

溴素生产技术及溴系列产品的开发

INTRODUCTION TO TECHNIQUE OF MANUFACTURING BROMINE AND PROSPECTING DEVELOPMENT TREND IN BROMINATED PRODUCTS

张力军 王 薇 王修林

(青岛海洋大学 266003)

溴素是重要的化工原料之一,是海洋化学工业的主要分支,由它衍生的种类繁多的无机溴化物、溴酸盐和含溴有机化合物在国民经济和科技发展中有着特殊的价值,随着我国主导工业的发展,正在渗透到各个行业和领域之中。

1 主要的溴素生产技术路线

溴素的工业生产始于19世纪中叶,随着溴系列产品越来越重要的贡献,国内外制溴业生产技术的研制开发也在不断地完善和发展之中。

1.1 成熟的水蒸汽蒸馏法及空气吹出法

我国溴素生产目前全部采用水蒸汽蒸馏法和空气吹出法。其原理均为用氯气作氧化剂将溴离子氧化为游离溴后再用水蒸汽蒸馏和空气吹出方式进行提制。1980年以前我国的溴素生产一般采用水蒸汽蒸馏法,其特点是工艺成熟、过程简单、效率高、成本低,但要求以溴含量3 g/L以上卤水为原料。目前我国用水蒸汽蒸馏法制溴的盐化工厂其原料均为生产氯化钾过程中析出光卤石后的母液,而沿海地区制盐后的苦卤中含溴量一般在2.5~3 g/L,由于含溴量低的卤水要消耗大量的蒸汽使生产成本提高,因此该法的使用受到限制。为了充分利用含溴量较低的资源(如海水、低度地下卤水),扩大溴产量,目前一般采用空气吹出法。我国80年代后新上的溴素厂均采用空气吹出法。据报道水蒸汽蒸馏法占我国溴素生产的10%,其余90%为空气吹出法。1995年底空气吹出法装置已达50多套,总能力26 000 t,产量达24 000 t。空气吹出法的原料一般采用晒盐过程中的浓缩海水和地下卤水。空气吹出法的吸收剂很多,国际上广泛应用的有纯碱或烧碱溶液,二氧化硫、铁屑及低温溴盐溶液,我国江苏、四川、浙江、天津多采用碱法,而山东较多采用的是空气吹出酸法吸收工艺。空气吹出法尽管对原

料含溴量适应性较强,易于自动化控制,但需要庞大的设备和高投入的能耗^{[1]①}。

1.2 国际先进的连续双过程真空提制溴法^[5]

欧洲专利0 300 085报道了在负压或真空条件下连续进行氯气氧化和蒸汽蒸馏提溴的先进技术^[5]。该方法工艺流程见下图。

该技术的先进性主要在于通过真空工艺系统,使主反应塔压力维持在41 000~83 000 Pa,最好是48 000~55 000 Pa。当温度一般为66~99℃的卤水进入此塔时,无须加压,就可达到该压力下溴的沸点,因此可大量减少蒸汽用量。水蒸汽仅用于从卤水中带出溴蒸气,此时的塔内温度约82~99℃。

尽管氯气氧化反应可在低温下进行,但一般的水蒸汽蒸馏法实际上必须将卤水加热到约110℃,以便将溴吹出,在此高温状态下,其副反应会消耗部分氯气,实际消耗是理论量的1.4倍,而该专利塔中的反应是在负压和较低温度下进行,副反应的减少可节省12%的氯气用量。

主反应塔顶部的出口温度受冷却卤水控制,混合气体中水蒸汽含量降至最小,可减少流程中的循环量。塔内呈负压状态,有利于提高氯气、溴及水蒸汽的回收率。

连续进行过程:

原料卤水通入主反应塔上部;氯气和水蒸汽进入主反应塔中部和下部,以逆流方式先氯化,后经蒸汽吹出;塔顶部蒸馏出含溴、氯和水蒸汽的混合气体;塔底部排出废卤水。

方法所适用的含溴卤水典型组成是:溴3 000~5 000 mg/L(以溴化钠计),氯200~250 g/L(以氯化钠计),氨150~200 mg/L,硫化氢100~300 mg/L,碘10~20 mg/L(以碘化钠计),以及溶解有机物如天

① 全国盐业化工调研报告,1993。
收稿日期:1998-05-08

1. 主反应塔; 2. 精馏层; 3, 4. 固定板; 5. 反应层; 6, 7. 固定板; 8. 锥形空间; 9. 吹出层; 10, 11. 固定板; 12. 原料卤水; 13. 氯气; 14. 水蒸汽; 15. 吸液管; 16. 冷凝器; 17. 冷凝液导管; 18. 分离器; 19. 粗溴; 20. 密封环; 21. 气体循环混合蒸汽; 22. 真空管; 23. 蒸汽喷射泵; 24. 气体吸收器; 25. 管道; 26. 管道; 27. 排水管; 28. 废卤水管; 29. 罐; 30. 冷却卤水

与常见的水蒸汽蒸馏法相比,该专利的主要优点和先进性是:

树脂法提溴工艺中原料水的溴浓度适用范围广,具有投资小、易操作、流程短的优点。溶剂萃取法具有

与树脂法近似的优点,选择一种优良、价廉、毒性较小等综合优点的萃取剂是技术上的关键。童登珈(1990)介绍了国内外溶剂萃取提溴动态,前苏联专利提供了一种用有机溶剂提溴的技术^[7]。树脂交换法和溶剂萃取法虽具有一系列优点,但目前国内外还停留在研究实验阶段。此外,近年来,半透膜技术在分离和浓缩溴化物方面也开展了研究工作^[6]。

2 生产现状及开发前景

近年来,溴素产量不断扩大,一直处于有增无减的发展状态。目前全世界溴素产量约540 000~600 000 t,其中美国、以色列、前苏联及日本、英国等为产溴大国,据有关部门介绍,到本世纪末,世界溴化工产品产量将以每年3%的速度递增。

随着国民经济的发展,我国的溴素生产也在不断发展之中,据报道80年代中期全国溴产量只有4 000 t左右,到1995年已达32 900 t,是80年代中期的8倍,1996年突破40 000 t,达到44 140 t,截止1997年10月,全国溴素产量已达40 000 t。山东省是我国的产溴大省,近几年来,应用国内外先进技术,在地下卤水,浓缩海水方面提制溴素得到迅猛发展。1995年全国溴素生产能力43088 t,山东省35543 t,占82.5%。1994年山东省实际产量为25000 t,1995年为27 419 t,1996年已达36 275 t。

溴素生产的价值主要在于可加工高技术含量、高附加值、高创汇的无机和有机溴系列产品,这类产品的特点是投资小、设备简单、产值和经济效益高,易形

成系列化生产。

目前,世界上各产溴大国十分重视溴素深加工技术的研究。美、以、日、英等国家70%~80%的溴素在本地转化为溴系列产品,在解决溴素因毒性和腐蚀氧化而造成运输困难的同时创造了生产的高效益,如世界著名的美国道化学公司的转化率为90%。品种繁多,是国际上发展的又一趋势,如美国的大湖公司即可生产140多种溴系列产品。目前,美国、以色列、日本等以其质量和品种的优势几乎垄断国际市场。据报道,世界上溴系列产品大约有1 000多种。

改革开放以来,我国溴深加工产品应用领域和生产技术水平正在迅速扩大和提高,但品种和质量及深加工转化率距与世界接轨还相距甚远。目前,我国深加工产品转化率只有10%左右,做为产溴大户的山东省1996年溴产量80%作为原料销售,二次转化率不足20%。全国溴系列产品有200多种,主要用于医药、染料、灭火、阻燃、农药、制冷等领域。

随着我国经济的发展溴系列产品在制冷、石油钻井、医药、农药、阻燃、杀菌、印染等领域将有较大需求(表1)。据预测溴系医药中间体二溴醚、TMB, TMP, 2,4,6-三溴苯胺、氢溴酸、染料工业用溴氨酸、分散兰、分散灰、一溴代苯绕蒽酮、二溴代苯蒽酮,溴阻燃剂四溴双酚A、十溴联苯醚,含溴农药二溴磷、溴苯腈、溴氰菊酯,制冷剂溴化锂,钻井完井液溴化钙、溴化锌及用于兽药的溴酚磷,杀菌剂双氯酚等都具有较好的发展前景^[3,4]。

表 部分具有较好开发前景的溴系列产品的市场预测

品名	溴化锂	溴化锌 溴化钙	十溴联苯醚 四溴双酚 A	溴甲烷	氯化溴
用途	替代含氟含氯制冷剂	石油钻井中的完井液	阻燃剂	熏蒸剂	含溴阻燃剂、有机染料等中用做溴化剂
现状	2 200 t	百吨量级	5 000 t	百吨量级	
短期预测 (2000年)	4 200 t	千吨量级	10 000 t	1 000 t	

总之,随着国民经济的发展和溴系列产品的不断开拓,溴素的重要性越来越突出。根据目前我国经济发展和市场需求的实际情况,工业溴素应保持适度发展势头,力求自行消化,努力增加出口。要采取引进国外先进技术与自我开发相结合的方针,借鉴和学习国外大公司如大湖、乙基、死海、东洋曹达的发展模式和经验,改进生产技术,提高自动控制程度。注重溴素深加工转化率和品种的增加,大力发展具有高附加值的

溴系列产品,力争使我国的溴素及溴系列生产尽快赶上世界先进水平。“九五”末研制和开发的产品能达到40种左右,并为21世纪初的再开发做好技术储备。

参考文献

1 董景岗、季奎武。海盐湖与化工,1997,26(2): 20~ 25
2 闫树旺、安连英等。海湖盐与化工,1994,23(6): 14~ 17
3 周仲怀、王建华等。海洋科学,1997,5: 70~ 72
4 王雅洁、王国强等。海湖盐与化工,1997,26(3): 32~ 36

- 5 Leshner, Kenneth Churchill, *et al.*. Continuous Vacuum process and Apparatus for Recovering Bromine, EP 0 300 085, Ethyl Corporation, 1989, 1, 25
- 6 Kaung-far Lin, Bromide Separation and Concentration

- Using Semipermeable Membranes, US 5158, 683, Ethyl Corporation, 1992, 10~ 27
- 7 О. В. Дебедев, СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БРОМА, SU 1606450, Авторское свидетельство СССР, 1990-11-15