

云港市,1965~1968年于北京农业大学植物生理生化专业研究生毕业。中国植物生理学会、中国生化学会、江苏省食品发酵学会会员。现任淮海工学院食品化工系副主任,食品生物化学讲师。曾公开发表论文9篇,在全国及省级学会刊物发表论文3篇。

#### RESEARCH ON PREPARATION AND PROPERTIES OF SORGHUM PIGMENT

Wu Liye, Jiang Longfa, Lu Xiaocheng,  
Hu Meiru, Sun Zhengli

(Department of Food and Chemical Engineering,  
Huaihai Institute of Technology, Lianyungang  
222001)

#### ABSTRACT

A preparation method of natural sorghum pigment is studied. Its raw material is sorghum shell and is extracted by acid ethanol solution. The technological conditions and properties of product are discussed in detail.

## 碘酸钙废液利用的研究

王立新 王礼三

(青岛黄海海藻工业公司科研所, 邮编 266400)

研究了利用碘酸钙废液回收氯化钾、碘酸钙和碘的工艺技术。其主要成分氯化钾,经浓缩、除杂质离子、还原、树脂交换回收碘、精制等工艺过程得到了高度提纯。应用本工艺既消除了废水污染,也提高了产品的综合经济效益。

饲料级碘酸钙的研制和生产在国内由青岛黄海海藻工业公司首创,已建成50t/a的生产线,已可满足国内饲料添加剂方面的需要。但生产中的废液处理存在一些尚待解决的问题,一般的处理方法只是从单纯地回收碘的角度来设计,处理成本较高,且处理后的排放水仍对环境有一定程度的污染。笔者认为此废液仍可进一步深化提取,使碘的综合利用率较之目前最先进的水平再提高2%,钾盐的综合利用率由40%提高到95%。把本研究方法引入碘酸钙的生产过程,几乎达到了理论利用率水平,对于提高产品生产的经济效益和解决排放水污染环境这一问题具有积极的意义。

### 实验

#### 1. 废液成分

碘酸钙生产废液,按规定的方法测定,结果如表1所示。

#### 2. 主要技术条件的确定

由表1看出,氯化钾和碘酸钙是回收利用

表1 废液中各成分含量

废液成分		氯化钾	氯化钙	碘酸钙
含量	%	9.6	0.97	0.37
	mol/L	1.45	0.1	0.01

的主要对象。其中氯化钾可以通过浓缩、除钙、还原脱碘以及重结晶的方法除去微量的硝酸钠而得到进一步的提纯。由于碘酸钙在21℃时的溶解度仅为0.37%<sup>[1]</sup>,所以在初步浓缩提取氯化钾粗晶时,随 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{IO}_3^-$ 浓度的不断增大,即 $[\text{Ca}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 > K_{\text{SP}}$ ,碘酸钙不断沉淀析出,加以分离;混入粗晶中的部分,通过还原成碘,用树脂交换吸附,既达到了氯化钾纯化的目的,也回收了碘。

#### (1) 钙离子的分离

溶液中的钙离子,在加入可溶性碳酸盐时,能够形成难溶性的碳酸钙<sup>[2]</sup>。根据反应原理,通过加入碳酸钾控制溶液的碱度,来保证碳酸钙

能够完全沉淀析出,这样即可控制钙离子的含量在产品的规定标准之内。

由计算(计算从略)得到,控制溶液的最后 pH = 10.75 时,就可使产品中钙的含量为 0.01%。实验结果如表 2。

表 2 碱度控制对产品中钙离子的影响

料液 pH	7	8	9	10	11
产品中钙的含量 %	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01

由表 2 看出,溶液的碱度变化对产品中钙的残留量影响较大,实验结果与计算值基本相符。实际操作时,控制料液的 pH 值在 11 左右。

(2) 碘酸盐的还原回收和重金属离子的沉淀分离

在废液中,碘酸钙的含量为 0.37%,在浓缩氯化钾粗晶过程中其大部分已分离出。重新溶解的氯化钾溶液,除钙后,仍含有少量的碘酸钾,影响到产品碘化物的含量超过规定标准。因此,我们采用还原的方法,将碘酸盐还原成单质碘,用强碱性阴离子交换树脂吸附而加以分离回收<sup>(4)</sup>。

为保证在还原过程中不增加其他杂质离子,以提高产品纯度,我们选用硫化氢作还原剂。在控制好料液酸度的同时,也可使物料中的重金属离子形成难溶性的硫化物沉淀加以分离,达到氯化钾再纯化的目的。

增大溶液的酸度,由于同离子效应的影响,硫化氢在水溶液中的溶解度大为降低,降低了碘进一步被还原的速度和程度。所以实际操作以溶液变为紫红色时作为操作控制点,停止通入硫化氢。

同样,铅离子能够完全沉淀的最高酸度为 0.7mol/L 的盐酸<sup>(6)</sup>。

实验证明,控制此步反应料液的 pH = 1~2,即可保证产品氯化钾中的碘化物、重金属的含量在规定的指标内。酸度的影响见表 3。

### 3. 实验步骤

将废液浓缩,至表面出现结晶膜为止。浓缩

表 3 酸度对产品中碘化物、重金属铅指标的影响

料液 pH	1	2	4.5~5	5.5~6	7
产品中碘化物(I)	比色合格	比色合格	比色不合格	比色不合格	比色不合格
产品中重金属(Pb)	合格	合格	合格	合格	合格

注:采用 GB646—77 试剂氯化钾标准中的碘化物(I)、重金属(Pb)检查法。

液放入结晶槽中冷却结晶。浓缩器底部的沉淀用去离子水淋洗,放入沉淀槽,经离心分离,得到碘酸钙。

由浓缩结晶得到的氯化钾粗晶,用离心机脱水至含水 ≤ 10%。在常温下用去离子水配成饱和溶液并加入 40% 的碳酸钾溶液,不断搅拌,至溶液 pH = 11 时,静置 1h 后过滤。滤液用盐酸调 pH = 1~2,开启硫化氢气体发生装置通入硫化氢,至溶液由乳黄色变为紫红色为止。反应液静置 1h。取上层液通入已经再生的 717 聚苯乙烯强碱性阴离子交换树脂,用每小时 4 倍于树脂体积的流量吸附碘。

吸附碘后的饱和树脂,用 10% 的亚硫酸钠溶液洗脱,得到含碘 20% 左右的洗脱液,重新处理,用作生产碘酸钙的原料。

脱碘后的清液用碳酸钾重新调至 pH = 4~5,用 G<sub>4</sub> 玻璃过滤器过滤,滤液经浓缩至有结晶析出为止。冷却,得到氯化钾晶体,用离心机脱水,并用少量去离子水淋洗,得到含水量 < 8% 的氯化钾。将此再进行二次重结晶,经脱水、干燥,即得化学纯试剂氯化钾。

### 经济效益

#### 1. 产品质量

根据本研究的工艺进行的 10 批放大性实验,所得产品氯化钾经检测均达到 GB646—77 化学纯试剂氯化钾标准。

#### 2. 经济效益测算

以每生产 1t 碘酸钙计,产生的废液可回收 0.8t 氯化钾粗晶,再次提纯后可得到 0.7t 化学纯试剂氯化钾,同时回收 0.0105t 碘酸钙及

0.0012t 碘(由含碘解吸液折算)。其回收成本如表 4 所示。

表 4 由生产 1t 碘酸钙之废液回收 0.7t 氯化钾成本表

项 目	单 位	数 量	单 价 (元/t)	金 额 (元)	备 注
碳酸钾	t	0.12	7000	840	
盐酸	t	0.02	1000	20	
硫化亚铁	t	0.03	3000	90	
浓硫酸	t	0.03	1000	30	
蒸汽	t	6	50	300	
工资				500	
企管费				600	工资的 120%
税金				600	售价 12000 × 0.7 × 10%
销售				252	售价 12000 × 0.7 × 3%
总计				3452	

回收三种产品所获经济收益分别为:

(1)0.7t 试剂氯化钾

$12000(\text{元}/\text{t}) \times 0.7(\text{t}) - 3452(\text{元}) = 4948$   
(元)

(2)0.0105t 碘酸钙

$170(\text{元}/\text{kg}) \times 10.5(\text{kg}) = 1785(\text{元})$

(3)0.0012t 碘

$90(\text{元}/\text{kg}) \times 1.2(\text{kg}) = 108(\text{元})$

以上三项合计为 6841 元,即每生产 1t 碘酸钙,将废液回收利用后,可增加经济效益 6841 元。

## 结 论

1. 利用碘酸钙生产中产生的废液回收氯化钾、碘酸钙、碘的工艺设备,只需在碘酸钙生产线上稍加补充就可满足要求,投资很少。

2. 单纯生产碘酸钙的工艺方法,每生产 1t

碘酸钙大约排出 10t 有污染性的废水,应用本研究的提取工艺后,可无废水排放,并可回收 0.7t 氯化钾和 0.0105t 碘酸钙。

3. 本工艺的实施,可使原料碘的利用率再提高 2%,使碘在制备碘酸钙的总利用率达到 99%左右,对进一步节约原料碘有着十分重要的意义。

4. 每生产 1t 碘酸钙,其废液经回收利用后可增加 6841 元的经济效益,达到变废为利、节材降耗、消除污染环境的目的。

## 参 考 文 献

- [1]化工部饲料添加剂技术开发服务中心等编,全国饲料添加剂首届学术交流论文集,118(1991)
- [2]范晓,张燕霞编,海藻化学与海藻工业资料汇编,553(1985)
- [3]武汉大学主编,分析化学,高等教育出版社,29(1978)
- [4]同[2],561
- [5]同[3],30
- [6]同[3],178

(1992年9月8日收稿)

【作者简介】王立新,男,29岁,1987年毕业于山东大学化学系,获化学学士学位。1987~1989年,工作于中国科学院原子能研究所。1990年调入青岛黄海海藻工业研究所,从事精细化工产品的研究开发。

## RESEARCH ON UTILIZATION OF WASTE LIQUID OF CALCIUM IODATE

Wang Lixin, Wang Lisan

(Institute of Yellow Sea Seaweed Industrial Co.  
of Qingdao, Postcode 266400)

Separation and recovery of potassium chloride, calcium iodate and iodine from the waste liquid of calcium iodate is studied. As one of the essential component of the liquid potassium chloride is purified highly in the course of concentrating, removing foreign ion, reducing, recovery iodate with ion exchange resin and refining. So that, the environmental pollution can be eliminated, and the comprehensive economic benefit is also improved.