

树脂吸附法由卤水中提溴

朱昌洛,寇建军

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:采用树脂吸附法对四川邛崃卤水进行了提溴试验研究。考察了酸化 pH 值、氧化电位、吸附洗脱流速、还原剂及其用量、洗脱剂及其用量等工艺参数对提溴的影响,取得了树脂对溴吸附率 93.8%~94.5%、溴洗脱率 99.6%~99.9%、高溴液含溴 14.46~14.72g/L、高溴液产率 90.2%~93.2%、溴总回收率大于 80% 的良好技术指标,为盐井卤水、气田水提溴提供了合理的技术依据。

关键词:溴素;树脂吸附法;卤水

中图分类号:TS396.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2003)05-0013-04

1 前 言

溴是重要的化工原料,其化合物 50% 以上用于石油抗震添加剂,其他用于阻燃、灭火、医药、印染、农药、感光和军工等多个领域^[1]。液态矿是溴的唯一矿源,只有从地下卤水和海水制盐后的苦卤中才能提取溴。近年我国溴素生产集中在山东莱州湾,用浅层地下卤水提取溴,溴含量仅 150~350mg/L,年

产量大约 10000t。四川盆地卤水溴含量多在 1000mg/L 以上,最高达 3470mg/L,现仅少数盐厂从制盐母液中少量提取溴素。随着西部大开发战略的深入实施,将大规模开采石油及天然气,并伴随采出大量的卤水。因此,卤水资源的综合利用必将成为重要的科研课题,研究从卤水中提溴的工艺具有实用前景。

2 试 验

Research on Comprehensive Utilization of High-Titanium Magnetite

FENG Cheng-jian, ZHANG Jian-shu

(Kunming Metallurgical Institute, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: With the technological development of heavy media separation for coal, the requirement of heavy media is increased. The research on comprehensive utilization of high-titanium type magnetite—a by-product from Yunnan titanium concentrators, was performed by authors. The test results and industrial-scale pilot production have shown that the heavy media may be produced by using a technological flowsheet of fine-grinding—magnetic separation—gravity separation, the quality of product can satisfy the requirement of coal beneficiation for heavy media. Moreover, comprehensive recovery of titanium is realized at the same time. The economic and social gains obtained are satisfactory.

Key words: Titanomagnetite; Heavy media; Comprehensive Utilization

收稿日期:2002-07-30

作者简介:朱昌洛(1962—),男,副研究员,长期从事化工冶金研究。

2.1 试验卤水

试验卤水采自四川邛崃,其pH值为

5.10,在8℃时其主要化学组分如表1。
邛崃卤水不仅是盐化工原料,而且是国

表1 邛崃卤水多项分析结果/g·L⁻¹

Na ⁺	K ⁺	B ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Sr ²⁺
93.30	53.73	4.36	3.86	4.30	1.07	0.115	0.275
TFe	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	F ⁻	Rb ⁺	Cs ⁺	^o Be
0.13	210	2.66	0.023	0.013	46.93	3.65	27.0

注:其中 Rb⁺、Cs⁺单位为 mg/L。

家重要的溴、钾液体矿资源,其中还含有硼及铷、铯等具有综合回收价值的组分。

2.2 工艺流程

自1825年发现溴元素以来,溴的提取工艺历经三次改革:二战前,主要是Baland法;二战后,为空气吹出法^[2];到20世纪80年代,采用树脂吸附法,主要从海水中提溴^[3]。目前,从卤水中提溴,工厂大多采用先制盐、同时富集溴、然后用空气吹出法从制盐母液提取溴素的工艺。溴是易挥发性物质,先制盐析钾,后从母液中提溴,技术路线可行,但回收率很低。据某厂介绍,该厂几十年来,溴的回收率仅30%~40%。为此,本文提出先提取溴素,后制盐析钾的工艺路线,其流程见图1。

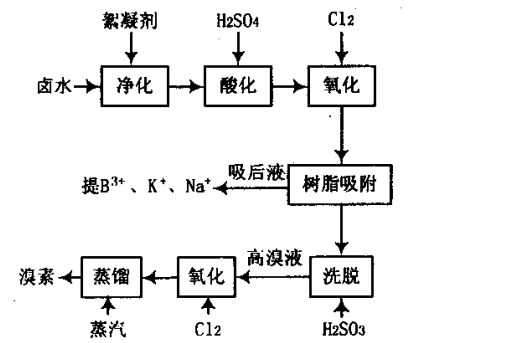
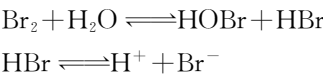


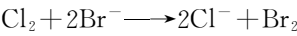
图1 卤水提溴工艺流程示意图

2.3 工艺原理

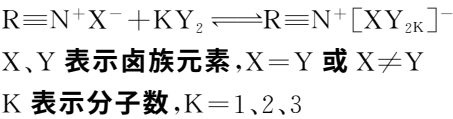
酸化的目的是抑制已被氧化为溴分子的溴发生水解,提高一次性溴的提取率,减少氧化剂的用量,其反应如下:



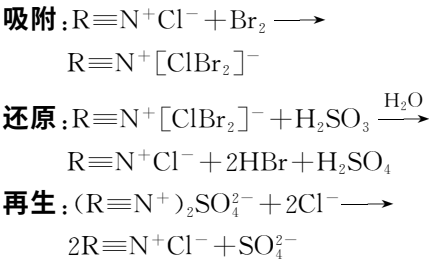
氧化的目的是使离子型溴氧化为分子型溴,便于树脂吸附。工业上一般采用电负性大的氯取代溴离子,氧化剂为氯气。



树脂吸附法主要是利用强碱性季胺型阴离子交换树脂的交换官能团,把游离卤族元素以多卤化合物阴离子形式吸附的特性,先将卤水酸化氧化游离出来的溴分子吸附,过量的氯也会同时被吸附,过程可用下式表示:



吸附溴后的载溴树脂,先用还原剂还原成溴离子,然后用盐酸淋洗,使树脂再生。主要反应如下:



3 试验结果及讨论

3.1 酸化试验

采用1mol/L H₂SO₄作酸化剂,试验考察了加酸量与pH值的关系,其结果见表2。

据201×7树脂资料介绍,树脂接触的液相pH值不应高于7,最好在5以下,故选择

表 2 加酸量与卤水 pH 值的关系

H ₂ SO ₄ /mL·L ⁻¹	0	0.2	2.0	4.0	5.6	6.4	7.6	11.6	19.6
pH 值	5.1	4.9	4.5	4.0	3.0	2.5	2.0	1.0	0.5

酸化 pH 值在 4.5 左右,即每升卤水加 1mol/L 浓度的 H₂SO₄2.0mL。

3.2 氧化电位与溴游离率

表 3 列出了不同氧化电位与溴游离率的关系。卤水 pH 值为 4.5 时,由表 3 可知,氧化电位应不小于 1040mV,以确保溴的游离率不低于 95%。

表 3 不同氧化电位与溴游离率的关系

氧化电位/mV	910	940	970	1000	1040	1080
溴游离率/%	48.5	71.8	85.5	91.0	95.1	96.7

3.3 吸附流速与吸附率

试验在 50mL 的碱式滴定管内进行。称取 11.5g 干树脂,用稀盐酸改型,经充分膨胀,量其体积为 29mL,置于垂直的滴定管中。常温下卤水以不同流速逆流吸附,取吸后液混合样送分析检测。结果列于表 4。可见,要使吸附率不低于 90%,吸附流速不应高于 4mL/min。

表 4 吸附流速与吸附率的关系

吸附流速 /mL·min ⁻¹	3	4	6	8	10	12
溴吸附率/%	92.1	90.0	87.0	83.5	82.0	78.2

3.4 洗脱流速试验

洗脱流速大,受 SO₃²⁻ 在树脂内部扩散速度制约,高溴液含溴低;洗脱流速小,虽高溴液含溴高,但单位时间产量低。表 5 列出了洗脱流速试验结果。由表 5 可见,洗脱流速取 4mL/min 为宜。

表 5 洗脱流速与高溴液含溴的关系

洗脱流速 /mL·min ⁻¹	2	3	4	5	6	7
高溴液含 Br/g·L ⁻¹	12.21	12.15	12.0	11.5	10.6	9.2

万方数据

3.5 还原剂用量试验

还原剂可选用 SO₂、Na₂SO₃ 和 H₂SO₃, SO₂ 适用于工业化生产,H₂SO₃ 适用于实验室操作。试验数据表明,H₂SO₃、Na₂SO₃ 的还原效果都较理想。其中含 6%SO₂ 的 H₂SO₃ 详细操作数据列于表 6。由表 6 可见,H₂SO₃ 为理论量的 3.3 倍时,溴的还原率达 99.5%。加大 H₂SO₃ 的用量,溴的还原率增幅很小,故选定还原剂的用量为理论量的 3.3 倍。

表 6 H₂SO₃ 用量与溴还原率的关系

H ₂ SO ₃ /mL	20	30	40	50	60
理论量倍数	1.3	2.0	2.6	3.3	4.0
溴还原率/%	68.9	90.5	98.0	99.5	99.7

3.6 洗脱剂用量试验

试验使用的洗脱剂为 HCl,它既是树脂 201×7 的洗脱剂,也是其再生剂。选用 2mol/L HCl 作洗脱剂,其用量与终点洗脱液含全溴的关系列于表 7。2mol/L HCl 用量应不少于 255mL,此时,终点液含溴与吸后液含溴持平,取其高溴液后,多余的洗脱液可用来酸化卤水。资料认为,洗脱液浓度对高溴液含溴在一定范围内影响不大,故不多作讨论。

表 7 洗脱剂用量与终点液含 TBr 的关系

HCl/mL	80	100	120	150	200	250	255
TBr /g·L ⁻¹	2.88	2.35	2.10	1.82	0.98	0.25	0.15

3.7 综合条件试验

根据单因素试验所取得的最佳工艺参数进行了不同批次的综合条件试验。固定试验条件为:酸化 pH=4.5,吸附流速 4mL/min,氧化电位 1040mV,洗脱流速 4mL/min,还原剂用量为 3.3 倍理论量,洗脱剂用量 255mL。

综合条件试验结果见表 8。由表 8 可见,树脂吸附法由卤水中提溴,工艺参数稳定,数据重现性好,树脂对溴的吸附率、洗脱率以及高溴液产率均较高,溴的总回收率高达 80%。试验结果表明:对含溴高的卤水树脂吸附法是合理、有效、经济的提溴方法。

表 8 卤水提溴综合条件试验结果

试验序号	39	40	41	42
投入卤水体积/mL	6000	6100	4760	4500
卤水含溴/g·L ⁻¹	2.07	2.07	2.57	2.57
投入循环液体积/mL	700	645	580	540
循环液含溴/g·L ⁻¹	2.64	1.86	3.33	1.29
产出吸后液体积/mL	6000	6100	4760	4500
吸后液含溴/g·L ⁻¹	0.15	0.15	0.16	0.14
产出高溴液体积/mL	750	750	750	750
高溴液含溴/g·L ⁻¹	15.56	15.69	14.72	14.46
树脂吸附率/%	93.7	92.7	93.8	94.5
树脂洗脱率/%	97.2	102	99.9	99.6
高溴液产率/%	94.0	93.2	90.2	93.2
溴总回收率/%	80.3	81.2	80.2	80.8

4 结 语

卤水、气田水大多富含 Na⁺、K⁺、B³⁺、

Br⁻、I⁻, 不仅仅是盐化工原料, 而且是重要的液体矿藏。当卤水中含微量 B³⁺、Br⁻、I⁻ 时, 宜采用先制盐析钾, 后从母液中提 B³⁺、Br⁻、I⁻ 的经典流程; 当卤水中富含 B³⁺、Br⁻、I⁻ 时, 因溴、硼均属易挥发性物质^[4], 浓缩过程中损失较大, 故宜采用先提溴、碘、硼, 后制盐析钾工艺。

试验结果证实, 采用树脂吸附法从卤水中提溴的工艺技术可行, 所获工艺技术参数, 可为四川卤水、气田水的溴素提取提供基础的技术依据。

参考文献:

[1]林耀庭, 潘尊仁. 发挥四川盆地卤水资源优势为实施西部大开发宏图[J]. 四川地质学报, 2001 (1): 26~31.

[2]黄家益, 黄汉生. 溴的销路与开发[J]. 青海化工, 1990(1): 56~59.

[3]侯承琛, 孙维缙. 树脂法与吹出法制溴[J]. 盐湖盐与化工, 1992(1).

[4]陶连印, 郑学家. 硼化合物的生产与应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1992.

Extraction of Bromine from Brine by RIP Method

ZHU Chang-luo, KOU Jian-jun

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A experimental research on extracting bromine from Qionglai brine has been performed by RIP technology. The influence of some technological parameters, such as pH-value, oxidation potential, eluant flow rate, reductants and their dosage, eluants and their dosage etc. on extraction of bromine was examined. The satisfactory technical indices obtained are as follows: adsorption rate of bromine reached to 93.8%~94.5%, eluation rate of bromine reached to 96.6%~99.9%, the content of bromine in rich-bromine liquor is 14.46~14.72 g/L, the yield of rich-bromine liquor is 90.2%~93.2%, total recovery of bromine is over 80%. The scientific experiments conducted by authors can provide rational technical criteria for extracting bromine from brine well and gas-field water.

Key words: Extraction of bromine; RIP method; Brine