磷矿伴生碘的回收技术研究进展

杨　坤[1]，宋方祥[1, 2]

（1. 贵州大学 化学与化工学院，贵州 贵阳　550025；2. 贵州省磷氟资源高效利用协同创新中心，贵州 贵阳　550025）

［摘　要］系统综述磷矿伴生碘的赋存形态、湿法磷酸生产全流程中碘的多相迁移分配规律，重点评述氧化-空气吹出-SO_2循环吸收法、溶剂萃取法、沉淀法、吸附与离子交换、膜分离及新型多孔材料吸附等主流碘回收技术的原理、工艺特点与应用现状；对比分析各技术路线的适应性、回收率、工业化成熟度及瓶颈问题，梳理卤水提碘、核废料碘捕获等相关领域技术借鉴价值，并结合国内磷化工行业工业化示范案例开展工程应用与经济性剖析。指出当前产业存在低品位回收经济性差、强酸体系设备腐蚀突出、高纯碘精制工艺不完善等问题；提出碘赋存迁移机制深化研究、高选择性吸附材料开发、耐腐蚀装备国产化、磷-氟-碘多元素协同联产以及耦合集成新工艺开发等重点发展方向。

［关键词］伴生碘；赋存特征；湿法磷酸；碘回收

［中图分类号］TQ124.6　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）06-0093-08

Research progress on the recovery technology of iodine associated with phosphate rock

YANG Kun[1], SONG Fangxiang[1,2]

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang* 550025, *China*; 2. *Collaborative Innovation Center of Guizhou Province for Efficient Utilization of Phosphorus and Fluorine Resources, Guiyang* 550025, *China*)

Abstract: The occurrence forms of iodine in phosphate rock, as well as the multiphase migration and distribution patterns of iodine throughout the wet-process phosphoric acid production are systematically examined. A evaluation on principles, industrial characteristics, and current application status of mainstream iodine recovery technologies, including the oxidation-air blow-SO_2 circulation absorption method, solvent extraction, precipitation, adsorption and ion exchange, membrane separation, and adsorption with novel porous materials is provided. A comparative analysis is conducted on the adaptability, recovery rates, industrial maturity, and bottlenecks of various technical approaches. The technological value of related fields such as brine iodine extraction and iodine capture from nuclear waste is introduced, while engineering applications and economic feasibility based on domestic phosphorus chemical industrial demonstration cases are analyzed. Current industrial challenges are proposed, including poor economic viability for low-grade recovery, severe corrosion in strong acid systems, and incomplete high-purity iodine refining processes. It further outlines key development directions for future research, such as deepening the study of iodine occurrence and migration mechanisms, developing highly selective adsorption materials, achieving domestic production of corrosion-resistant equipment, advancing phosphorus-fluorine-iodine multi-element co-production, and exploring new coupled integrated processes.

Key words: associated iodine; occurrence characteristics; wet-process phosphoric acid (WPA); iodine recovery

0　引言

碘是人体必需微量元素，也是医药、消毒剂、催化剂、液晶材料和精细化学品生产中的关键原料。我国天然碘资源相对匮乏，而磷矿伴生碘则为非常规碘资源开发提供了重要补充途径[1-3]。长期以来，这部分碘多随磷酸、氟硅酸、尾气及磷石膏等副产物流失，既造成碘资源浪费，也增加了“三废”治理压力。与传统卤水提碘不同，磷矿伴生

收稿日期:2026-04-17

作者简介:杨　坤(2002—　),男,贵州瓮安人,在读硕士研究生,主要从事磷矿伴生资源的回收利用研究。

通信作者:宋方祥(1993—　),男,博士,副教授,研究方向为固废资源化高效利用。

基金项目:贵州省科技重大专项(黔科合重大专项字[2024]001)

碘回收面临低品位、强酸性、多杂质和高腐蚀等共性难题，其本质并非单一分离问题，而是涉及矿石赋存、过程迁移、氧化还原、气液传质、材料选型和系统集成的复合工程问题[3-5]。因此，有必要从“赋存—迁移—回收—工程化”的完整链条出发，对该领域研究进展进行系统梳理。

我国是磷矿资源大国，已探明磷矿储量位居世界前列。虽然磷矿中碘品位较低（w(I)通常为10^{-6}量级），但磷矿年开采加工量巨大，伴生碘的理论可回收总量十分可观[6]。宋锡高等[7]估算指出，若国内磷化工企业广泛应用碘回收技术，每年可增产碘近1 000 t，产值可达4亿元，能显著改善对碘进口的依赖格局。

长期以来，磷矿伴生碘被视为“伴生杂质”，在磷酸生产流程中随废气、废水及磷石膏排放大量流失，不仅造成碘资源浪费，还带来一定的环境隐患。因此，高效、经济的从磷化工副产物中回收伴生碘，实现磷、碘资源协同开发与高值化利用，已成为磷化工产业绿色转型的重要方向。

1 磷矿伴生碘的赋存特征与过程迁移

1.1 磷矿中碘的赋存特征

磷灰石具有独特通道型晶体结构（c轴方向的卤素通道），F^-、Cl^-、OH^-等阴离子占据通道位置。I^-半径（2.20 Å）远大于F^-（1.33 Å）和Cl^-（1.81 Å），因此碘以类质同象方式替代通道位卤素的可能性存在争议[8]。

部分研究认为，磷矿中碘可能主要以以下形式赋存：（1）吸附态碘——以I^-或IO_3^-形式吸附于磷灰石及伴生黏土矿物（如蒙脱石、伊利石）表面[9]；（2）有机结合态碘——与磷矿中伴生有机质（腐植酸、沥青质等）结合[10]；（3）晶格碘——少量碘可能嵌入磷灰石或碳酸盐矿物晶格缺陷位点[11]。

磷矿中碘的赋存具有明显的分散性和隐蔽性，其释放行为与矿石类型、微观结构及酸解条件密切相关[3]。早期针对瓮福磷矿湿法提碘的研究表明，氧化剂、氧化电位和反萃条件对碘的释放与回收具有决定性影响，说明赋存状态直接制约后续工序工艺路线的选择[4]。后续研究和综述进一步指出，磷矿伴生碘并非稳定集中于单一矿物相，而是在磷矿湿法加工过程中表现出显著的迁移性，这也是其适合通过过程回收而非单纯原矿预处理回收的重要原因[3]。

1.2 湿法磷酸生产过程中的迁移分配

湿法磷酸生产过程中伴生碘的迁移分配见图1。

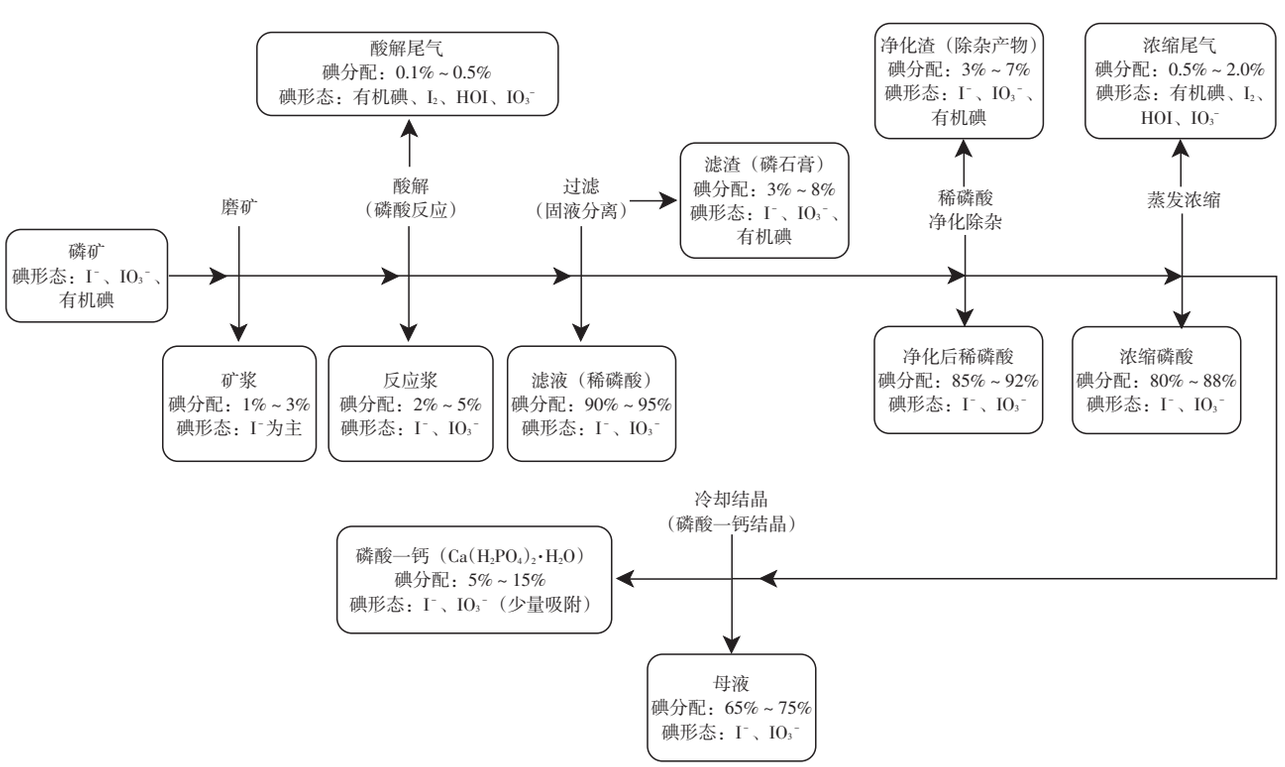


图1 磷矿伴生碘在湿法磷酸生产过程中的迁移分配

Fig. 1 The migration and distribution of iodine associated with phosphate rock in the WPA production

磷矿被硫酸分解时，矿石中的碘随矿物结构破坏而释放。碘的释放率受硫酸分解温度、硫酸浓度、反应时间及矿石性质等因素影响[12]。在强酸性氧化环境下，碘的形态转化复杂，可能涉及以下过程：I^-被氧化为单质碘（I_2），I_2具有一定挥发性（沸点184.3 ℃），在反应温度下可部分逸入气相[13]；在更强氧化条件下，碘可被进一步氧化为碘酸根（IO_3^-），后者溶于酸溶液中。与有机质结合的碘在酸解过程中释放为无机碘[11]。

在稀磷酸浓缩至$w(P_2O_5)$ 54%的过程中，溶解态碘会因温度升高而进一步挥发。浓缩过程是碘损失的另一个重要环节，也是碘回收的一个潜在节点[14]。研究表明，在磷酸真空蒸发浓缩过程中，碘主要以I_2分子形式随水蒸气逸出，可通过冷凝收集含碘冷凝液实现碘的初步富集。

如图1所示，在湿法磷酸生产过程中，伴生碘会在多相介质间重新分配，可进入稀磷酸、浓磷酸、氟硅酸、尾气及磷石膏等多个物质中[15-17]。叶志海等[5]对磷酸生产过程中的碘分布及回收进行了初步研究，明确了酸相与尾气是重要的回收对象。吴有丽等[15]围绕湿法磷酸中碘分子的空气萃取开展研究，进一步说明稀磷酸与尾气是气相吹出回收的关键介质。何思琪等[16-17]围绕湿法磷酸中痕量碘高效分离与去除的研究表明，在低浓度、复杂酸体系中，碘的高效分离必须依赖“前端转化—后端富集”的协同过程。因此，厘清碘在湿法磷酸体系中的迁移规律，是后续工艺设计和工程放大的前提。

2　磷矿伴生碘回收技术

2.1　液相萃取、沉淀与氧化回收

针对磷酸及含碘废液体系，早期研究主要集中于有机溶剂萃取、沉淀富集和化学氧化回收等方法。溶剂萃取法利用碘在有机相和水相之间的分配差异实现碘的分离。I_2分子在许多有机溶剂（如CCl_4、$CHCl_3$、甲苯、煤油等）中的溶解度远大于在水中的溶解度。在酸性溶液中将I^-氧化为I_2后，用有机溶剂萃取I_2，再用还原剂（如$Na_2S_2O_3$）反萃取I^-至水相，是溶剂萃取提碘的基本流程，该方法在智利硝石矿提碘工业中已有应用实践。瞿德泸等[4]以瓮福磷矿湿法加工所得稀磷酸为对象，系统研究了氧化剂、氧化电位及反萃剂对提碘效果的影响，表明有机萃取路线可实现较高比例的碘回收。针对磷酸体系，溶剂萃取法面临的主要问题是磷酸浓度高、有机相损失大以及乳化问题。近年来，有研究者尝试使用新型萃取体系，如离子液体作为萃取介质[18]。离子液体具有蒸气压极低、热稳定性好、可设计性强等优点，在碘萃取方面展现出一定潜力。

利用碘与特定金属离子形成难溶沉淀实现碘分离，是一种直接有效的方法。向含碘溶液中加入$AgNO_3$，使碘以AgI形式沉淀析出[19]。AgI沉淀溶解度极低，即使在低碘浓度下也能实现高效沉淀。但银的成本高昂，且银的回收再生增加了工艺复杂性。Cu^+与I^-生成CuI沉淀（$K_{sp}=1.1\times10^{-12}$），可用于碘的回收[20]。钟国清等[21]提出结合硫酸铜沉淀与硫代硫酸钠还原的工艺，碘回收率超过92%，产品纯度高于99.5%；相比银盐法，铜盐成本较低。

陈清艳[22]采用NaClO氧化法回收含碘废液，通过控制反应时间与电位可使碘回收率达到97%。这类方法对中高浓度含碘废液具有较好的适用性，但在湿法磷酸复杂酸体系中仍存在副盐生成、杂质干扰和工艺步骤较多等局限。

2.2　氧化–空气吹出–SO_2循环吸收工艺

吹出法是从液相中回收碘的经典方法，最早广泛应用于卤水提碘工业。其基本原理是：在酸性条件下，将I^-氧化为I_2，然后利用空气或蒸汽将I_2从液相吹出至气相，再用还原剂（如SO_2、$NaHSO_3$）或碱液吸收[23]。

随着研究的深入，面向低品位、强酸性体系的氧化–空气吹出–SO_2循环吸收路线逐步成为主流。高利伟等[24]针对工厂含碘烟气开展研究，探讨温度、pH及沉淀剂种类对碘富集回收的影响，为后续气相处理工艺奠定了基础。勾飞等[25]在黄磷废水体系中比较了单独过氧化氢氧化、单独吹出及联合法的效果，指出氧化与吹出协同可在兼顾提取率和能耗方面取得更优结果。在此基础上，吴有丽等[15]系统研究了以H_2O_2为氧化剂、空气萃取法回收湿法磷酸中碘的工艺，确定较优操作条件为磷酸温度75 ℃、气液体积比100∶1、萃取塔内停留时间5 min，在该条件下碘吹出率可达90.11%，并完成了50 t/a空气萃取塔及配套鼓风机的装备化设计。

彭宝林等[26]提出并验证了氧化–空气吹出–SO_2循环吸收–净化再氧化流程（见图2）：先将氧化后的碘分子由空气吹出，再导入SO_2循环吸收液中，通过还原作用将I_2转化为I^-并逐步富集；当吸收液中碘离子质量浓度达到30～70 g/L后，经净化和再氧化得到碘产品。该工艺在2×50 t/a工业化装置中

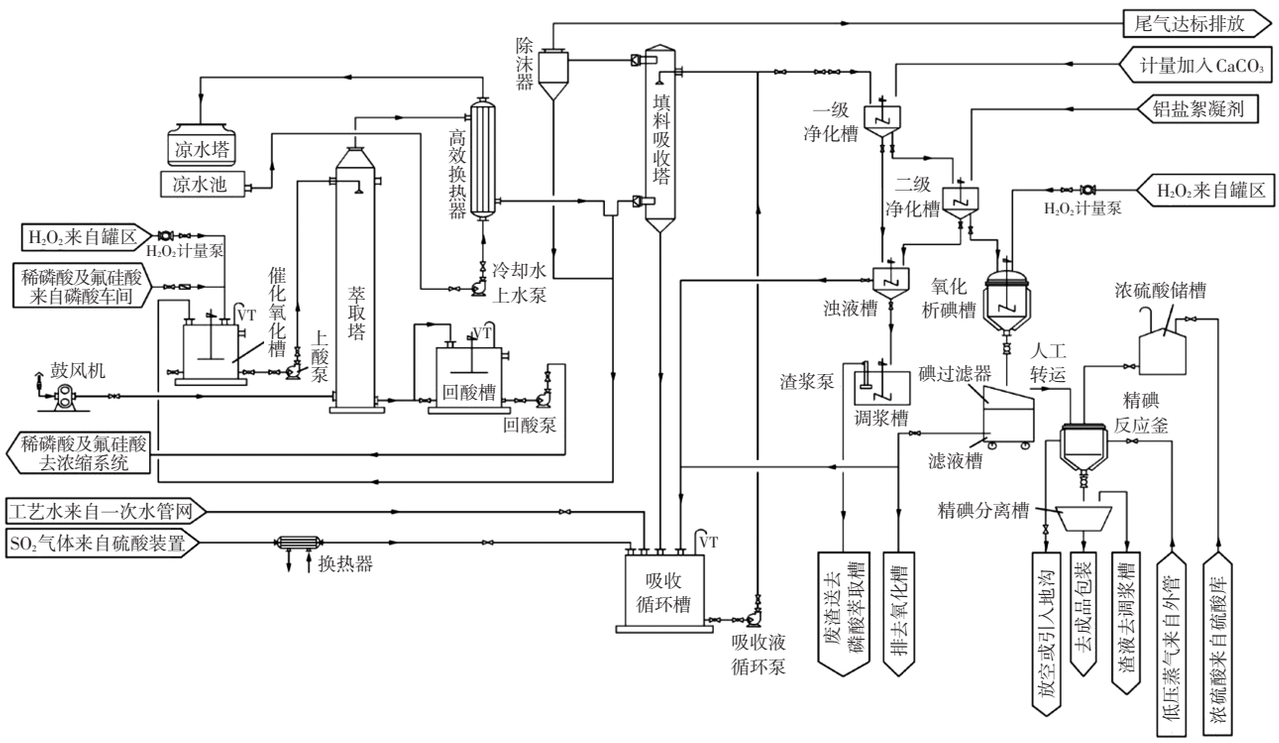


图 2　氧化–空气吹出–SO_2循环吸收工艺流程

Fig. 2　The process flow of oxidation-air blowing–SO_2 circulation absorption

实现了含碘稀磷酸与含碘氟硅酸共用一套回收系统，碘总回收率约为 70%（该总回收率是指在正常生产周期内，进入碘回收系统的总碘量中，最终以粗碘产品形式被回收的占比，不包括已固定在磷石膏和尾气中的少量碘）。相关产业报道也表明，采用H_2O_2氧化结合SO_2循环吸收的路线在多种含碘废水和混酸体系中均表现出较好的适应性[27]。由此可见，氧化–空气吹出–SO_2循环吸收是当前磷矿伴生碘回收最成熟、最具工程化前景的技术。

2.3　吸附与离子交换技术

吸附法利用固体吸附剂对碘的选择性吸附实现碘的分离富集。常见的碘吸附剂包括活性炭、离子交换树脂、金属氧化物及改性材料等[28]。

活性炭对水溶液中I_2和I^-均有较好的吸附性能，但在高酸度磷酸体系中的适用性受限。HOSSEINI 等[29]研究了椰壳活性炭对水溶液中碘离子的吸附行为，发现 Langmuir 等温模型能较好描述吸附过程，最大吸附容量约为 120 mg/g。

强碱性阴离子交换树脂（如 Amberlite IRA–900、Purolite A–500 等）对IO_3^-和I^-有良好的交换吸附性能[30]。MISHRA 等[31]比较了多种商业树脂对IO_3^-的吸附选择性，发现季铵型强碱树脂在竞争离子存在下仍能维持较好的碘选择性。但树脂在高浓度磷酸中的稳定性和再生问题仍需解决。

近年来，银基吸附剂（如 AgX 分子筛、Ag_2O/SiO_2复合材料等）因对碘的超高选择性而受到关注[32]。银与碘形成极难溶的 AgI 沉淀（K_{sp}=8.5×10^{-17}），这一特性被用于设计气相碘吸附剂。MATYÁŠ 等[33]综述了银功能化分子筛在核废料处理中碘–129 捕获的应用，其吸附容量和选择性均优于传统材料。这类材料在磷化工碘回收中的潜在应用值得探索。

此外，Bismuth-based 材料（如 BiOCl、Bi_5O_7I等）也被报道对碘有良好的捕获性能[34]。层状双金属氢氧化物（LDH）因其层间阴离子可交换特性，对IO_3^-也表现出一定的吸附能力[35]。

对于低浓度含碘体系，吸附和离子交换技术在末端富集与深度分离方面具有发展潜力。江秀芹[36]在碘的回收与富集研究中对低浓度碘组分的吸附富集进行了分析，为树脂及类树脂吸附材料的应用提供了理论基础。杨跃华等[37]在综述湿法磷酸中碘回收利用途径时，也将氧化萃取和离子交换法列为氟硅酸等介质中提碘的重要技术方向。与此同时，针对湿法磷酸中痕量碘的高效分离研究，有必要体现分离单元与前端氧化/富集过程耦合的重要性。

2.4　膜分离技术

膜分离技术在碘分离中的应用相对较新。纳滤膜（NF）和反渗透膜（RO）可用于含碘稀溶液的浓缩[38]。电渗析（Electrodialysis，ED）利用离子交换膜在电场驱动下实现碘离子的定向迁移和浓缩[39]。

ZHAO等[40]在还原电位下预先释放碘离子，制备了一种具有碘离子阱（I^--trap）的电化学诱导碘氧铋/多壁碳纳米管/聚乙烯醇（BiOI/MWCNTs/PVA）复合膜电极，用于在电控离子选择渗透（ESIP）过程中选择性地提取碘离子。在ESIP系统中，通过在膜上施加槽电压–脉冲电位耦合电路来切换氧化/还原状态，从而实现了I^-的直接置入和释放。I^--trap BiOI/MWCNTs/PVA复合膜的最大通量为8.32 mg/（m^2·min），并具有优异的电化学稳定性。

膜分离技术在磷酸体系中的直接应用面临严峻挑战：强酸（pH<1）和高固含量对膜材料的耐腐蚀性和抗污染性提出了极高要求。目前，膜分离技术更适合作为碘精制或含碘稀溶液处理的辅助手段，而非直接处理湿法磷酸。

2.5　新型多孔材料与前沿吸附体系

LIU等[41]报道的水稳定多孔Al24 Archimedean solids能够实现对质量分数低至4×10^{-6}的水溶液中微量碘的快速捕获，显示出优异的水稳定性和结构适应性。虽然该类材料主要面向水体系甚至放射性碘化物去除，其在强酸、高磷、高氟复杂介质中的适用性尚未得到充分验证，但其“高选择性、可逆捕获”的思路为磷矿伴生碘回收提供了新的研究方向。近期综述也指出，未来应加强高选择性吸附材料、强化传质反应器以及多元素协同回收体系的研究[42]。

3　磷矿伴生碘回收主要技术路线综合分析

磷矿伴生碘主要回收技术路线综合对比如表1所示。从磷矿伴生碘回收的工程化角度看，不同技术路线在适用介质、回收效率、药剂消耗、设备复杂程度、运行成本及工业成熟度方面存在显著差异。磷化工体系具有强酸、高氟、高盐、多杂质和碘浓度波动大的特点，需要综合考虑原料适应性、传质效率、装备耐蚀性、连续运行稳定性、产品纯化难度以及与现有湿法磷酸生产流程的耦合程度。

目前来看，氧化–空气吹出–SO_2循环吸收路线，是当前磷矿伴生碘回收领域工业化基础最好、流程适应性最强、工程放大经验最丰富的技术路线。其原因主要包括：（1）湿法磷酸和氟硅酸本身为强酸性介质，有利于I^-向I_2转化；（2）I_2具有一定挥发性，可通过气液传质由液相转入气相，实现与高浓度磷酸、氟硅酸主体介质的初步分离；（3）SO_2循环吸收液可将气相I_2还原为I^-并逐步富集，适合处理低浓度、大流量含碘物流；（4）该流程可与

表1　磷矿伴生碘主要回收技术路线综合对比

Table 1　Comprehensive comparison of the main recovery technology routes for iodine associated with phosphate rock

技术类别	核心原理	适用介质	回收率/%	成熟度	成本	能耗、水耗	碳排放	主要优势	主要瓶颈
氧化–空气吹出–SO_2循环吸收法	H_2O_2将I^-氧化为I_2，空气吹出，SO_2还原吸收	稀磷酸+氟硅酸（共用）	70[15-26]	工业化	中等	中（鼓风电耗较高，水耗低）	中（H_2O_2、SO_2为主要排放源）	流程成熟、设备国产化程度高、经济性好、原料适应性强	设备腐蚀严重，需904L等高合金材料
溶剂萃取法	I_2在有机相溶解度高，萃取后反萃	中高浓度含碘酸液	60～85[4]	中试	高	高（萃取–反萃多级操作）	较高（VOC排放）	富集倍数高、产品纯度好	有机相损失大、易乳化、对磷酸体系适应性差
沉淀法（Cu盐/Ag盐）	生成AgI/CuI难溶沉淀	中高浓度含碘废液	>92（CuI法）[21]，>95（AgI法）	中试至小规模工业化	Ag法高；Cu法中等	低	低	选择性高、工艺简单	银盐成本高、铜盐再生复杂、不适合稀酸大流量体系
化学氧化法（NaClO等）	NaClO将I^-氧化为I_2回收	含碘废液	约97[22]	工业应用（废水处理）	中等	低	较高	操作简便、回收率高	引入Cl^-杂质，磷酸体系难直接应用
吸附/离子交换法	强碱树脂或银基吸附剂选择性捕获	低浓度稀溶液	80～95（动态柱）[30-31]	小试至中试	高	中	低	选择性高，适合低浓度深度回收	强酸下树脂稳定性差，再生频繁
膜分离法	选择性膜实现碘离子分离	低浓度水相		实验室	高	低	低	操作连续、能耗低	强酸、高固含量下膜易污染、寿命短
新型多孔材料（MOFs/COFs/Al24）	框架孔道选择性吸附I_2/I^-	水相、气相	>90[41,43-44]	实验室		低	低	容量超高、可逆吸附	强酸条件下稳定性差、材料规模合成成本高

现有酸解、浓缩、尾气洗涤和氟硅酸系统耦合，附加改造量相对可控。

相比之下，溶剂萃取法具有分离选择性高、流程清晰等优点，但在湿法磷酸体系中易受到强酸性、乳化、有机相损失、安全环保风险和萃取剂再生等因素制约，更适合作为高浓度含碘液或碘精制过程的辅助技术。沉淀法反应直接、回收率高，尤其AgI、CuI沉淀具有较低溶解度，但沉淀剂成本、金属离子循环再生、杂质共沉淀和固液分离负担较大，通常适用于较高浓度含碘废液或精制环节。吸附与离子交换法对低浓度碘具有较好的富集潜力，尤其适用于尾气洗涤液、冷凝液、低浓度含碘废水及深度净化场景，但在高浓度磷酸和含氟强酸体系中的材料稳定性、选择性和再生性能仍需进一步验证。膜分离法具有过程清洁、易于模块化等特点，但目前耐强酸、抗污染和长期稳定性不足，不适合作为直接处理湿法磷酸的主体工艺，更适合作为精制、脱盐或低浓度含碘废水处理的辅助技术。

4 相关领域的研究进展与借鉴

4.1 卤水提碘技术的发展

天然卤水提碘是全球碘生产的主要技术路线之一。卤水提碘工艺成熟，主要包括吹出法和离子交换法两大类[23, 45]。其中，Dow Chemical公司早在20世纪即开发了基于强碱性阴离子交换树脂的卤水提碘工艺。这些成熟技术对磷化工碘回收具有重要借鉴意义。

4.2 核废料处理中碘的捕获技术

放射性碘（^{129}I和^{131}I）是核裂变的重要产物，其安全捕获与固定化是核废料处理中的关键问题。RILEY等[46]分别综述了核燃料后处理中气态碘的捕获材料与技术，包括银基吸附剂、气溶胶过滤器和湿法洗涤等。这些技术的发展为磷化工尾气碘回收提供了丰富的材料和工艺选择。

HUVE等[47]研究了多孔有机聚合物（POPs）对碘的吸附性能，展示了此类新材料在碘捕获方面的独特优势。金属有机框架材料（MOFs）也被报道对碘具有极高的吸附容量[46–47]。

4.3 含碘废水处理技术

含碘废水的处理与资源化回收也是一个活跃的研究方向。医院放射科含碘造影剂废水、碘化工企业含碘废水等的碘回收技术研究，为磷化工含碘废液回收处理提供了参考[48]。

5 工程化应用案例与经济性分析

瓮福（集团）有限责任公司于2010年建成的2 × 50 t/a碘回收装置，标志着我国磷矿伴生碘回收技术从实验室走向工业化。该装置采用稀磷酸与氟硅酸合并入料的方式，最大化利用了2个含碘物料，单位回收成本控制在15万元/t左右，年利润超过1 000万元，成为磷化工副产资源高值化利用的典范[15, 26]。其核心技术经验主要体现在3个方面：（1）904L不锈钢主反应器有效解决了强酸氧化环境下的腐蚀问题；（2）SO_2循环吸收实现了从10^{-6}级到10^{-3}级（2 000 ~ 3 000倍）的高倍富集；（3）与现有磷酸生产流程深度耦合，实现了“零干扰”运行。

云天化集团有限责任公司依托其大规模磷复肥生产基础，重点探索氟硅酸副产物中碘的协同回收路径。氟硅酸传统上主要用于生产氟化盐，加入碘回收环节后，实现了“氟–碘”双产品协同，将磷矿中70%的碘进行回收利用，其价值达到3亿元，且能有效满足国内碘市场需求[37]。

磷矿伴生碘回收能否真正实现工业推广，关键在于装备耐蚀性、运行成本和产品附加值3个方面。904L不锈钢抗腐蚀性能最好，但成本较高，仅适合关键设备；聚丙烯（PP）、聚烯烃（PO）等塑料虽然耐压性有限，但抗腐蚀性较好、成本较低，可用于非关键部位设备，这为工业化装置的材料优化提供了依据[49]。此外，宋锡高[50]从回收碘的精制加工角度分析了该技术的应用价值，说明产品纯化和深加工是提升伴生碘经济性的关键环节之一。因此，工程化评价不应仅看单一回收率，而应综合考虑原料品位、药剂消耗、设备寿命、产品纯度和市场需求等因素。

6 结论与展望

总体来看，磷矿伴生碘回收已形成由“赋存研究—过程迁移分析—氧化吹出—循环吸收—产品制备”构成的较完整技术链。现有研究表明，湿法磷酸、氟硅酸和尾气是主要回收对象，其中以H_2O_2氧化、空气吹出和SO_2循环吸收为核心的气相路线最具工业化前景。与此同时，有机萃取、吸附与离子交换等技术为低浓度含碘体系深度分离提供了补充路径。

但从产业化角度看，当前仍存在3个突出瓶颈：（1）低品位资源回收的经济性仍受原料波动和装置成本制约；（2）强酸、高氟、多杂质环境下设备腐蚀严重，材料与装备稳定性仍需提升；（3）杂质去除与高纯度产品制备环节仍有进一步优化空间。

未来研究应重点围绕以下方向展开：（1）深化碘在磷矿石—酸解—气液多相体系中的赋存与迁移机制研究；（2）开发高效低毒氧化剂、高选择性吸附材料和强化传质反应器；（3）推进耐腐蚀装备材料国产化与标准化；（4）推动磷-碘-氟多元素协同回收与绿色联产，构建全流程、低成本、高附加值的资源综合利用体系；（5）探索氧化-吹出-吸附联合工艺、萃取-反萃取-精制组合流程等集成化技术路线。将碘回收工艺与现有磷酸生产流程深度耦合，利用现有设备和物流尽可能降低附加投资和运行成本，同时探索碘与氟、稀土等多元素协同回收方案。

［参考文献］

［1］ 戴光绪.碘的产需状况及磷矿加工中碘的回收与利用[J].贵州化工,1991(2):17-26.

［2］ 何灏,聂登攀,李志远,等.碘资源回收及综合利用前景展望[J].贵州化工,2009,34(6):14-16.
HE H, NIE D P, LI Z Y, et al. Iodine resource recovery and prospect about the utilization [J].Guizhou Chemical Industry, 2009,34(6):14-16.

［3］ 雷学联.磷矿中碘的赋存状态及回收方法初探[J].磷肥与复肥,2013,28(3):58-60.
LEI X L. Primary study on occurrence state and recovery methods of iodine in phosphate rock[J].Phosphate & Compound Fertilizer, 2013,28(3):58-60.

［4］ 瞿德泸,王先菊,周芝骏,等.瓮福磷矿湿法提碘研究[J].贵州工学院学报,1985(2):1-15.
QU D L, WANG X J, ZHOU Z J, et al. A study on the recovery of iodine from Weng-fu phosphate rock by the wet processing method [J]. Journal of Guizhou Institute of Technology, 1985 (2): 1-15.

［5］ 叶志海,游贤贵,肖丹.磷酸生产过程中碘的检测与回收初探[J].四川化工,2006(3):4-6.

［6］ 宋小军, 曾道国, 杨胜波, 等. 贵州英坪磷矿伴生元素碘赋存特征及富集规律[J]. 矿产与地质, 2019,33(5): 800-807.
SONG X J, ZENG D G, YANG S B, et al. Occurrence characteristies and enrichment regularity of associated iodine element of Yingping phosphate deposit, Guizhou Province [J]. Mineral Resources and Geology,2019,33(5): 800-807.

［7］ 宋锡高, 宋子瞻. 磷矿伴生碘的回收及其精制加工[J]. 化学工业与工程技术, 2014,35(4): 38-42.
SONG X G,SONG Z Z. Recovery and processing of accompanying iodine from phosphate rock [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering,2014,35(4): 38-42.

［8］ HUGHES J M, RAKOVAN J F. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and apatite supergroup minerals[J]. Elements, 2015, 11(3): 165-170.

［9］ KODAMA S, TAKAHASHI Y, OKUMURA K,et al. Speciation of iodine in solid environmental samples by iodine K-edge XANES: Application to soils and ferromanganese oxides[J]. Science of the Total Environment, 2006, 363(1-3): 275-284.

［10］ SCHLEGEL M L, REILLER P, MERCIER-BION F, et al. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances:Insight from X-ray absorption spectroscopy [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70 (22): 5536-5551.

［11］ SHIMAMOTO Y S, TAKAHASHI Y, TERADA Y. Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2086-2092.

［12］ TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.

［13］ SAIZ-LOPEZ A, PLANE J M C, BAKER A R, et al. Atmospheric chemistry of iodine[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(3): 1773-1804.

［14］ GILMOUR R. Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013.

［15］ 吴有丽,项双龙,王成,等.湿法磷酸中碘分子空气萃取工艺研究及装备化[J].硫磷设计与粉体工程, 2018(1):28-30.
WU Y L, XIANG S L, WANG C, et al.Study on Process and Equipment of Air Extraction of Iodine Molecules in Wet-process Phosphoric Acid[J].S P & BMH Related Engineering, 2018(1): 28-30.

［16］ 何思琪. 湿法磷酸中碘的高效分离提取[D]. 贵阳：贵州大学, 2020.

［17］ HE S Q, CHEN Q L, AO X Q, et al. A method for the removal of trace iodine from wet-process phosphoric acid [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105208.

［18］ BILLARD I, OUADI A, GAILLARD C. Liquid-liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: From discovery to understanding [J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400(6): 1555-1566.

［19］ MORAN J E, OKTAY S D, SANTSCHI P H. Sources of iodine and iodine 129 in rivers[J]. Water Resources Research, 2002, 38(8): 1149-1159.

［20］ COTTON F A, WILKINSON G, MUTILCO C A, et al. Advanced Inorganic Chemistry [M]. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

［21］ 钟国清,曾仁权.含碘废液回收碘的研究[J].广西化工,1995,24(1):37-39.

［22］ 陈清艳. 含碘废液的回收利用[J]. 江西化工, 2003(2):79-81.
CHEN Q Y. The Reclamation and Utilization of Iodic Quantity in the Waste Liquid Containing Iodine [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2003(2):79-81.

［23］ KÜPPER F C, FEITERS M C, OLOFSSON B, et al. Commemorating two centuries of iodine research: An interdisciplinary overview of current research [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(49): 11598-11620.

［24］ 高利伟, 史联军, 郑江华. 回收碘的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2005, 34(4): 13-16.
GAO L W, SHI L J, ZHENG J H. Research on Iodine Recovery [J]. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition), 2005, 34(4): 13-16.

［25］ 勾飞, 周骏宏.黄磷废水中碘的测定与提取[J].化工技术与开发,2015,44(3):51-53.

GOU F, ZHOU J H. Extraction of Iodine from Yellow Phosphorus Wastewater [J].Technology & Development of Chemical Industry, 2015,44(3):51-53.

[26] 彭宝林, 吴有丽, 项双龙. 磷矿伴生超低品位碘资源回收工业化技术研究[J]. 现代化工, 2017, 37(8):162-165,167.
PENG B L, WU Y L, XIANG S L. Industrial technology to recover ultra-low grade iodine resourceassociated in phosphate rock[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(8):162-165,167.

[27] 佚名. 磷矿伴生碘资源回收新技术[N]. 中国矿业报, 2020-11-20(002).

[28] YEAGER C M, AMACHI S, GRANDBOIS R, et al. Microbial transformation of iodine: From radioisotopes to iodine deficiency [J]. Advances in Applied Microbiology, 2017, 101: 83-136.

[29] HOSSEINI S M, ATAIE-ASHTIANI B, KHOLGHI M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column[J]. Desalination, 2011, 276(1-3): 214-221.

[30] GALLARD H, ALLARD S, NICOLAU R, et al. Formation of iodinated organic compounds by oxidation of iodide-containing waters with manganese dioxide [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(18): 7003-7009.

[31] MISHRA S P, SINGH S N, TIWARY D. Radiotracer technique in adsorption study—VII. Adsorption of iodide ions on chromium (IV) oxide powder [J]. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes, 1991, 42(12): 1177-1183.

[32] CHAPMAN K W, CHUPAS P J, NENOFF T M. Radioactive iodine capture in silver-containing mordenites through nanoscale silver iodide formation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(26): 8897-8899.

[33] MATYÁŠ J, FRYXELL G E, BUSCHE B J, et al. Functionalized silica aerogels: advanced materials to capture and immobilize radioactive iodine [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2011, 32(9): 23-32.

[34] AUPOIX A, PÉGOT B, VO-THANH G. Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation [J]. Tetrahedron, 2010, 66(6): 1352-1356.

[35] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Iodide removal using LDH technology[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 300-309.

[36] 江秀芹. 碘的回收与富集[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.

[37] 杨跃华, 罗如意.湿法磷酸中碘的回收利用[J].无机盐工业, 2013,45(1):8-9.
YANG Y H, LUO R Y. Recycling of iodine from wet-process phosphoric acid[J].Inorganic Chemicals Industry, 2013,45(1): 8-9.

[38] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356(1): 226-254.

[39] STRATHMANN H.Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications[J]. Desalination, 2010, 264(3): 268-288.

[40] ZHAO J J, LIU Z, JI Z Y, et al. Selective transmembrane transport of iodide based on electrochemically induced iodide-trap BiOI/MWCNTs/PVA composite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 705: 122866.

[41] LIU Y J, SUN Y F, SHEN S H, et al. Water-stable porous Al24 Archimedean solids for removal of trace iodine [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6632.

[42] 赵盈, 吴京兴, 黄鸿. 磷矿伴生氟、硅、碘资源回收技术研究进展[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2026, 41(1):74-79.
ZHAO Y, WU J X, HUANG H.Research progress of recovery technology of associated fluorine, silicon and iodine from phosphate rock [J].Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2026, 41(1):74-79.

[43] WANG P, XU Q, LI Z P, et al. Exceptional iodine capture in 2D covalent organic frameworks[J]. Advanced Materials, 2018, 30(29): 1801991.

[44] SAVA D F, RODRIGUEZ M A, CHAPMAN K W, et al. Capture of volatile iodine, a gaseous fission product, by zeolitic imidazolate framework-8 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(32): 12398-12401.

[45] MURAMATSU Y, WEDEPOHL K H. The distribution of iodine in the earth's crust [J]. Chemical Geology, 1998, 147(3-4): 201-216.

[46] RILEY B J, VIENNA J D, STRACHAN D M, et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 307-326.

[47] HUVE J, RYZHIKOV A, NOUALI H, et al. Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: A review[J]. RSC Advances, 2018, 8(51): 29248-29273.

[48] LEFÈVRE G, WALCARIUS A, EHRHARDT J J, et al. Sorption of iodide on cuprite (Cu_2O) [J]. Langmuir, 2000, 16(10): 4519-4527.

[49] 罗贤松. 磷矿伴生碘资源回收工业化生产设备材料选择[J]. 磷肥与复肥, 2011,26(2):62-63.
LUO X S. Choice of material in industry production of iodinerecycling equipment from phosphate rock[J].Phosphate & Compound Fertilizer, 2011, 26(2):62-63.

[50] 宋锡高. 基于磷矿回收碘精制的新技术及其应用[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10):11-15.
SONG X G. New technology of refining iodine under recycle of phosphorite and application thereof [J].Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(10):11-15.