006, 14(2): 7-16
- [18] 林耀庭. 我国卤水溴资源及其开发前景展望[J]. 盐湖研究, 2000, 8(2): 61-67
- [19] 查晓松, 刘燕, 张强, 等. 饮用水中溴、碘离子去除的研究进展[J]. 西南给排水, 2012, 34(6): 14-19
- [20] 岳龙清, 罗德礼. 捕集气体中放射性碘用固体吸附材料研究进展[J]. 材料导报, 专辑, 2012, 26: 285-289
- [21] Liu X, Chen G R, Lee D J, et al. Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents[J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 142-149
- [22] 钱庆利, 袁国卿, 张忠国, 等. 降低水中溴酸盐含量的方法[P]. 中国专利, 201110168496.X, 2011
- [23] Gong C, Zhang Z, Qian Q, et al. Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 333-340
- [24] Theiss FL, Couperthwaite S J, Ayoko G A, et al. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417: 356-368
- [25] 朱洪涛, 马玉晶. 水滑石类材料在重金属废水治理中的应用进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 11-14
- [26] 金可勇. 一种利用双极膜从海水中提溴的方法[P]. 中国专利, 201110224899.1, 2011
- [27] Lee J H, Choi K H, Yu K H, Surface treatments of silver rods with enhanced iodide adsorption for I-125 brachytherapy seeds[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2014, 85: 96-100
- [28] 何佳恒, 钟文彬, 姜林, 等. 碘在银丝上的吸附工艺研究[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(2): 121-125
- [29] 杨东江, 余希林, 李建江. 一种核废水中¹³¹I-高效吸附剂的制备方法[P]. 中国专利, 201210513045.X, 2012
- [30] Bo A, Sarina S, Zheng Z, et al. Removal of radioactive iodine from water using Ag₂O grafted titanate nanolamina as efficient adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246-247: 199-205
- [31] 李坚, 卢芸, 孙庆丰, 等. 一种可高效吸附碘离子和碘蒸气的气凝胶材料的制备方法[P]. 中国专利, 201310070779.X, 2013
- [32] 张慧芳, 刘海宁, 郭敏, 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
- [33] Zhang H, Gao X, Guo T, Li Q, et al. Adsorption of iodide ions on a calcium alginate-silver chloride composite adsorbent[J]. Colloids and Surfaces A, 2011, 386: 166-171
- [34] Zhang H, Guo T, Li Q, et al. Iodide adsorption onto three organic-inorganic composite adsorbents[J]. Adsorption Science & Technology, 2012, 30(5): 449-460
- [35] 郭敏, 张慧芳, 叶秀深, 等. 利用含碘卤水制备碘化银的方法[P]. 中国专利, 201310014822.0, 2013
- [36] Zhang H, Hu Y, Ye X, et al. Iodide adsorption from aqueous solutions by bis(trimethoxysilylpropyl)amine polycondensate/silver chloride composites[J]. Desalination & Water Treatment, 2013, 51: 3930-3937
- [37] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997-1003
- [38] 李权, 张慧芳, 郭敏, 等. 凝胶型碘离子吸附剂、其制备方法及应用[P]. 中国专利, 201310014592.8, 2013
- [39] 张慧芳, 郭敏, 叶秀深, 等. 有机胺类碘离子吸附剂、其制备方法及应用[P]. 中国专利, 201310014484.0, 2013
- [40] 张志伟, 李志远, 裴学成, 等. 一种醋酸脱碘精制方法[P]. 中国专利, 200810157532.0, 2008
- [41] 梅原洋一, 皆见武志, 山本进, 等. 从有机酸除去碘化化合物的方法[P]. 中国专利, 200780034457.2, 2007
- [42] 龙英才, 汪靖, 程晓维, 等. 一种高载银量沸石分子筛醋酸脱碘吸附剂及其制备方法[P]. 中国专利, 201010176268.2, 2010
- [43] Tsao H W. Method of iodide removal[P]. US patent, 7588690, 2009
- [44] 宋勤华, 钱庆利, 邵守言, 等. 脱除醋酸中碘化物的吸附剂及其制备方法与应用[P]. 中国专利, 200810154943.4, 2008
- [45] 周皓岚, 陈墨庆, 崔伟, 等. 载银大孔沸石分子筛吸附剂及其制备方法和应用[P]. 中国专利, 200510111057.X, 2005
- [46] 龙英才, 汪靖, 沈杰, 等. 醋酸深度脱碘吸附剂的制备方法及其产品和用途[P]. 中国专利, 201010122004.9, 2010
- [47] 袁国卿, 闫芳, 钱庆利, 等. 一种载银高分子衍生碳除碘吸附剂及制法和应用[P]. 中国专利, 200610169740.3, 2006
- [48] Wenten I G, Julian H, Panjaitan N T. Ozonation through ceramic membrane contactor for iodide oxidation during iodine recovery from brine water[J]. Desalination, 2012, 306: 29-34
- [49] Shamaei S, Abbasi A R, Noori N, et al. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with nano-porous Co₃(BTC)₂ · 12H₂O with iodine adsorption affinity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2013, 431: 66-72
- [50] Xiao X, Li W, Jiang J. Porphyrin-cucurbituril organic molecular porous material: Structure and iodine adsorption properties[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2013, 35: 156-159