

液高位槽(18)，然后流经二次吸附柱(17)进行吸附。洗脱液浓度低者不予碘析，使其氧化后进行二次吸附。洗脱至一定浓度后用氯化钠溶液及油田水再生。当第二次切割前，借柱内“液压”将已转型好的树脂从洗脱柱

(12)压入吸附柱(11)顶部循环使用。将碘析器底部固相碘及母液混合物用真空过滤器(20)过滤。所得滤液用于二次吸附。固相进行酸熔融处理即得精碘。(参见流程图)

用离子交换树脂法制碘的电解氧化工序

胜利油田采油化工连

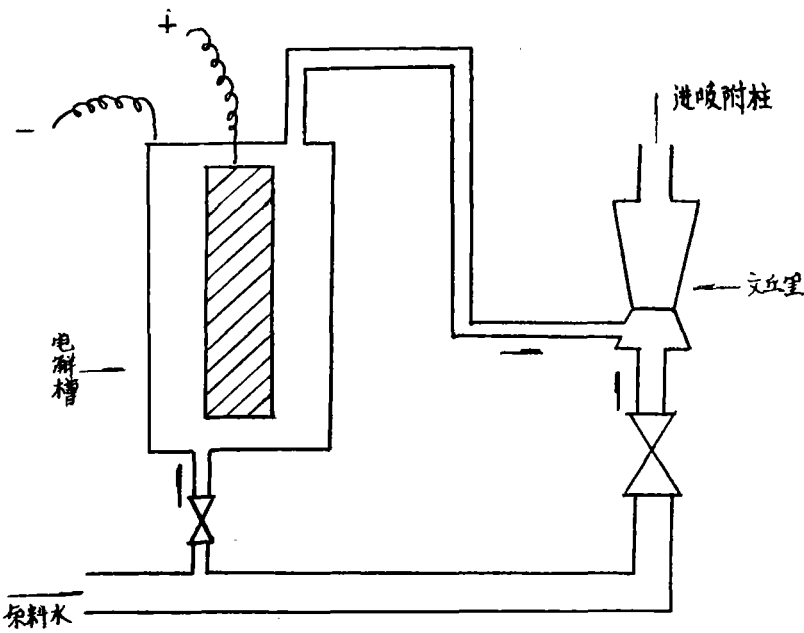
一、前 言

在伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战备方针的指引下，全国制碘工业如雨后春笋般地发展起来。我们于1970年开始建设油田水制碘试验车间，人员多数是从部队来的和农村招来的学徒工，技术条件差，生产上常发生一些问题。我们生产上采用固定床，系统压力较高，时常发生回水（即原料水向氯气缓冲罐倒灌），闸门腐蚀严重，高压闸门一天坏几个，漏气现象严重。工地上（当时无厂房）到处充满了氯气味，有时发生人员中毒。由于氯气漏气，氧化不好控制经常过氧化，造成树脂中毒，使树脂吸附率下降，有时甚至不吸附。鉴于上述情况，我连职工提

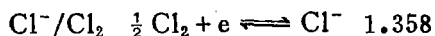
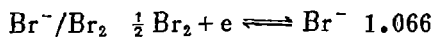
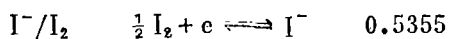
出用电解氧化代替氯气的方案，连党支部给予坚决支持。经过将近一年的实践证明，采用电解氧化提碘代替氯气氧化是可行的。

二、电解氧化实验情况

油田废水中含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 阴离子。这些离子的标准电极电位为：



图一 电解氧化示意图



根据氧化还原电位来看,利用电解氧化,把 I^- 氧化成 I_2 ,而氯和溴还是以离子状态存在是完全可以的。

根据油田水提碘的具体情况,我们采用一部分水通过电解槽过氧化,另一部分水不通过电解槽,然后两部分水在文丘里处混合。调整通过电解槽的水量及过氧化的程度

(即调整电解槽电流的大小),使之氧化合适。(其流程图见图一)

实验数据见表一、二、三、四和图2。

实验时间:1971年3月30日

实验条件:料水 pH=2,含碘 7.80ppm;
水量 1.6 方/时;标准溶液 0.0019N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
 O_3 ;稳定时间 3 分钟;电解槽规格:阳极:
电解 NaCl 的标准电极(石墨),阴极:254×
110×550(不锈钢方槽)。

表 1

a 线 数 据

电 流 (A)	电 压 (V)	稳定时间 (分)	氧化度(耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数/50 毫升水样)		
			耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数	折合 I^{+5} ppm	1.6方/时含 I^{+5} ppm
45	12.4	9	12.25	9.85	1580
40	11.4	6	11.08	8.95	1430
35	9.9	3	9.93	7.98	1280
30	8.5	3	7.75	4.73	757
25	7.1	2	6.62	3.23	517
20	5.5	2.5	5.37	2.00	320

实验时间:1971年3月31日

水量 1.1 方/时;标准溶液:0.0019N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
 O_3 ;稳定时间 3 分钟;电解槽规格:同上。

实验条件:料水 pH=2,含碘 6.19ppm,

表 2

b 线 数 据

电 流 (A)	电 压 (V)	稳定时间 (分)	氧化度(耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数/50 毫升水样)		
			耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升	折合 I^{+5} ppm	1.1方/时含 I^{+5} ppm
45	12.7	7.5	20.43	16.4	1802
40	11.0	4	16.37	13.2	1450
35	9.9	3.5	14.75	11.9	1309
30	8.3	2.5	10.48	8.42	926
25	7	2.5	8.44	6.78	746
20	6	1	7.40	5.69	626
15	4.5	1	3.97	1.85	204
10	3.5	0.5	3.33	0.86	95

实验时间：1971年 3 月31日

水量 0.66 方/时；标准溶液：0.00168N Na₂S₂O₃；稳定时间 3 分钟；电解槽规格：同上。

实验条件：料水 pH=2，含碘 9.66ppm，

表 3C 线 数 据

电 流 (A)	电 压 (V)	稳定时间 (分)	氧化度(耗 Na ₂ S ₂ O ₃ 毫升数/50 毫升水样)		
			耗 Na ₂ S ₂ O ₃ 毫升	折合 I ⁺ 5ppm	0.66方/时含I ⁺ 5ppm
45	12.5	7.5	37.06	26.3	1730
40	10.9	2.5	34.02	24.2	1593
35	9.5	3	31.62	22.5	1485
30	8.5	2	27.24	19.4	1280
25	7.1	2.5	20.48	14.8	978
20	6.0	1	15.48	11.0	727
15	5.0	1	10.98	6.10	403
10	3.7	0.5	6.60	1.80	119

实验时间：1971年 4 月 1 日

水量 1.3 方/时；标准溶液：0.00168N Na₂S₂O₃；稳定时间 3 分钟；电解槽规格：同上。

实验条件：料水 pH=2，含碘 7.35ppm，

表 4d 线 数 据

电 流 (A)	电 压 (V)	稳定时间 (分)	氧化度(耗 Na ₂ S ₂ O ₃ 毫升数/50 毫升水样)		
			耗 Na ₂ S ₂ O ₃ 毫升	折合 I ⁺ 5ppm	1.3方/时含I ⁺ 5ppm
45	10	8	17.42	12.4	1610
40	8.5	2.5	13.67	9.71	1261
35	7.5	2	12.01	8.54	1110
30	6.5	13	9.52	6.10	792
25	5.5	3	7.72	3.68	478
20	4.5	2	6.28	3.06	398
15	3.9	1.5	4.55	1.06	138
10	2.9	4	3.61	0.56	73

说明：

1. 此数据的计算都是除去碘分子（因为碘分子对碘离子没有氧化力），氧化性都折合为 I⁺5 含量（即 IO₃⁻），将不经过电解槽的水中总含量除以 5 以后，在该曲线上查对

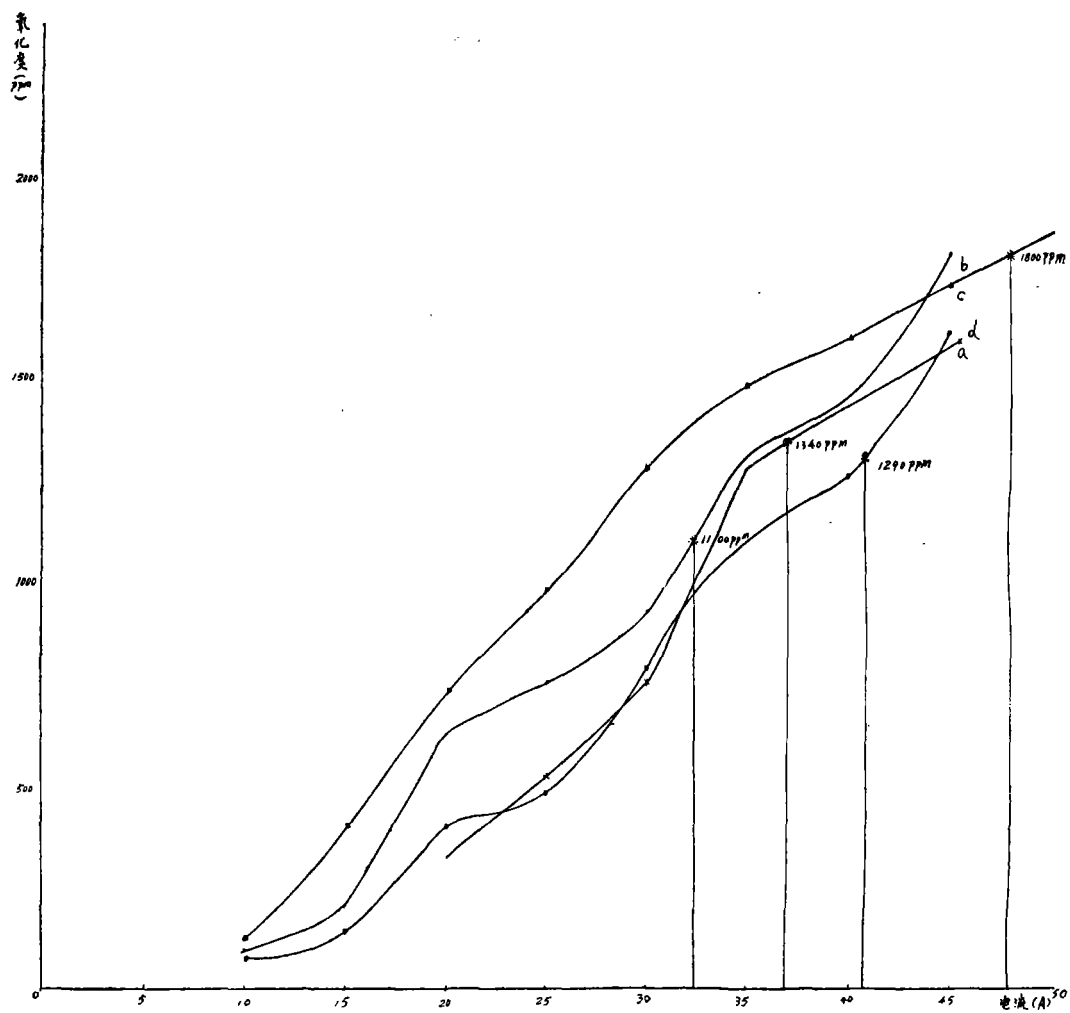
应的电流即为需要的电流。

2. 在过氧化状态，碘分子所占的百分率我们用公式：

$$x = 1.2 \left[1 - \frac{\text{氧化(毫升)}}{\text{含碘(毫升)}} \right]$$

当氧化耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫升数大于全碘耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫升数时,即认为此溶液把所含的溴

离子、氯离子氧化成了溴分子和氯气。故计算出来的 I^{+5} 的 ppm 比料水含碘还高。



图二 实验数据

- a 线: 料水 pH=2, 含碘量 7.80ppm, 水量 1.6 方/时。
- b 线: 料水 pH=2, 含碘量 6.199ppm, 水量 1.1 方/时。
- c 线: 料水 pH=2, 含碘量 9.66ppm, 水量 0.66 方/时。
- d 线: 料水 pH=2, 含碘量 7.35ppm, 水量 1.3 方/时。

通过以上的图表可以看出通过电解槽的水量不同,则合适的氧化所需的电流也不相同。按日处理 240 米³ 水, 电解氧化情况如下:

通过电解槽的水量为 1.6 米³/时, 则需控制电流在 40.8 A 以上

通过电解槽的水量为 1.1 米³/时, 则需控制电流在 32.4 A 以上

通过电解槽的水量为 0.66 米³/时, 则需控制电流在 48.0 A 以上

通过电解槽的水量为 1.3 米³/时, 则需控制电流在 37.0 A 以上

三、电解氧化在生产上的情况

我们在进行电解氧化实验时，使用的是不锈钢做阴极的电解槽，而在生产上就没有用不锈钢，采用普通钢管做阴极。由于有阴极保护现象，所以用普通钢管做阴极也基本上不腐蚀。阳极用石墨棒。构造见(图三)。

一次吸附生产数据

料水含碘 (ppm)	电流 (A)	电压 (V)	总水量 (m ³ /时)	氧化率 (%)
5.47	25	1.0	6.2	96.0
5.20	30	1.1	7.7	91.7
5.47	30	1.1	6.3	99.2

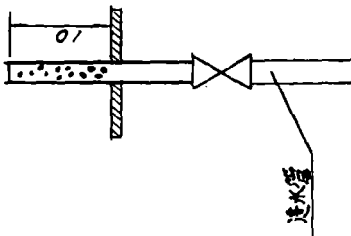
二次吸附生产数据

洗脱液含 碘(ppm)	电流 (A)	电压 (V)	水 量 (m ³ /时)	氧化率 (%)
125.0	150	4.0	1	78.3
114.5	145	3.8	1	89.0
119.7	145	3.8	1	88.7

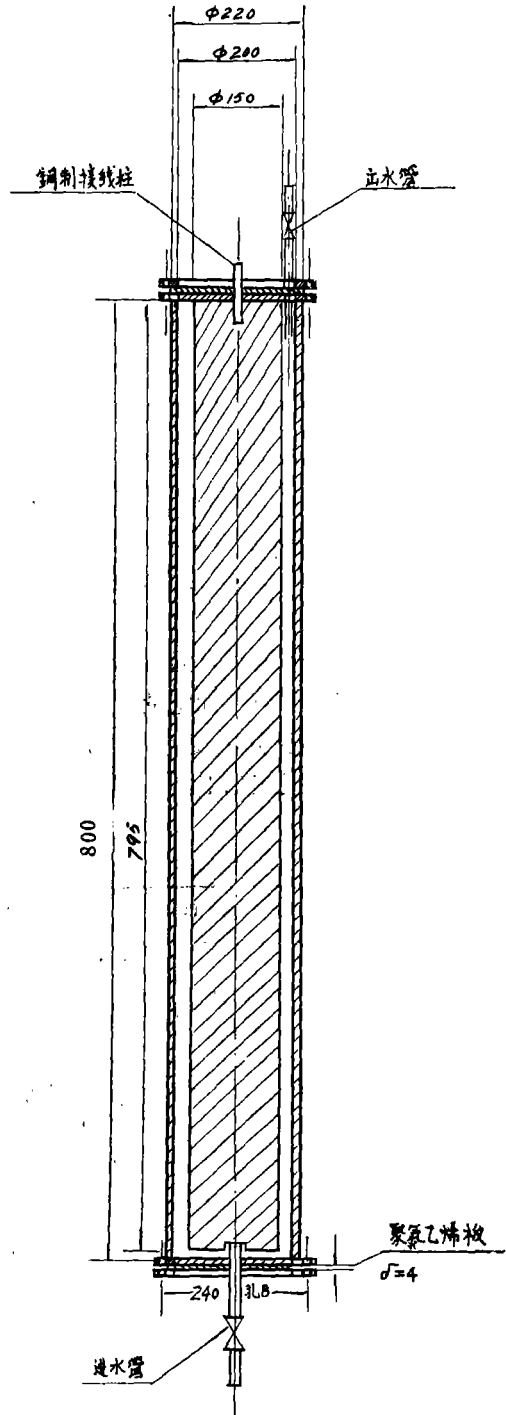
备注：1.二次吸附全部水量都通过电解槽。
2.洗脱液内含有焦亚硫酸钠，所以耗电量大一些。

四、结 束 语

1. 氧化度容易控制，由于氧化较好，树脂不易中毒，生产较稳定；
2. 简单易行；
3. 改善了劳动条件，厂房里没有氯气味道。
4. 节省了人力物力，不需专人调节氧化度，不需高压闸门；
5. 为提碘工艺的自动控制提供了一定条件。



我们这里的电解氧化，只是代替了氯气氧化，并不能省酸，在电解氧化过程中，阳极区酸度高，阴极区酸度低。如果把这部分酸合理利用就理想了。 1972年 4 月



图三 电 解 槽