

# 卤水提溴技术的发展与研究现状

张琳娜, 刘有智, 焦纬洲, 申红艳

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘要:** 综述了目前国内外主要卤水提溴技术的发展与研究现状, 其中包括传统的水蒸汽蒸馏法和空气吹出法两大主流工艺以及树脂吸附法、气态膜法、乳状液膜法等新型提溴工艺。在分析工艺原理的基础上, 对各工艺特点进行了比较。

**关键词:** 卤水; 溴素; 提溴

中图分类号: TQ124.51

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)01-0068-05

溴素作为一种重要的基础性化工原料, 在医药、农药、阻燃剂、灭火剂、制冷剂、感光材料、精细化工、油田开采等领域广泛应用。溴素工业生产始于 19 世纪中叶, 随着溴素及溴系列产品重要性的提高, 人们在提溴工艺方面已进行了大量的研究工作, 使得制溴业生产技术也不断完善。本文将分别对水蒸汽蒸馏法、空气吹出法、树脂吸附法、气态膜法、乳状液膜法、溶剂萃取法、沉淀法等制溴工艺技术进行分析和评述。

## 1 卤水提溴的方法及研究进展

### 1.1 水蒸汽蒸馏法

水蒸汽蒸馏法是最早用于工业的提溴技术, 其主要工艺原理是将酸化卤水预热后通入填料塔被逆流而来的氯气氧化, 料液中溴离子被氧化为游离溴, 利用溴与水的挥发度不同, 在一定压力和温度的水蒸汽作用下将游离溴由液相带出, 送至冷凝器, 溴蒸汽冷凝为溴素。该工艺路线简单、操作容易、原材料消耗少, 适合大规模生产<sup>[1]</sup>和节能型溴的系列产品的联产。

从工艺过程来看, 一方面, 该法在提溴过程

中蒸汽消耗量是较大的, 提取吨产品溴的蒸汽消耗量随卤水溴含量的升高而降低, 成本亦相应降低<sup>[2]</sup>。考虑到制溴的经济性, 该法较适于制盐后苦卤、井卤和油气田卤水等含溴较高的卤水为原料的提溴, 一般要求卤水溴含量不低于 5~24 g/L。另一方面, 水蒸汽蒸馏过程中, 液体受到的温度相对较高, 伴随较多的副反应, 如游离溴的水解、游离溴与过量的氯气生成氯化溴或多氯化溴(挥发性次于溴), 影响其氧化率和吹出率。

我国在 20 世纪 50 年代以来<sup>[3]</sup>至 1988 年期间, 主要利用该法进行苦卤提溴, 但由于较高浓度卤水资源有限, 年产量仅数千吨。

随着科技进步与市场对溴素需求量的增加, 人们从降低水蒸汽消耗和适用较低溴含量卤水两个方面进行了大量的研究工作。其中, 美国雅宝公司研发的连续双段真空提溴工艺就是这方面的代表。该技术于 1988~1989 年间分别获得了美国专利和欧洲专利<sup>[4]</sup>。目前雅宝公司在阿肯色州(自 1965 年起成为美国溴素生产基地)的 3 座溴厂中均采用这项技术。

该技术的先进性在于其真空工艺系统, 反应塔压力维持在 41~83 kPa, 酸化卤水预热至 67℃时送入此塔, 无需加热即可达到该压力下

收稿日期: 2008-10-16

作者简介: 张琳娜(1984-), 女, 工学硕士, 主要从事超重力旋转填料床应用研究。E-mail: zhanglinna-1984@163.com  
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

溴的沸点, 蒸汽消耗量降低 60% ~ 75%。游离溴被汽提出卤水时塔内温度约 82 ~ 99 °C, 温度相对较低, 不仅减缓副反应的发生, 而且减少 12% 以上氯气的用量。该技术中卤水溴含量从 5 ~ 24 g/L 降低至 2 ~ 6 g/L, 适于低溴含量卤水<sup>[5]</sup>, 拓宽了原料卤水的选择范围。

## 1.2 空气吹出法

针对低溴含量卤水或更低溴含量的浅层地下卤水资源情况, 人们早期进行了大量的研究工作。空气吹出法就是一个典型的例子。早在 1815 ~ 1826 年, 法国的巴拉德和德国的凯尔勒维格先后提出空气吹出法。1907 年德国的库比尔斯基对该方法进行重大改进, 现为最成熟、最普遍采用的提溴工艺, 可从低浓度含溴卤水 (2 ~ 4 g/L) 或海盐生产过程中的卤水中提溴。其基本原理是溴离子被氯气氧化为游离溴后, 根据溴的气、液相浓度之间的气液平衡关系被空气从卤水中吹出, 再以吸收剂吸收, 吸收后再通入氯气氧化或加酸酸化使溴游离出来, 最后在水蒸汽的汽提作用下脱离液相经过冷凝得到溴素。国际上广泛采用的吸收剂有纯碱或烧碱溶液, 二氧化硫、铁屑及低温溴盐溶液, 按其不同可将空气吹出法分为碱液吸收法和酸液吸收法。

国内于 20 世纪 70 年代初利用此法对地下卤水进行提溴获得成功<sup>[3]</sup>, 20 世纪 80 年代后的新建溴素厂基本均采用空气吹出法<sup>[6]</sup>。

### 1.2.1 空气吹出酸液吸收法

目前, 我国 90% 以上溴素生产采用空气吹出酸液吸收法。该法设备台数少, 与空气吹出碱液吸收法相比, 吸收液含溴量高 30% ~ 40%, 蒸汽消耗量低 (约 30% 左右), 耗电量低 (低 35% ~ 40%), 节省化碱、化酸工艺, 氯气和二氧化硫消耗少<sup>[3]</sup>。

酸法制溴工艺的生产过程为低溴含量的卤水加酸酸化 (pH 值约 3 ~ 3.5) 后在管式静态混合器中被  $\text{Cl}_2$  氧化,  $\text{Br}^-$  被氧化成  $\text{Br}_2$ ; 氧化液中  $\text{Br}_2$  在解吸塔中被大量空气吹出, 于吸收塔中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸雾吸收,  $\text{Br}_2$  被还原为  $\text{HBr}$ , 富含  $\text{HBr}$  的吸收液被填料塔中部通入的  $\text{Cl}_2$  氧化, 游离出溴, 最终在塔下部水蒸汽的汽提作用下

提浓、冷凝得到粗溴。

### 1.2.2 空气吹出碱液吸收法

1931 年, 美国 Dow 化学公司采用空气吹出——碱吸收法从海水中提溴的中间实验成功<sup>[4]</sup>, 1934 年首先将其工业化, 上世纪 90 年代初全球用此法生产的溴素占 90%<sup>[7]</sup>。其技术特点是耗电量、酸碱消耗量大, 适用于电量充足, 有大量废酸、废碱的地方。

碱法制溴工艺的生产过程类似于酸法制溴, 只是吸收与蒸馏环节不同, 吸收液换用碱液, 与游离溴发生歧化反应生成溴化物和溴酸盐; 蒸馏时换加硫酸。

酸法制溴工艺中溴的吹出率在 75% ~ 85%, 吹溴废液中仍然含有  $(40 \sim 80) \times 10^{-6}$  的游离溴和溴离子, 为防止珍贵的溴资源流失或进入下一步晒盐系统, 专利 CN2006100450610.5<sup>[8]</sup> 介绍了一种利用卤水提溴的废水二次提溴的方法。该法建立在酸法制溴的基础上将吹溴废液中 55% ~ 70% 的溴提取出来, 使溴素的总得率达到 90%。该法工艺过程同酸法制溴, 只是将酸化 pH 值和配氯率分别调低至 2.5 ~ 3 和 100% ~ 108%。该法虽然将一次性提溴后卤水中剩余的溴回收, 降低了配氯率, 防止资源浪费, 但其工艺是针对一次性提溴后的废液中溴含量较低这一情况, 通过减小酸化 pH 值来降低氯气的使用量。较低的 pH 值对设备的耐腐蚀性提出了更高的要求, 而且该方法仍以额外消耗氯气来置换卤水中剩余的溴, 并非一种从根本上提高溴的取得率、降低氯气实际使用量与动力消耗的方法。

尽管空气吹出法对含溴原料的适应性较强, 易于自动化控制, 适于大规模生产, 但该法对卤温的适用范围较窄 (最好在 15 ~ 20 °C), 所需设备庞大, 溴收率低, 产品精度低且能耗高, 需集中建厂, 不利于较分散的含溴卤水资源的利用<sup>[2, 6]</sup>。

## 1.3 树脂吸附法

为满足工业需要、降低对原料卤水浓度的要求、减少能源及原材料消耗、缩小设备体积, 人们展开了将离子交换树脂作为载体对卤水进行提溴的研究工作。该法始于 20 世纪 60 年代

初期, 20 世纪 80 年代工业化应用, 主要应用于海水提溴。传统的树脂吸附法整个工艺过程包括原料液的酸化、氧化、树脂吸附、淋洗再生及水蒸汽蒸馏等。具体工艺是: 首先, 将卤水中的溴离子氯化氧化, 使溴游离, 用氯型季胺阴离子交换树脂吸附; 吸附溴后的载溴树脂用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将溴分子还原成溴离子, 再用  $\text{HC}$  洗脱使树脂再生; 洗脱液通氯气氧化, 以水蒸汽蒸馏得到成品<sup>[9-10]</sup>。此工艺流程长而复杂, 为简化工艺程序, 可直接将水蒸汽通入载溴树脂, 热解分离富集到树脂上的溴。当蒸汽温度不足  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时, 溴分离不完全; 蒸汽温度过高, 虽然解吸速度和解吸率都较理想, 但树脂寿命降低<sup>[3]</sup>。

针对淋洗再生环节如何提高  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的还原率使溴分子最大程度脱离树脂, 专利 CN88204931.3<sup>[11]</sup>介绍了一种用离子交换柱提取卤水中溴的方法。离子交换柱由柱体、树脂、多孔板、液体分布器、填料等部分组成, 该方法取消了  $\text{SO}_2$  气体在柱外溶于水制成  $\text{H}_2\text{SO}_3$  后再参加反应的工艺, 而是设计了  $\text{SO}_2$  气体分布器,  $\text{SO}_2$  直接以气体形式进柱参加反应。使得液体及气体分布均匀, 气液接触、液体和树脂接触良好, 对于含溴  $0.5\text{ g/L}$  的卤水, 吸附率可达  $98\%$  以上, 洗脱率可达  $95\%$  左右, 但该法建立在树脂吸附法的基础上, 对树脂要求较高。

树脂吸附法具有原料卤水的溴浓度适用范围广、对卤温不敏感 ( $0\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ )、不受季节影响、电耗低、设备紧凑、易操作、投资小的优点, 但对树脂的抗物理的破裂、化学的降解及溶解作用要求较高, 且该法蒸汽消耗量大, 在酸性介质中间歇操作 (即再生操作) 洗脱时树脂易碎<sup>[7]</sup>, 所以树脂吸附法较难大规模工业化应用。

#### 1.4 气态膜法

为简化工艺, 最大程度地提高溴的收率、降低能耗, 进一步发展对低溴含量卤水或海水提溴的工艺研究, 人们于 20 世纪 80 年代开始将气态膜分离技术应用于卤水提溴的工艺中。气态膜分离技术对于回收水溶液中的微量挥发性物质和工业废水的净化很有意义。它具有的优点是吸收剂用量少而效率高, 对被处理的水溶

液不造成二次污染; 挥发性物质能得到最大程度地回收; 能耗低 (比空气吹出法节电约  $50\%$ ); 设备简单, 操作方便。利用该法进行提溴的基本原理是原料液通过膜孔时, 溴在膜孔与溶液界面挥发成气态, 气态溴在膜两侧溴分子浓度梯度为推动力的作用下扩散到膜的另一侧, 达到与溶液分离的目的, 分离后的气态溴以吸收剂吸收<sup>[12-13]</sup>。它主要用于分离并浓缩海水中的溴或含微量溴的水溶液。其技术特点是卤水溴含量与温度分别是影响通量与收率、传质系数的主要因素。它们之间成正比关系。

1983 年, 小坂勇次郎等人尝试以聚乙烯管式膜进行海水提溴后<sup>[14]</sup>, 世界上许多学者均在探索如何利用膜这一高新技术从海水中提溴, 其中经历了聚丙烯平板膜<sup>[15]</sup>、聚丙烯中空纤维膜<sup>[16]</sup>、聚四氟乙烯平板膜<sup>[17]</sup>和目前最新研究的聚偏氟乙烯中空纤维膜<sup>[15]</sup>海水提溴。通过讨论各类膜对溴的分离性能及膜的使用寿命, 发现以聚偏氟乙烯为膜材料的中空纤维膜对低浓度卤水提溴效果较理想, 它兼具聚偏氟乙烯极好的耐气候、抗辐射、抗化学腐蚀的稳定性和中空纤维膜装填密度很高、比表面积大且重现性好、放大容易等<sup>[15]</sup>二者的优点。但此法压力损失大<sup>[3]</sup>, 对原料液的预处理要求较高, 需经过酸化防垢、氯化杀生、过滤去浊三项复合预处理来降低海水盐度、微生物及悬浮物微粒等带来的膜污染问题。另外, 偏高的卤温虽有利于溴的传质系数、收率和通量的提高, 但同时也加速了溴的水解。目前该法尚处于中试阶段。

#### 1.5 乳状液膜法

液膜分离技术 (第二代分离净化技术) 首创于 20 世纪 60 年代中期<sup>[18-19]</sup>, 具有高效、快速、选择性高并节能等特点, 特别适于溶液中特定离子或有机物的分离<sup>[13]</sup>。该技术通过两液相间形成的界面——液相膜, 将两种组成不同但又相互混溶的液体隔开, 经选择性渗透使物质分离提纯。其中, 乳状液膜法的高效性可使特定离子从低含量的稀溶液中通过液膜传输在内液相中得到浓缩。它为稀溶液中低含量特定离子的富集提供了一种很有效的手段<sup>[13]</sup>, 该法具有传质表面积大、传质速率高、选择性好等特

点。利用该法进行提溴的主要原理是卤水中的游离溴溶于膜液, 透过膜后与内相液中的吸收剂发生不可逆的化学反应, 生成难以逆向扩散 (或不溶于膜) 的产物——溴离子, 达到溴的提取分离<sup>[20]</sup>。技术特点是较树脂吸附法而言, 该法集萃取、洗涤和再生一步完成, 具有操作简便、节约能源、排出少、选择性高等优点<sup>[20]</sup>。但该工艺也存在其不足之处, 主要在于表面活性剂和流动载体的种类、浓度和用量直接关系到提溴成本; 其次, 在分离过程中需制乳、提取、破乳等多道工序, 工艺过程复杂, 操作技能要求较高<sup>[18]</sup>, 而乳水比和表面活性剂用量的选择、制乳时间、混合时间、油内比、内相液的浓度等任何一项因素控制不好都会影响提取效果<sup>[13 21]</sup>, 目前尚处于实验研究阶段。

## 1.6 其它方法

### 1.6.1 溶剂萃取法

该法差不多与树脂吸附法同时出现, 适用范围为海水及类似海水的溴含量较低的物料。一般地, 该法适于与制取溴系列有机衍生物的有机化工产业进行联产 (如以色列的死海工程公司)。其基本原理是根据溴在有机溶剂中的溶解度比在水中的大, 将氧化后卤水与有机溶剂混合, 溴素进入有机溶剂与水分离而得到富集<sup>[3]</sup>。该法具有设备小、投资少、操作简单灵活的优点, 但至今仍未应用于工业。原因是, 一方面, 较难找到一种性能优良、毒性较小、来源广泛、价格又便宜的萃取剂; 另一方面, 该法对低浓度卤水萃取率低, 萃取剂随卤水带失严重, 对高浓度卤水溶液中其它盐类的干扰大。

### 1.6.2 沉淀法

该法将卤水中溴离子氧化为溴分子后加芳香族有机化合物, 如苯胺、苯酚等, 与溴化合生成难溶于水的三溴苯胺和三溴苯酚沉淀, 将沉淀过滤与卤水分离。将沉淀再做分解, 制出溴和溴化物。该法回收苯胺、苯酚的办法复杂, 成本高, 不适于大规模工业生产。

## 2 结 语

上述的卤水提溴各种工艺技术中, 水蒸汽

蒸馏法和空气吹出法比较成熟, 在国内外得到普遍使用。水蒸汽蒸馏法工艺流程简单, 但只适于高浓度的卤水提溴, 卤水资源受到极大限制, 能耗高也是该法存在的问题。空气吹出法能适合低浓度卤水工艺, 能耗还是偏高, 在气候寒冷地区温度较低时 ( $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 不能正常运行。我国溴素资源紧缺, 应该依据我国各地域的卤水资源状况和溴含量的高低, 以最大限度地提高溴素的提取率为依据, 选择适宜的提溴方法, 优化工艺。新工艺和新方法的研究应该致力于提高溴的提取率和进一步降低能耗方面, 溴素的生产技术进步有较大的空间, 随着化工及相关科技的进步, 将会加速这个技术的发展。

## 参考文献:

- [1] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评 [J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 63
- [2] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评 (续完) [J]. 盐湖研究, 2004, 12(1): 69-71
- [3] 詹进先. 试论威远气田水提溴技术 [J]. 石油与天然气化工, 1996, 25(4): 239-241
- [4] 郭如新. 美国溴产品近况和前景 [J]. 盐湖研究, 2006, 34(1): 66-68
- [5] Leshner K Ç, Henry H W. Continuous two-stage vacuum process for recovering bromine. U S Patent, 4 719 096 [P]. 1988
- [6] 张力军, 王薇, 王修林. 溴素生产技术及溴系列产品的开发 [J]. 海洋科学, 1998, (5): 20-22
- [7] 董景岗, 李奎武. 我国制溴业基本状况 [J]. 海湖盐与化工, 1997, 26(5): 21-25
- [8] 付忠东, 李学德, 张盼贵, 等. 一种利用卤水提溴的废水二次提溴的方法: 中国, 200610045061.5 [P]. 2006
- [9] 朱昌洛, 寇建军. 树脂吸附法由卤水中提溴 [J]. 矿产综合利用, 2003, 10(5): 14
- [10] 杨继林. 空气吹溴工艺研究 [D]. 天津: 天津大学, 2002, 10
- [11] 侯承琛, 孙维缜. 卤水提溴用离子交换柱: 中国, 88204931.3 [P]. 1989
- [12] 王国强, 张淑芬, 王俐聪, 等. 气态膜法海水提溴影响因素的研究 [J]. 海洋技术, 2004, 23(1): 77-80
- [13] 王红. 利用液膜法提取卤水中的溴 [D]. 唐山: 河北理工学院, 2006, 1-11
- [14] Kosaka Y, Fujita T, Nanun N. Recovery of bromine. JP, 58-041703 [P]. 1983
- [15] 王国强, 张淑芬, 王俐聪, 等. 聚偏氟乙烯中空纤维气态膜法海水提溴研究 [J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(2):

- [ 16] 仇琦, 姚占力, 王国强, 等. 中空纤维膜法海水提溴 [ J]. 水处理技术, 1986, 10(5): 263
- [ 17] 王国强, 张淑芬, 刘风林. BSF-II 型平面气态膜法海水提溴工艺及膜寿命考察 [ J]. 水处理技术, 1988, 14(6): 339-340
- [ 18] 孙志娟, 张心亚, 黄洪, 等. 乳状液膜分离技术的发展与应用 [ J]. 现代化工, 2006, 26(9): 63-66
- [ 19] 万印华, 王向德, 张秀娟. 乳状液膜用表面活性剂研究进展 [ J]. 化工进展, 1998, 17(5): 12
- [ 20] 王红, 王巍杰, 李红霞. 乳状液膜法提取溴 [ J]. 河北理工学院学报, 2005, 27(3): 110
- [ 21] 张晓良, 孔望清, 杨祥. 表面活性剂在化学分离中的应用 [ J]. 河北化工, 2005, 28(4): 21.

## Development and Research Status of Bromine Extracting Technology from the Brine

ZHANG Linna, LIU Youzhi, JIAO Weizhou, SHEN Hongyan

(Research center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and  
Technology, North University of China, Taiyuan, 030051, China)

**Abstract** Technology development and research status of extracting bromine from brine are summarized in the paper, including not only traditional steam distillation and air blowing process, but also new resin adsorption, gas membrane and emulsion liquid membrane technology. Having analyzed the technology principle, the authors comparatively study the characteristics of those technologies.

**Key words** Brine; Bromine; Extraction of Bromine