

亚硫酸钠回收碘的空气氧化

盛兆琪 黄光

(华东化工学院化工环境工程研究所, 上海 200237)

冯明达

(上海第十二制药厂, 上海 200083)

摘要 在用亚硫酸钠和碳酸钠混合液吸收含碘废气过程中遇到了亚硫酸钠被空气氧化的问题。本文研究了在静止吸氧和鼓泡充氧二种条件下亚硫酸钠被空气氧化的各种影响因素。实验表明, 在吸氧条件下, pH 值对 Na_2SO_3 的空气氧化速率有很大的影响, 该氧化过程是一个比较复杂的过程。在鼓泡充氧的条件下, Na_2SO_3 被氧化速率显著加快。在不同的 pH 值、温度以及催化剂存在情况下, Na_2SO_3 的浓度均随时间呈直线下降。本文也给出了用亚硫酸钠和碳酸钠混合溶液吸收含碘废气的实际工艺过程, 回收碘的质量符合中国药典的标准。为减少空气氧化造成 Na_2SO_3 的损失, 亚硫酸钠溶液宜新鲜配制。

关键词 碘回收, 亚硫酸钠, 含碘废气。

在有机合成中, 碘经常参与甲基化反应而被广泛应用。但完成“甲基化”后, 过剩的碘需要从反应釜中排出成为废碘气。在工业生产中这部分碘蒸汽常被直接排入周围大气。碘是一种比较昂贵的物质, 又是一种腐蚀性很强的有毒物质。无论从资源利用还是从环境保护来考虑, 都需对这种废碘气进行回收。

从废气中回收碘的方法很多。利用气液相反应, 有亚硫酸盐吸收法, 浓硝酸或硝酸-硝酸汞吸收法。利用气固相反应, 有列管冷凝法、活性炭吸附法、金属交换沸石或丝光沸石吸附法以及大孔树脂吸附法等^[1-2]。亚硫酸钠回收碘具有反应迅速完全, 易于实现工程化的优点, 但它的缺点是亚硫酸盐不稳定, 在酸性条件下它会分解, 在碱性条件下易于被空气氧化。因此研究亚硫酸钠溶液在空气中的氧化问题成为工程实施中的一个重要课题。

一、试验方法与装置

吸氧试验是在日本产 ORGANO-DKK 型 BOD 自动测定记录装置中进行, 装置见图 1。

亚硫酸钠溶液置于密闭的样品瓶内, 由磁力搅拌器搅拌。溶液里的溶解氧因氧化亚硫酸

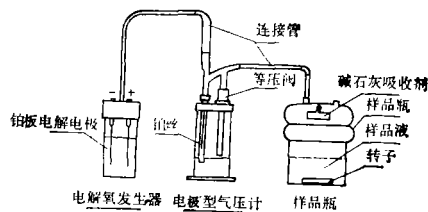


图1 耗氧量自动测定装置示意图

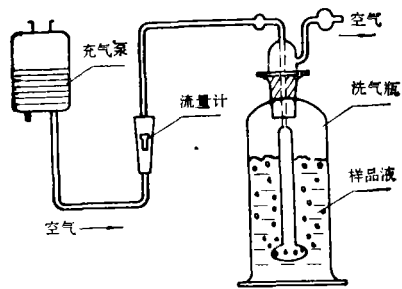


图2 鼓泡氧化试验装置示意图

钠而有所消耗, 样品瓶上方空间中的氧通过界面向溶液转移并使氧的分压下降, 仪器内的电极型气压计及时地测出下降值, 使继电器动作, 令电解氧发生器工作, 进而供氧。仪器内的一套自动测定装置自动地记录供氧量。当样品瓶上方空间内氧的分压恢复原状时, 电解立刻停

收稿日期: 1992年4月13日

止,伺服马达也停止转动。样品瓶上方的氧分压一直处于恒值。这样测定出的耗氧量能非常好地模拟亚硫酸钠溶液在贮存状态下被空气氧化的情况,并且能连续地测出亚硫酸钠溶液所消耗的氧,能观测到其氧化还原反应的速度。

鼓泡氧化试验是在如图 2 的装置中进行的。400mL 的亚硫酸钠溶液置于洗气瓶中,通过恒温槽调节所需的温度。鼓泡后间隔一定时间取样分析。分析方法采用常规的碘量法。数据处理要修正因取样而造成的某些误差。

二、试验结果与讨论

(一) 吸氧试验

试验中取亚硫酸钠溶液共 300mL,含亚硫酸钠(A.R 级) 1.0g,用碳酸钠或稀硫酸调节溶液的 pH 值,在 20℃ 的恒温条件下测定耗氧量。根据亚硫酸钠与氧的反应式计算,1g 亚硫酸钠全部氧化耗氧为 127mg。图 3 给出了在不同 pH 条件下消耗的氧量与时间的关系。图 4 给出了当亚硫酸钠溶液中含有碘离子后与不含碘离子时耗氧量与时间的对应关系。

比较图 3 中的 4 条曲线,当亚硫酸钠溶液中加入碳酸钠使 pH 为 11.6 时,其氧化速率最慢,溶液经过 32h 后,才开始缓慢地氧化。在 pH 为 4.0、7.0、9.5 时其氧化速率情况复杂。在开始一段时间内以 pH 为 7.0 时氧化速率最快(即耗氧量-时间关系曲线的斜率最大)。pH 为 4 时次之,pH 为 9.5 时更慢。随着时间的变化,亚硫酸钠浓度逐渐减小,耗氧曲线趋于水平。图 3 曲线 3 耗氧量未达化学计量所需的 127mg,表明在 pH 为 4 的条件下,部分 Na_2SO_3 被分解。而 pH 为 7.0 的曲线则缓慢地趋于水平。pH 为 9.5 的那条曲线,在经过 48h 后即成水平线,耗氧量正好是 127mg,表明 Na_2SO_3 已几乎全被氧化。

亚硫酸钠溶液吸收碘时,碘被还原成碘离子。因此实际应用时亚硫酸钠溶液中必含有碘离子。图 4 给出了二组曲线即 1 和 2 及 3 和 4。比较这两组试验,在相同的 pH 值下,溶液里含有碘离子后都会加快亚硫酸钠氧化速率。

用数学方程式未能关联这些曲线,表明

Na_2SO_3 的氧化过程是比较复杂的,难以用一般的数学公式来表达。若将图 3、4 的曲线分段剖析,发现在某段时间内它们都呈直线变化,即有零级反应阶段。

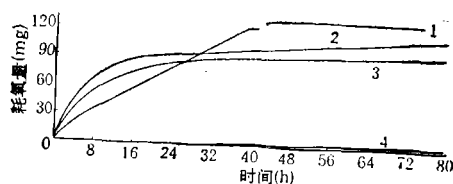


图 3 不同 pH 条件下 Na_2SO_3 耗氧量随时间变化关系

Na_2SO_3 样品 1g 1. pH = 9.5 2. pH = 7.0
3. pH = 4.0 4. pH = 11.6

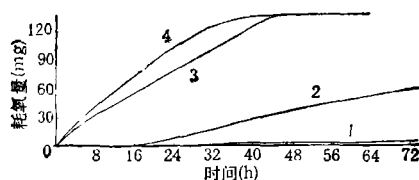


图 4 Na_2SO_3 耗氧量与时间关系

1. pH = 11.8 Na_2SO_3 1g 2. pH = 11.8 Na_2SO_3 1g
 NaI 0.44g 3. pH = 9.5 Na_2SO_3 1g 4. pH = 9.5
 Na_2SO_3 1g NaI 0.5g

(二) 鼓泡氧化试验

事先调节好 pH 值的 400mL 亚硫酸钠溶液,在恒温器内用空气泵以 220L/h 的气量对其鼓泡,测定溶液中亚硫酸钠浓度随时间的变化。图 5 给出了在 10℃、不同 pH 条件下亚硫酸钠浓度变化情况。图 6 为 50℃、不同 pH 条件下亚硫酸钠浓度随时间的变化。图 7 为亚硫酸钠中含有碘化钠和对苯二胺与碘化钠时浓度变化情况

值得注意的是图 5—7 中亚硫酸钠浓度与

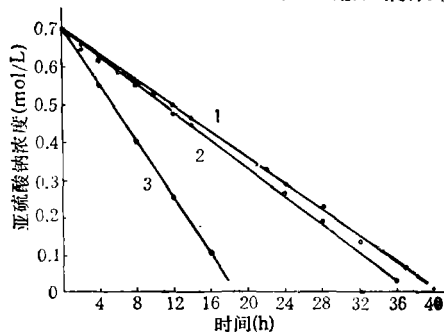
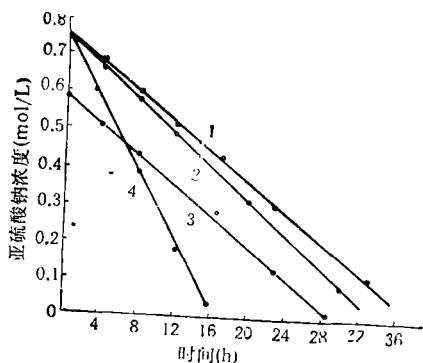
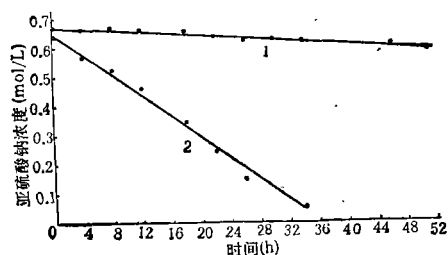


图 5 鼓泡氧化试验结果 ($T = 10^\circ\text{C}$)

1. pH = 11.3 $k = 2.15\text{g/L/h}$ 2. pH = 7 $k = 2.32\text{g/L/h}$ 3. pH = 4 $k = 4.64\text{g/L/h}$

图 6 鼓泡氧化试验结果 ($T = 50^{\circ}\text{C}$)

1. $\text{pH} = 9$ $k = 2.48 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 2. $\text{pH} = 9.7$
 $k = 2.78 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 3. $\text{pH} = 7$ $k = 2.56 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$
 4. $\text{pH} = 4$ $k = 5.73 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$

图 7 含有 NaI 等物质的鼓泡氧化结果
($T = 10^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 6.6$)

1. 对苯二胺 125mg/L NaI 23.6g/L 2. NaI 23.6g/L

时间的关系曲线都呈直线, 即 $\frac{\Delta c}{\Delta t} = -k$. 表

1 给出了某些条件下测得的 k 值. 为更加直观地表述, k 值的单位采用 $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 来代替文献中常用的 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$. 结果见表 1.

由表 1 及图 5—7 可知, 在相同的空气流量下, 保持温度不变, k 值随 pH 的下降而增大. 在相同的 pH 值下, k 值随温度的升高而增大. 当亚硫酸钠溶液中含有碘化钠或对苯二胺时其氧化速率见图 7. 与吸氧试验结果不同, 在鼓泡情况下, 亚硫酸钠溶液中含有碘化钠之后其氧化速率变化不大. 但当溶液中含有 125mg/L 的对苯二胺时, 亚硫酸钠的氧化速率就被大大地抑制了. 这与文献报道的许多有机化合物如醇类、胺类等具有负的催化效应相一致.

关于亚硫酸钠在空气中氧化的动力学问题一直有较大的争议. 有人认为亚硫酸钠在空气中的氧化速度属一级反应^[3-4], 因为他们测定的亚

表 1 实验测定的 k 值 ($\text{g}/(\text{L} \cdot \text{h})$)

温度($^{\circ}\text{C}$)	2	10	50
pH 值	2	10	50
4.0	—	4.64	5.73
7.0	—	2.32 (2.24)*	2.78
9.7	2.32	—	2.48 (2.56)**
11.3	—	2.15	—

* 含 NaI 23.6g/L ** NaI 7.5g/L

硫酸钠浓度范围比较低, 远低于工程中常用的浓度范围, 为 0.001—0.015mol/L. 也有人认为在 $\text{pH} = 5-8$ 时, 亚硫酸盐氧化是二级反应, 在 pH 值较小或较大时为一级反应, 而且在 $\text{pH} = 4$ 时氧化速率最快^[9]. 查里斯认为在快速混合氧化亚硫酸盐时, 对氧而言是零级反应, 对 SO_3^{2-} 而言是 1.5 级反应^[6]. 范德乌西为第一个用数学的方法来描述零级化学反应的传质问题, 并指出气态氧在氧化烃类时就是零级反应^[7]. 他认为在气液反应中, 包括物理传递过程和化学反应过程. 总的反应速度就由物理传递速度和化学反应速度来控制, 并可以从二个反应速度来计算. 其基本方程为:

$$D \frac{\partial A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} - \xi \quad (1)$$

式中, A 为参加反应的某组分, t 为时间, x 为液相内某处到界面间的距离, D 为 A 组分的扩散系数.

$D \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right)$ 表示净扩散传质速度. ξ 即 A 组分因化学反应而消耗的速度. 他根据上述基本方程来计算液态烃被空气氧化这类自由基链式反应, 并得出在实际应用中大多数氧化反应速度属于 $\xi = kB$ 类型, 为零级化学反应.

笔者认为, 在气相中的氧通过界面氧化亚硫酸钠时, 其反应速度受传质速度和化学反应速度影响, 所以氧化速度的规律是比较复杂的. 当亚硫酸钠浓度较高且供氧充足和快速混合

时, Na_2SO_3 的浓度随时间呈直线下降, 表现出反应速度与 Na_2SO_3 的浓度无关, 因而该反应属零级反应. 这个结果与毕格罗的结果是一致的. 他得出: 在亚硫酸钠溶液浓度降至 0.002mol/L 之前, 其浓度随时间呈直线下降^[8]. 不少学者提到 Na_2SO_3 被空气氧化是自由基链式反应^[9]. 在链式反应里会出现零级反应^[7].

三、工程应用

在上海第十二制药厂的甲氨蝶呤生产车间的现场已安装了一套碘气吸收装置(图 8).

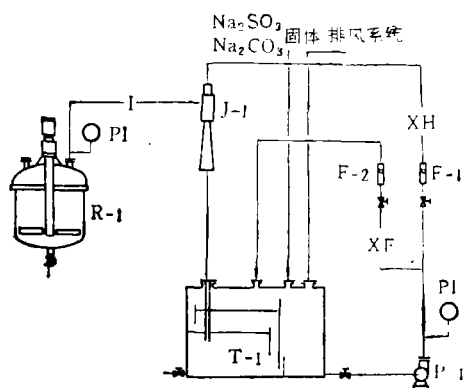


图 8 碘气吸收的工艺流程

该装置每小时吸收 2kg 的碘气. 由于反应釜 (R-1) 每天排碘一次, 日处理碘量亦为 2kg . 吸收液为 Na_2SO_3 和 Na_2CO_3 的混合液. 吸收槽 (T-1) 既是喷射泵工作流体的贮槽又是碘气二次吸收的场所, 同时还是 Na_2CO_3 和 Na_2SO_3 固体的溶解槽. 反应釜 (R-1) 排出的碘蒸汽和水蒸汽为喷射泵 (J-1) 的引射气. 碘的吸收主要在喷射泵的混合室内完成. 根据前面的试验, Na_2SO_3 因空气氧化会有较大损失, 不宜事先配制好亚硫酸钠溶液贮存应用, 而吸收操作之前在 (T-1) 槽内直接投加固体 Na_2SO_3 和 Na_2CO_3 . 在 (P-1) 泵的循环作用下, 固体很快地溶解于水槽之中. (T-1) 槽内因有水蒸汽冷凝, 无需增补水量. 按每批排碘 2kg 计算, 每次投加的 Na_2SO_3 固体为 1.25kg 和 Na_2CO_3 固体 0.67kg . 该装置运行证明碘气吸收效果甚为满意.

吸收所得的含有 NaI 等溶液汇同该厂其它方面的含碘溶液, 用氧化法提纯并析出晶态精碘. 回收制得的精碘其碘含量 $\geq 99.8\%$, 其它杂质含量均低于中国药典(90版)的有关规定.

从废气中回收碘不仅保护了环境, 而且其经济效益也相当可观. 我国生产的碘一般从海带中提取. 每生产 1t 碘约耗海带 308t . 浸出液中碘含量随海域的分布而异, 但一般 $0.4\sim 0.6\%$. 而吸收液中碘含量一般在 $3\sim 4\%$. 当前工业级亚硫酸钠价格为 2元/kg , 而精碘的价格在 120元/kg 至 160元/kg 之间波动. 虽然从吸收液中回收精碘还需一系列加工步骤, 所用试剂也远比亚硫酸钠要贵, 但从废气中回收碘要比从海带中提取碘便宜得多. 有关从含碘废液中制备精碘的工艺过程笔者将另文介绍.

四、结 论

1. 用亚硫酸钠溶液吸收气态碘具有反应完全、迅速和易于实现工程化的优点. 由于 Na_2SO_3 与碘反应会产生 H_2SO_4 , 因此添加 Na_2CO_3 使吸收液保持碱性.

2. 亚硫酸钠溶液在空气中不稳定, 易被氧化. 实验确定在吸氧条件下, 亚硫酸钠被空气氧化过程是复杂的. 在鼓泡氧化条件下, 亚硫酸钠的浓度随时间呈直线下降.

3. 应用亚硫酸钠溶液吸收碘时, 溶液宜新鲜配制以提高药剂的有效利用.

参 考 文 献

- 1 路文兴. 发明专利 COIB7/24, 公开号: GK85107208, 公开日: 1986.5.10
- 2 李启东等编译. 放射性废气中碘的净化和监测. 北京: 原子能出版社, 1986: 28—86
- 3 Fuller E C, Crist R H. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63: 1644
- 4 Yagi S et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1962, 17: 411
- 5 M E 波任. 无机盐工艺学. 北京: 化学工业出版社 1981: 309—311
- 6 Charles H B et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1966, 21: 397
- 7 Van De Vusse J G. *Chem. Eng. Sci.*, 1961, 16: 21
- 8 Bigelow S L Z. *Physik Chem.* 1898, 26: 493
- 9 Huie R E and Neta P. *Atmos. Environ.* 1987, 21(8): 1743

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

COD/m³. d and COD removal efficiency over 85%. The granular sludge could also be cultivated, but the granulation of sludge was found to be comparatively slow and incomplete, when the low strength influent of 1000mg/L COD was fed to the reactor. The size of sludge granule was smaller, in the range of 0.5—1.5mm, and the maximum organic loadings was 10.2 kg COD/m³. d, COD removal efficiency approximately 75%. The relationship between influent strength and granulation of sludge and the practical operation technology for the treatment of industrial wastewater with UASB reactor were discussed.

Key words: UASB reactor, granular sludge influent strength.

A Study on the Treatment of the Excess Activated Sludge of Gas Wastewater by Aerobic Digestion Technique. Han Xiangkui, Liu Ying et al. (Jinlin College of Architectural and Civil Engineering, Jinlin 130021): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp.39—42

This paper discusses the feasibility for the treatment of the excess activated sludge of gas wastewater by aerobic digestion technique. Test results show that 59.3% of the total MLVSS is biodegradable in the sludge, 44.9% of MLVSS is removed when test is conducted for a period of 17 days under 30°C. The sludge degradation rate and the non-biodegradable material concentration in the liquid phase would increase when the reaction temperature is raised. Study on the kinetics of sludge aerobic digestion is also conducted and a method for the deduction of kinetic constants is proposed.

Key words: gas wastewater, excess activated sludge, aerobic digestion.

Air Oxidation of Sodium Sulphite during the Process of Recovery of Iodine. Sheng Zhaoqi, Huang Guang (ECUCT Research Institute of Chemical Environmental Engineering Shanghai 200237) Feng Mingda (Shanghai No. 12 Pharmaceutical Factory): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp.43—46

Mixed solutions of sodium sulphite and sodium

carbonate are used in the absorption of iodine from the waste-gas. Sodium sulphite solutions are ready to be oxidized by air. Experimental results show that the oxidation rate is remarkable but not very high and greatly influenced by pH values. When Na₂SO₃ is oxidized by dissolved oxygen. However, when sufficient oxygen is supplied through bubbling air into the solution the concentration of sulphite in the solution decreases rapidly with a character of linear concentration-time relation. The actual process of iodine recovery is described in this paper. It is suggested that fresh solution of sodium sulphite be used for the purpose of decreasing the oxidation.

Key words: recovery of iodine, oxidation of Na₂SO₃, air oxidation.

Feasibility Study on the Preliminary Treatment of Pharmaceutical Wastewater with Stabilization Pond. Wang Zhiying, Zhang Zhijie et al. (Xian Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Xian 710055): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp.47—51

Considering the character of dry land in northern part of China, a wastewater reclamation method has been suggested by using stabilization pond treatment. The pond system consisting of presettling, two-step anaerobic pond and a facultative pond was used for the preliminary treatment of pharmaceutical wastewater. The effluent from such treatment can be used as irrigation water. When the retention time was equal 7 to 9 days, the COD removal rate of such system was 76.6% in the summer time and 47% in the winter. Other parameters of the treated water could also meet the demand of agricultural irrigation, which may affect COD removal efficiency such as temperature, organic load and pH, were examined in the study. The results of the study demonstrates that the stabilization pond system possesses the advantages of high efficiency for the removal of COD and less occupancy of land.

Key words: biological stabilization pond, pharmaceutical wastewater, wastewater treatment.

Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Plants. Shuyuan Chen (Jiangsu Institute of