

离子膜法制碱用盐水除碘技术研究进展与展望

张慧芳, 刘海宁, 郭敏, 王世栋, 叶秀深, 吴志坚, 李权

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:在离子膜法制碱过程中, 电解盐水中的碘会以碘酸盐和高碘酸盐的形式在离子膜内聚积, 造成膜堵塞、膜寿命缩短、电流效率降低、电压升高等问题。现有的盐水除碘技术有氧化吸附法、氧化吹除法和还原吹除法, 这些方法均需将溶液中的离子碘转化为单质碘。碘离子吸附剂可直接吸附去除溶液中的碘离子, 有望用于盐水除碘, 既可避免投入氧化剂, 又缩短了除碘工艺流程, 其盐水除碘性能有待进一步研究。

关键词:烧碱; 离子膜法; 盐水精制; 除碘; 吸附法

中图分类号: TQ114.261

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)03-0068-05

国内外的制碱工艺主要有隔膜法、离子膜法、苛化法、水银法等, 其中离子膜法具有综合能耗低、液碱浓度高、氯氢纯度高、环境污染小等优点, 在世界烧碱生产技术中所占份额从1994年的29%发展到了2010年的64%, 已逐渐成为世界制碱行业的主流技术^[1]。离子膜法制碱生产中盐水的质量是整个工艺的关键, 直接关系到电解槽的耗电量和离子膜的使用寿命, 而耗电量和膜占烧碱成本比例较大, 因此, 控制盐水质量是氯碱企业运行管理的关键之一。

盐水中的杂质主要有: 1) NH_4^+ , 在阳极室内与 Cl_2 反应生成易爆化合物 NCl_3 , 使整个烧碱生产装置存在安全隐患^[2]; 2) SO_4^{2-} 、 I^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等, 会在膜内聚积, 导致膜堵塞、膜寿命缩短、电流效率降低、电压升高、能耗升高^[3]。因此, 离子膜法制碱工艺中的化盐工段一般包括两个步骤, 一次盐水精制(澄清桶设备)和二次盐水精制(树脂塔设备)。在一次盐水精制中, 会加入烧碱(NaOH)、纯碱(Na_2CO_3)、氯化钡(BaCl_2)、氯水

(Cl_2)或次氯酸钠(NaClO)等, 可除去盐水中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ; 在二次盐水精制中, 采用螯合树脂吸附的方法对盐水中的金属离子进行深度去除, 之后盐水进入电解工段。

值得注意的是, 盐水中的碘离子(I^-) 在澄清桶或树脂塔中均很难除去, 是个非常棘手的问题。对于年产 $1 \times 10^5 \text{ t}$ 离子膜烧碱的项目, 离子膜的造价约为 1×10^7 元, 膜的正常寿命为3~4年, 而碘离子(I^-) 超标的盐水会使离子膜寿命缩短到1.5年^[4]。根据市售离子膜(杜邦膜、旭化成膜、旭硝子膜)的技术要求, 当盐水中碘离子(I^-) 含量超过 0.2 mg/L 时, 就需要进行除碘。

1 盐水中的碘对离子膜的破坏原理

粗盐水中的碘在电解时, 会在离子膜中被氧化为高碘酸根(文中用 $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ 表示, 因为在不同碱度的溶液中, 高碘酸根结合氢离子数及所带电荷不同^[5-6]), 并与电解液中的 Na^+ 、

收稿日期: 2014-12-30; 修回日期: 2015-03-18

基金项目: 国家青年科学基金项目(21401209, 51403229); 青海盐湖研究所青年引导基金项目(Y460241049); 青海省科技厅应用基础研究计划项目(2013-Z-706)。

作者简介: 张慧芳(1985-), 女, 助理研究员, 主要研究方向为无机分离与无机材料。Email: zh233007@126.com。

通信作者: 李权。Email: liquan@isl.ac.cn。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等生成难溶性的高碘酸钠、高碘酸钙、高碘酸镁、高碘酸钡、高碘酸锶等沉淀,即使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等的含量极低,也会与其形成沉淀,聚积于离子膜中,破坏膜中羧酸层结构,使膜寿命缩短;同时不溶物颗粒也会阻碍 Na^+ 的迁移,造成电流效率下降、槽电压升高^[7-8](见图1)。

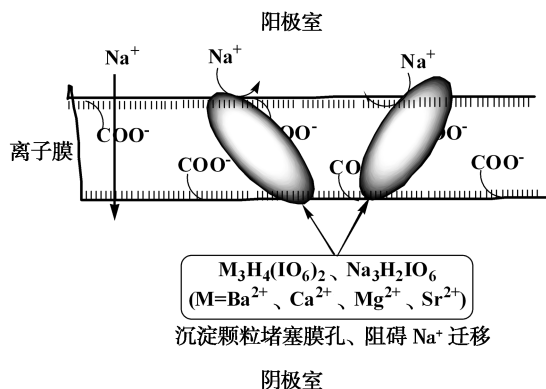


图1 电解盐水中的碘对离子膜的破坏原理

Fig. 1 Damage principle of ion-exchange membrane by iodide ion during the electrolytic processes

2 盐水除碘的工艺方法

目前,针对盐水中碘的去除问题,研究中采用的工艺方法借鉴了碘的工业化生产方法—空气吹出法和树脂吸附法,主要包括氧化吸附法^[9-11]、氧化吹除法^[10]和还原吹除法^[12-14]。

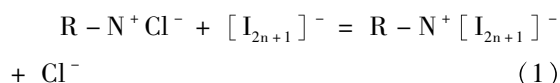
2.1 氧化吹除法和氧化吸附法

原盐中的碘以碘离子(I^-)形式存在。在一次盐水精制过程中,一般会加入烧碱(NaOH)和纯碱(Na_2CO_3),用以除去盐水中大量的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,其间碘离子(I^-)形态基本不发生变化。氧化吹除法和氧化吸附法均是针对这个阶段的盐水实施除碘。其原理是,在盐水中加入酸(一般为盐酸)和氧化剂(如双氧水、氯气、次氯酸钠、氯酸钠、氯化铁等,选择原则是尽量不引入其它杂质),将碘离子(I^-)氧化为碘单质(I_2),然后采用鼓入热空气的方法将碘单质(I_2)吹离盐水体系,或者采用吸附剂(如活性炭、阴离子交换树脂、分子筛、白土、硅藻土、高岭土等)吸附除去。

在进行氧化时,使用双氧水、氯气、次氯酸钠或氯酸钠,均存在碘的过氧化问题,即当氧化剂过量时,反应生成的碘单质(I_2)会被进一步氧化成碘酸根(IO_3^-),而无法被空气吹出或被吸附剂吸附^[15-16]。氯化铁(FeCl_3)的氧化性相对较弱,不能与单质碘进一步发生氧化还原反应,故可避免过氧化^[17]。因此,盐水氧化过程中,需要采用合适的氧化剂或监控反应体系的氧化电位,控制氧化剂用量以避免碘的过氧化^[18]。

采用热空气吹出方法的原理是,碘单质有强挥发性且在水溶液中和溶液表面的蒸气中均以 I_2 分子形式存在,所以在气液两相中依照亨利定律分布。不断鼓入的空气将碘带离气相,降低了液面上方碘蒸气分压,促进溶液中的碘进入气相,实现碘与盐水体系分离^[19]。含碘盐水和空气均可进行预热,以促进碘的挥发。笔者认为,由亨利定律原理可推断,该法中液相中的碘不能完全被吹出,且只有液相中碘达到一定量时,才会产生稳定碘蒸气气相,因此该法并不适合含碘量较低的体系。

单质碘的溶液中 I_2 易与 I^- 在诱导极化作用下形成聚碘离子(I_{2n+1}^-)。在吸附除碘时,活性炭和阴离子交换树脂应用最多。活性炭主要通过范德华力与 I_2 、 I_{2n+1}^- 作用,将其吸附于内孔表面,然后通过 NaOH 或 Na_2CO_3 溶液淋洗或将载碘吸附柱低温干燥后(干燥失水时, I_{2n+1}^- 分解为 I_2 和 I^-)直接加热使碘升华,脱附分离碘。阴离子交换树脂主要通过离子交换作用吸附聚碘离子(反应1),吸附后载碘树脂用 Na_2SO_3 或 NaOH 溶液淋洗脱附,用 NaCl 溶液(酸性最佳)再生,循环使用。常用的树脂有凝胶型(400、717、I201、201 × 7 等)和大孔型(D_{235} 、1299、 D_{201}BR 等)^[20-21]。



山东新汶矿业集团开展的“ $1 \times 10^5 \text{ t/a}$ 全卤制碱”项目中,在一次盐水精制时,采用了先除碘、后除铵的精制工艺(图2)^[22]。其中,除碘方法是采用氧化吸附法,吸附剂为活性炭、分子筛、白土或硅藻土等^[23]。该方法已进入中试研

究,后因装置处理量小而终止。何勇^[8]对比研究了活性炭颗粒、活性炭粉末、强碱性阴离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂和纳滤膜对盐水中碘的去除效果(氧化吸附法,双氧水为氧化剂)。结果显示,活性炭粉末效果最佳,盐水中碘含量从 2.2 mg/L 降至 0.5 mg/L。Ikari 等

的研究显示超细活性炭粉末(平均粒径为 0.62 μm)的碘吸附性能更加优异,可使溶液中的碘降低至 0.002 mg/L^[16]。不过,活性炭的活化过程复杂,且不同原料及不同活化工艺所得产品的吸附性能也不尽相同^[24]。

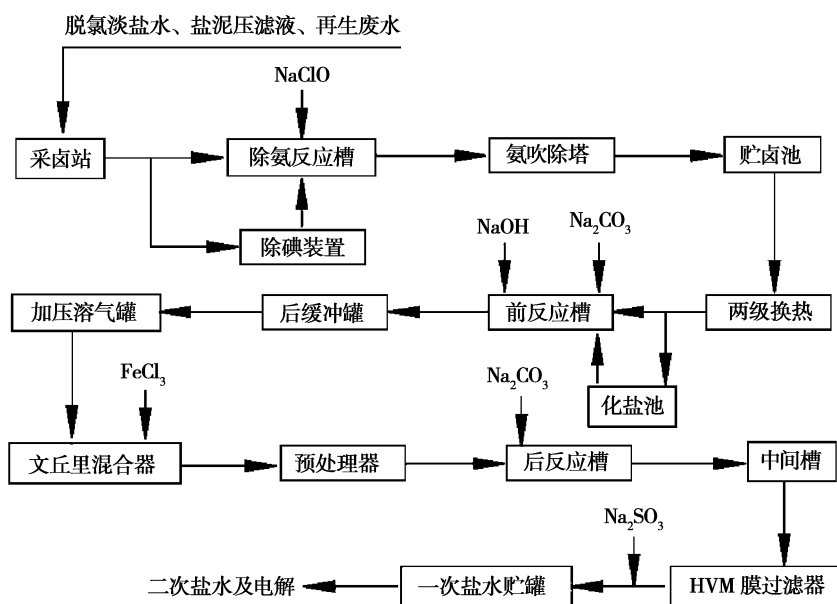
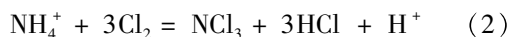


图 2 $1 \times 10^5 \text{ t/a}$ 全卤制碱一次盐水精制工艺流程简图^[22]

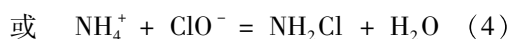
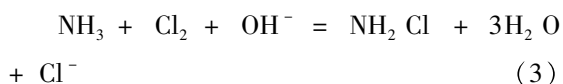
Fig. 2 Refinement process flow diagram of the first refined salt water used for the production of caustic soda in the 100 thousand t/a scale

2.2 还原吹除法

由于盐水中的 NH_4^+ 在电解槽阳极液中 ($\text{pH} = 2 \sim 4$) 与电解产生的氯发生反应(反应 2),生成的三氯化氮,随氯气在气化器中富集,容易引起爆炸^[25]。



目前,盐水除铵的原理是,使 NH_4^+ 在碱性环境($\text{pH} \geq 9$)、加热($\geq 60^\circ\text{C}$)的条件下,生成氨分子(NH_3),然后与氯水(Cl_2)或次氯酸钠(NaClO)发生反应(反应 3 或反应 4),生成易挥发的单氯胺(NH_2Cl),然后利用热空气将其吹离盐水体系^[26]。



一次盐水精制过程中,当为除去 NH_4^+ 而加入氯水(Cl_2)或次氯酸钠(NaClO)时,由于单氯胺的氧化性强于碘单质的氧化性^[27],盐水体系中的碘离子(I^-)会同时被氧化生成碘酸根(IO_3^-),继而随二次精制盐水进入电解工段。还原吹除法是针对被氧化后的含碘(一般以 IO_3^- 形式存在)盐水体系,通过在盐水中加入盐酸和还原剂(如亚硫酸钠、氯化亚铁、硫酸亚铁等^[28]),将其中的碘酸根(IO_3^-)还原为碘单质(I_2),然后采用鼓入热空气的方法将碘单质(I_2)吹离盐水体系,实现盐水除碘。由于 NaHSO_3 也可将 I_2 还原为 I^- ,所以转化时 NaHSO_3 不能过量,还原过程也需采用电化学辅助控制还原剂用量。另外,待处理体系中碘含量较低(痕量),溶液氧化还原电位控制需要十分精细。

河南鹤壁煤电股份有限公司^[12]探索了亚硫酸钠还原、热空气吹除的盐水除碘方法。试验在小试阶段,盐水中碘的去除率可达83%,碘含量从0.6 mg/L降至0.1 mg/L,达到了离子膜技术要求(<0.2 mg/L);但进入中试后,碘含量只能降至0.3 mg/L。实际工艺中,碘的去除应该在盐水进槽前实施才能消除其对离子膜和电解的影响,而该实验的研究对象是出槽盐水,其中氯化钠浓度相对较低,与需要除碘的实际电解盐水体系并不一致。

此外,也有人提出可以采用离子膜法烧碱装置与隔膜法烧碱装置联合运行的方式,通过隔膜法烧碱带出部分碘,但从能源角度看,离子膜碱比隔膜碱每1t可降低能耗0.41t标准煤^[29],若采用两套装置联运的方式除碘,不仅能耗增加,而且需要安装两套烧碱生产装置,实际应用受限。

3 结论与展望

研究中探索过的盐水除碘技术均是在酸性环境下,将盐水中的离子碘(I^- 或 IO_3^-)转化成碘单质(I_2),然后采用吸附或者空气吹除的方式除碘。这些方法不仅需要加入氧化剂或还原剂,而且有的方法无法将盐水中碘降至0.2 mg/L以下,有的仅考察了其在淡盐水中的除碘效果,与实际电解盐水体系并不一致。总之,这些盐水除碘方法并不完善,其可行性有待进一步论证,还未能真正应用于离子膜法制碱的实际生产中。目前,国内离子膜烧碱生产企业的盐水精制系统中技术成熟的除碘装置几乎没有,只能依靠尽量降低钡离子(Ba^{2+})含量来提高碘(I^-)的允许值^[30]。

学者们制备了多种碘离子吸附剂^[31-36],其应用研究主要集中在吸附法提取碘资源或除去放射性碘方面,若将其应用于离子膜法制碱工艺中的盐水除碘,可直接去除粗盐水中的碘离子(I^-),既避免投入氧化剂,又缩短了除碘工艺的流程,很有可能会提高除碘效率、延长离子膜使用寿命、降低生产成本。因此,碘离子吸附剂在电解用盐水除碘方面的使用性能有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 张英民,郎需霞,邵冰然,等. 国内外离子膜法烧碱生产技术综述(未完待续)[J]. 氯碱工业,2008,44(2): 1-4.
- [2] 曲红星,褚福林. 氯碱生产过程中氯化钾盐水除铵工艺研究[J]. 科技创新与应用,2014,(6): 47.
- [3] 阎健,刘国庆. 离子膜使用寿命缩短的原因及预防措施[J]. 氯碱工业,2009,45(10): 9-11, 19.
- [4] 沙宝廷. 盐化工项目关键工艺设计研究与应用[J]. 山东煤炭科技,2009,(3): 88, 90-91.
- [5] Levason W, Oldroyd R D. Synthesis and spectroscopic studies of periodate complexes of tetravalent cerium[J]. Polyhedron, 1996, 15(3): 409-413.
- [6] Levason W. The coordination chemistry of periodate and tellurate ligands[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1997, 161: 33-79.
- [7] 合光耀. 原盐中碘对Nafion NE-966 TX膜性能的影响[J]. 中国氯碱,1994,(12): 20-21.
- [8] 何勇. 粉末活性炭去除盐水中碘的研究[D]. 重庆:重庆大学,2013.
- [9] 王德祥,司志坦. 离子膜法烧碱生产系统盐水精制技术进展[J]. 氯碱工业,2008,44(3): 11-14.
- [10] 刘建军. 浅谈原卤水中微量碘离子的去除方法[J]. 盐业与化工,2012,41(4): 46-49.
- [11] Zhang H, Fang D. Micro-iodine adsorbent, useful for adsorbing and removing iodine ions and iodides in electrolysis saline solution, comprises active carbon as carrier and oxidant aqueous solution, which includes e. g. hydrogen peroxide or nitric acid[P]. CN,101954272-A,2011-1-26.
- [12] 毛晓军,白丽慧,鲍中秀. 离子膜烧碱生产中盐水脱碘新技术的研究[J]. 中国氯碱,2012,(7): 6-7.
- [13] 吴肖磊,张桂香. 离子膜法烧碱生产中盐水除碘新技术[J]. 氯碱工业,2013,49(3): 11-13.
- [14] 马里,陈炜艳,马影. 空气吹除法除去离子膜法烧碱盐水中碘的工艺[J]. 技术研发,2013,20(10): 92.
- [15] 汤德元,孙纯国,姜泽. 氟硅酸提碘的氧化剂选择[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版),2006,35(5): 6-7.
- [16] Ikari M, Matsui Y, Suzuki Y, et al. Removal of iodide from water by chlorination and subsequent adsorption on powdered activated carbon[J]. Water Research, 2015,68: 227-237.
- [17] 李肖媛,王清,莫海涛,等. 三氯化铁氧化法提取海藻中的碘[J]. 广西大学学报(自然科学版),2001,26(增刊): 9-11.
- [18] 陈清艳. 含碘废液的回收利用[J]. 江西化工,2003,2: 79-81.
- [19] 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.
- [20] 李刚, 黄荣级. D₂₃₅大孔型强碱性阴离子树脂从制盐母液中分离富集碘[J]. 盐湖盐与化工, 1995, 24(6): 17-21.
- [21] 梅建庭, 白雪莲. 活性炭纤维吸附碘性能的研究[J]. 海军大连舰艇学院学报, 2002, 25(2): 38-39.
- [22] 高锁成, 张文静. 10 万 t/a 全卤制碱生产中的一次盐水精制[J]. 氯碱工业, 2009, 45(5): 8-11.
- [23] 吴刚, 李保山, 侯光胜, 等. 离子膜烧碱原料卤水中微量碘离子的脱除[P]. 中国专利: 200510002244.4, 2005-01-18.
- [24] 李冬娜, 马晓军. 活性工艺对木质活性炭纤维结构和碘吸附性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 17(44): 2565-2569.
- [25] 何丰燕, 杨清忠, 谭孟荣. 三氯化氮产生危害的预防[J]. 氯碱工业, 2009, 45(2): 33-35.
- [26] 于义祯, 王水云, 王德新. 卤水除铵新工艺的开发及应用[J]. 中国氯碱, 2008, (8): 22-23.
- [27] 《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997, pp. 345-346.
- [28] 毛晓军, 王松波, 许文静, 等. 用于电解法生产烧碱的盐水中微量碘脱除方法[P]. 中国专利: ZL201010512492.4, 2010-10-20.
- [29] 马俊杰. 离子膜烧碱工艺中能耗问题的研究[J]. 科技资讯, 2010, (25): 109.
- [30] 杜疆, 苏裕, 孔轶众, 等. 离子膜电解盐水中杂质含量的控制[J]. 氯碱工业, 2009, 45(6): 8-9.
- [31] 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, 2013-01-15.
- [32] 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, 2013-01-15.
- [33] 段雪, 吕亮, 何静. 一种降碘用层状材料及其处理高含碘水的方法[P]. 中国专利: 200510086350.5, 2005-09-05.
- [34] 于艳伟, 王海增, 孙宝维, 等. 粒状复合镁铝氧化物对碘离子的吸附性能[J]. 盐业与化工, 2010, 39(4): 18-20, 23.
- [35] Choung S, Kim M, Yang J, *et al.* Effects of radiation and temperature on iodide sorption by surfactant-modified bentonite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 9684-9691.
- [36] 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.

Progress and Prospect on the Iodine Removal Techniques in the Production of Caustic Soda by Ion-exchange Membrane Method

ZHANG Hui-fang, LIU Hai-ning, GUO Min, WANG Shi-dong, YE Xiu-shen, WU Zhi-jian, LI Quan
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining, 810008, China)

Abstract: Iodine in brines used for the production of caustic soda by ion-exchange membrane method, will gather into the ion-exchange membranes during the electrolytic processes in the form of iodate and/or periodate, which can cause membrane blocking, membrane life shortening, current efficiency decrease, electrolytic voltage increase, and so on. Now available technologies for removing iodine from brines, including oxidation adsorption, oxidation blowing and reduction blowing methods, require the conversion processes of iodide/iodate into iodine molecules. Iodide adsorbents are expected to adsorb iodide ions from the electrolytic brines directly, avoiding the oxidation or reduction processes. Therefore, the whole iodine removal processes could be shortened. The studies on the preparation of iodide adsorbents and the adsorption behaviors of the iodide ions should be enhanced.

Key words: Caustic soda; Ion-exchange membrane method; Brine purification; Iodine removal; Adsorption