

不加酸氯水氧化离子交换树脂提碘 扩大试验报告

青海省石油管理局冷湖油矿制碘车间
中国科学院青海盐湖研究所五室碘组

科研人员三结合搞科研所取得的新成果。

一、前 言

中国科学院青海盐湖研究所五室碘组，对不加酸氯水氧化离子交换树脂提碘于本年初完成了小试验。这一提碘新工艺，不但省酸，大幅度地降低碘的生产成本，而且减少了设备的腐蚀和提碘后的废液处理问题，改善了工业卫生条件。因此，在某些碘的工业生产中值得推广应用。

目前，冷湖油矿制碘车间在碘的生产工艺流程中采用加酸氯气氧化游离碘，生产一吨碘需要消耗盐酸（自制）一百吨左右。如果在生产碘的过程中能做到不加酸，就能使碘的成本大幅度地降低。盐湖研究所本着贯彻科研为无产阶级政治服务，为社会主义建设服务的方针，实行科研、生产、使用三结合，科研人员走与工农相结合的道路，碘组同志下楼出院，深入现场和冷湖制碘车间工人、干部、技术人员一起，发扬大庆人的革命精神，自己动手，艰苦奋斗，克服了重重困难，进行了不加酸的扩大试验，经过两个多月的战斗，取得了成功。这次试验的成功，是在石油管理局、油矿党委和盐湖研究所党的核心小组的领导和关怀下，在制碘车间党支部的直接领导下，在批林批孔运动推动下，贯彻落实毛主席制定的“鞍钢宪法”，实行工人、干部、

二、试验部分

（一）试验用油田水的理化特性：

试验用油田水是油井中抽出来的油水混合物经过选油站进行油水分离后排出来的废水。因此，油田水不仅表面上浮有可见的原油，而且含有乳化油和有机物质。这是油田水的显著特点。

油田水贮存在很大的天然贮水池中，受气候的影响很大。其性质随季节的变化而变化。

物理性质：比重 1.05 左右， pH 7.60 左右。

化学性质：矿化度低，含碘量低，主要化学成份列于表 1。

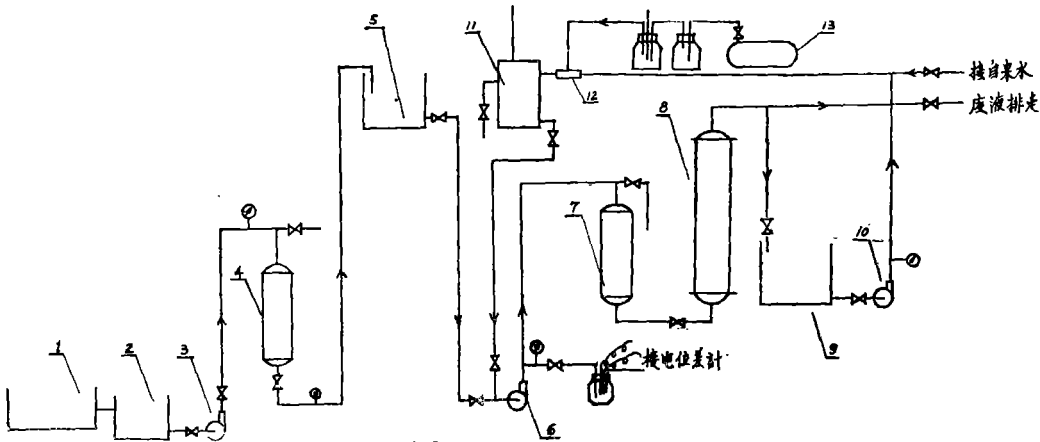
（二）工艺流程和设备：

工艺流程和设备如下图所示。

扩大试验的主要目的是解决不酸化氧化、吸附的问题，同时考虑了水质的净化问题，因此，试验的工艺流程只包括一次过滤、混合氧化、二次过滤、吸附等几道工序。至于洗脱再生、碘析、精制等工序，碘车间在几年的生产实践中已积累了一些经验，是比

表 1 冷湖油田水的组成

Na ⁺ 克/升	K ⁺ 克/升	Ca ⁺ 克/升	Mg ⁺ 克/升	Cl ⁻ 克/升	SO ₄ ⁼ 克/升	CO ₃ ⁼ 克/升	HCO ₃ ⁻ 克/升	Fe ^{##} 毫克/升
20.68	0.072	2.38	1.32	39.50	0.29	~	0.14	0.17
B ₂ O ₃ 毫克/升	Li ⁺ 毫克/升	Mn ⁺ 毫克/升	Br ⁻ 毫克/升	I ⁻ 毫克/升	F ⁻ 毫克/升	As ^{##} 毫克/升	NH ₄ ⁺ 毫克/升	有机氮N ⁻ 毫克/升
132.02	32	1.0	17.07	26.88	2.05	<0.09	5.70	2.79



不加酸氯水氧化离子交换树脂法提碘扩大试验设备、工艺流程示意图

1. 油田水贮池 4. 一次过滤器 7. 二次过滤器 10. 塑料泵 13. 液氯钢瓶
2. 撇油池 5. 油田水高位罐 8. 吸附柱 11. 氯水高位罐
3. 水 泵 6. 氧化混合器 9. 流出液贮池 12. 配氯器

较成熟的，在扩大试验中就没有再重复。

试验用的设备，基本上是按照工艺的要求，利用车间现有的一些设备进行加工改制或代用的，但是，并没有能完全满足工艺的要求。

试验用的主要设备说明如下：

图中的4是一次过滤器，圆柱部分高1550毫米，直径（外径）416毫米，壁厚10毫米。球面形的盖和底以法兰盘和圆柱部分连接。采用细砂、小石块和焦炭作为过滤介质。过滤层的上层为1～2毫米的细砂，厚100毫米，中层为5～10毫米的小石块，厚120毫米，下层为50毫米左右的块状焦炭，厚150毫米。一次过滤器主要是滤除油田水

的机械杂质和部分原油。6是混合氧化器，是用一台塑料泵改制的，把泵的叶轮去掉，装一根塑料的条形叶片，起搅拌作用，转速1440转/分。混合氧化器的进口管是一根套管，油田水和氯水分别从外管和内管同时进入，在混合的同时起氧化反应。7是二次过滤器，圆柱部分高1000毫米，其他部分尺寸和过滤介质填充情况同一次过滤器。油水田中的乳化油和大部分有机物质，在混合氧化的过程中和氯起反应，生成墨黑色的物质析出。通过二次过滤器，大部分可以滤掉。8是有机玻璃吸附柱，直径（内径）245毫米，高2080毫米，盖底法兰处装有筛板和40目的筛布。柱内装717强碱性阴离子交换树脂

50.8 公斤,湿体积 68.9 升,树脂层高度是 1450 毫米。12 是配氯器,采用 $\phi 3/4$ 型的蒸汽注水器代替,用流出液或自来水作工作介质,抽吸氯气配成氯水,可以连续操作。

(三)工艺条件和连续试验:

扩大试验的工艺条件是在验证小试验所获得的优惠工艺条件的基础上,根据试验的效果和客观条件的影响加以调整而制定的,有些工艺条件是优惠的,有些则是一般的。具体工艺条件如下:

氧化电位: 500 ± 10 毫伏。

氯水浓度: 流出液配的氯水
 $0.0011 \sim 0.0018 \text{ N}$ 。
自来水配的氯水
 $0.0014 \sim 0.0032 \text{ N}$ 。

体积流速: 11.6(氧化液体积/小时,树脂体积)

氧化时间: 8.2 分

上述氧化电位范围和氯水浓度范围是较优惠的。

试验分两个阶段进行。在第一阶段中,采用流出液配的氯水作氧化剂进行试验,共获得 63 批数据。在第二阶段中,采用自来水配的氯水作为氧化剂进行试验,共获得 29 批数据。

氯水的配制是采用半连续方式进行的,就是用配氯器连续配,将氯水高位罐装满时停止,待快用完时再配。在使用每次配的氯水过程中,测定氯水浓度、pH 值和流出液的排量、pH 值、流出液和氧化液组分的结果作为一批数据。扩大试验的数据列在表 2 中。

扩大试验共进行了 348 个小时,累计用油田水 213.91 立方米,氯水 61.31 立方米。试验停止时,吸附柱内树脂全部变色,上部树脂变成红棕色,下部树脂变成深黑色,流出液中已有漏穿的少量碘。测定树脂的湿视比重,下部有 9.25 升树脂达到 1.20; 23.65 升树脂达到 1.165; 最上部树脂达到 1.08。

(新鲜树脂湿视比重是 1.03)

从试验的结果可以看出:

(1) 采用不加酸氯水氧化离子交换树脂法可以成功地从中性的冷湖油田水中提取碘,其收率达到 83.61%,相应的稀释度为 25.93%。

(2) 流出液和自来水配氯水都可以采用。采用流出液配的氯水活性氯浓度控制在 $0.0011 \sim 0.0018 \text{ N}$ 之间,氧化吸附率平均达到 83.12%,稀释度平均为 27.48%; 采用自来水配氯水,活性氯浓度控制在 $0.0.14 \sim 0.0032$ 之间,氧化吸附率平均达到 84.70%,稀释度平均为 15.67%。两者比较,后者活性氯浓度允许变化范围大,氧化吸附率略高,稀释度小。

(3) 从新鲜树脂开始,运转 14 天半,就有 1/3 的树脂比重基本上达到切割和洗脱的要求(车间切割、洗脱的树脂比重在 1.16~1.20 之间),如果连续运转下去,以后每次的切割周期会短于 14 天半,一次能切割出 1/3 的树脂。

三、结 论

1. 不加酸氯水氧化离子交换树脂法提碘工艺在某些碘的工业生产中有实际应用的价值,车间在工艺改革中准备采用这种工艺。

2. 采用不加酸提碘工艺,不但省酸,大幅度地降低了碘的生产成本,而且由于不加酸,从原料液(油田水和氯水)到生产的废液(流出液)都是近中性的,减少了设备的腐蚀和废水的处理问题。同时,改善了工业卫生条件。

3. 采用氯水作氧化剂,它和油田水的反应是液——液均相反应,反应比较平稳,易于调节和控制,而且易于实现自动化。

4. 扩大试验的结果基本上和小试验的结果符合,再一次验证了小实验的实验数据和结论。

* 表 2 不加酸氯水氧化法提碘扩大试验数据

实 验 编 号	试 验 原 料			试 验 条 件				试 验 结 果											
	油 田 水	氯 水		累 计 运 转 时 间 (分)	平 均 氧 化 电 位 (毫伏)	稀 释 度 %	氯 用 量 $\frac{N}{10N}$	体 积 流 速 (毫升/分)	氧化到吸附停留时间 (分)	流 出 液 性 质	pH	总 碘 毫克/升	IO ₃ 形 式 的 碘 毫克/升	氧 化 液 总 碘 毫克/升	氧 化 吸 附 率 %	树 脂 湿 视 比 重			
		含I ⁻ 毫克/升	累 计														浓 度	N	pH
2-1	7.70	29.98	9289	4506	1100	493	33.40	1.95	10.7	8.7	7.32	3.59	3.11	21.00	86.31				
2-2	7.71	29.49	21437	9631	2530	493	29.21	2.10	10.5	8.6	7.55	4.11	3.81	21.87	86.23				
2-3	7.72	29.32	36108	14535	4075	495	25.24	1.84	10.9	8.4	7.67	3.76	3.54	23.08	87.72				
2-4	7.67	29.36	46162	18142	5155	495	25.55	1.86	11.0	8.2	7.57	3.66	3.52	22.80	87.47				
2-5	7.83	29.54	59841	22966	6685	496	26.34	2.01	10.6	8.6	7.52	3.96	3.64	22.77	86.43				
2-6	7.60	29.49	70757	26628	7765	496	26.58	2.35	11.6	8.1	7.36	4.43	3.49	22.81	84.81				
2-7	7.80	29.27	84493	31619	9280	493	26.76	2.13	10.8	8.4	7.47	5.29	3.83	22.90	81.85				
2-8	7.78	29.32	95212	35019	10595	503	25.64	2.09	9.4	9.7	7.25	6.05	4.60	23.18	79.16				
2-9	7.60	29.50	104579	38632	17000	496	27.61	2.26	11.0	9.2	7.18	6.71	4.96	23.08	76.35				
2-10	7.60	29.34	120746	44436	13380	498	26.71	2.28	11.5	8.0	7.20	7.75	5.63	23.34	74.26				
2-11**	7.59	29.18	132313	46675	14655	493	16.55	1.52	9.9	9.3	7.46	3.43	1.22	24.35	85.86				
2-12	7.41	29.77	150851	50305	16005	500	16.23	1.40	14.7	6.2	7.49	3.12	0.91	24.93	87.47				
2-13	7.40	30.16	169510	53441	17295	502	15.07	1.52	14.1	6.5	7.43	3.63	1.06	26.12	85.85				
2-14	7.45	30.25	185176	56777	18550	500	17.65	1.87	13.4	6.8	7.13	4.13	1.05	24.91	83.39				
2-15	7.28	29.77	200952	59899	19890	506	16.60	2.35	13.7	6.7	7.26	4.59	1.17	24.83	81.46	***			
2-16	7.45	28.87	213910	61308	20380	499	9.75	1.22	12.6	7.2	7.34	4.99	1.57	25.68	80.88	***			
累计或平均	7.60	29.54	213.910	61308	20380	497	22.81	1.92	11.8	8.2	7.39	4.58	2.94	23.60	83.50	1.20			

* 本表所列数据为每天分析所有数据的平均结果或全天累计量。

** 2-1~2-10的氯水采用流出液通氯配制而成；2-11~2-16的氯水采用自来水通氯配制而成。

*** 交换柱内装717强碱性阴离子交换树脂50.8公斤，湿体积68.9升，运转结束时树脂湿视比重1.20的有9.25升，平均湿视比重1.165的有23.65升，最上部树脂湿视比重1.08。