

溴素生产应用现状分析及展望

朱建华, 马淑芬, 刘红研

(石油大学化工学院, 北京 102249)

摘要 结合国内外溴素生产技术的分析及国内溴资源的特点, 对我国溴资源的加工利用进行了展望, 并对四川平落坝气田富溴卤水提取溴素及深加工的工艺方案进行了探讨。

关键词 溴素; 溴化产品; 资源

中图分类号 :TD985 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-653X(2004)02-0036-06

溴作为一种重要的化工原料, 在工业生产、科研、生活的各个领域均具有广泛的用途, 因此, 对于溴资源的开发和利用具有重要的现实意义。

1 溴资源及其特点

我国地域辽阔, 有众多的盐湖、丰富的油气田地下卤水及被誉为矿物宝库的海水资源, 这些资源蕴藏着多种有价值的组分, 如 K^+ 、 Br^- 、 I^- 、 B^{3+} 及 Sr^{2+} 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等。这些组分在国民经济中具有重要的用途, 特别是溴素。由于溴是一种活泼的卤族元素, 迄今尚未见含溴的固体矿产存在于自然界中, 而主要赋存于海洋、油气田地下卤水和盐湖卤水中, 其中油气田地下卤水中溴的含量较高, 是重要的溴资源之一。我国四川、江汉、东营等油气盆地均发现分布有丰富的油

气田地下卤水, 这些卤水的溴含量高, 同时还含有多种其他有用组分, 有的已被开发利用, 如江汉油田投资 5 亿多元人民币建成了江汉盐化工总厂。

通过对卤水组成分析可知, 油气田地下卤水溴含量及综合利用的价值均高于海水苦卤溴资源, 将成为我国今后重点开发的溴资源。现以研究程度相对较高的四川盆地为例, 含溴的油气田地下卤水资源具有分布广、品质优、资源富等特点。值得指出的是该卤水同时富含 K、B、I、Li 等多种有用组分, 其含量分别达到甚至超过相应的工业开采品位。如 1992 年在四川盆地平落坝气田发现的地下卤水, 其中 K^+ 、 Br^- 含量分别达 54.66g/L 和 2562mg/L, 其含量之高, 实为世界罕见^[1]。综上所述, 可见油气田地下卤水具有良好的资源优势和极高的综合开发价值。

Abstract :Organic montmorillonites are the important products of montmorillonite by deepening processing, its application is widespread fully because of it has good gelation, dispersibility and adsorption in organic system. It is one of prospecting non-metallic mineral materials. The key techniques of organic modification for montmorillonite are discussed in this paper.

Key words :Montmorillonite ; Organic modification ; Progress

收稿日期 2003-06-26

基金项目 :中国石油天然气集团公司资助项目

作者简介 :朱建华(1963 -), 男, 教授, 博士生导师, 中国石油天然气集团公司油气伴生资源综合利用开发中心主任。

以四川磨溪气田卤水为例,对溴的开发利用,其产值仅占总产值的25.3%,而综合利用开发的氯化钾、碘、碳酸锂、食盐、氯化钙及其他产品,其产值分别占总产值的8.4%、9.19%、11.5%、21.9%、4.2%和19.5%,合计为74.7%,约为溴素产值的3倍^[2],这表明对含溴油气田地下卤水的综合开发利用具有广阔的前景。

综上所述,我国含溴卤水资源分布广泛,类型多样,具有一定的资源优势。但与国外相比,尚存在生产规模偏小,技术较落后等问题。因此合理有效地开发含溴卤水资源,提高对含溴卤水资源的综合利用水平,对于发展我国的溴化工业是十分必要的。

2 溴素的生产与应用

2.1 溴素的生产概况

1990年世界溴产量达到 42×10^4 t,其中95%产于美、以、独联体、日、英、法等国家,我国溴产量仅占世界总产量的2%^[3]。

随着世界各国对溴化工业的重视以及对下游溴化产品需求的增加,世界溴素产量逐年提高,进入21世纪后,全世界溴素的实际产量已约达50万t/a,生产能力约为70万t/a,其中美国占50%,以色列占30%。

中国的溴资源主要分布在东部沿海,主要产地为山东、天津、河北、江苏、辽宁等地,1987年以前由于受工艺技术、原料、气候等影响,溴产量极为有限,约为 4000t/a ^[4]。1987年以后,山东加大了盐化工开发的力度,以羊口盐场、岔河盐场、潍坊大成化工有限公司、昌邑灶户盐场、鲁北化工集团为代表的盐化企业先后建成了多套利用地下卤水提溴的装置,使我国的溴工业迅速发展起来,形成了目前5.5万t/a的生产能力,其中山东的溴生产能力为4.7万t/a,占全国的85%~90%,而潍坊地区的溴生产能力约为4万t/a,占全国的70%,已成为全国最大的溴生产基地。目前我国的溴生产能力已占世界溴

素总生产能力的8%,并一跃成为世界第三产溴大国,其余的有英国占6%,日本占4%。

2.2 溴化产品的开发应用

目前国内溴化产品生产企业约为200余家,产品有200多个品种,其主要产品如下^[4~5]:

(1) 医药及医药中间体

医药是我国的重点发展产业,到目前为止,仅含溴药品(或中间体)就有约40个品种先后投入生产,其中用溴量较大的品种主要有:TMP、TMB、二溴醛、氯霉素及卡马西平、氟派酸、西米替丁、溴化钠和溴乙烷等,生产企业主要分布在江苏、浙江、山东、上海和北京等地,年耗溴量为10500~11000t。

(2) 农药及农药中间体

我国含溴农药品种有十几个,1999年耗溴约5000t,生产企业主要分布在上海、天津、江苏等地,主要品种有溴甲烷、溴氰菊酯、二溴磷、溴苯腈、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴氯丙烷等。

(3) 染料及染料中间体

我国作为世界上染料产量最大的国家,生产品种有500多个,产量达18万t/a。其中耗溴品种20多个,耗溴量较大的有硝基苯胺系列及溴氨酸,其他还有一溴代苯绕蒽酮、二溴代苯绕蒽酮,分散兰、分散灰、还原灰、还原橄榄绿等,1999年耗溴4000多t。主要厂家有青岛染料厂、黄岩化工厂、临海临江化工厂、北京染料总厂、天津染化八厂、大连染料厂、吉林染料厂、昌邑盐化集团等。

(4) 溴系阻燃剂

由于我国尚未制定全面的阻燃法规,我国阻燃剂的消费一直处于很低的水平,客观上限制了我国阻燃剂工业的发展。目前我国阻燃剂类别有:卤族化合物、磷酸酯类、卤化磷酸酯类、无机类等,年产量约为13万t,其中溴系阻燃剂有30多个品种,产量约1万t,而国内年需求量为2.0~2.2万t,缺口较大,需要进口。

近几年国内对溴系阻燃剂的研究相当活跃,一方面是对原生产技术进行改造升级,另一方面对一些高效低毒的新品种进行研制开发,如溴化环氧树脂、溴代二辛酯、TBPT、三溴苯基马来酰亚胺、四溴邻苯二甲酰亚胺乙烷、聚丙烯酸五溴苄酯、溴化聚苯乙烯、十溴二苯乙烷等。相信随着我国国民经济的快速发展及阻燃法规的制定,阻燃剂工业将会有大的发展,尽管受二恶英(Dioxin)问题的困扰,国际上也不断提出非卤化要求,但作为主要的阻燃剂之一的溴系阻燃剂,由于其独具的与高分子材料的相容性及高效性,将在相当长的时期内具有广阔的发展前景。

(5) 灭火剂

国内生产的含溴灭火剂主要为一溴二氟氯甲烷(1211灭火剂),原有生产能力1万t/a,现已减产至2000t/a以内。根据国际蒙特利尔公约,到2015年1211灭火剂将停止生产,因此我国的含溴灭火剂已不可能再发展。

(6) 制冷剂

溴化锂作为中央空调的制冷剂,是氢溴酸的主要用途之一。国内溴化锂生产企业主要有长沙远大、大连三洋等,氢溴酸的主要生产厂家有山东省海化院、山东海源盐化集团等。

(7) 其他溴化物

溴化钾、溴化钠、溴化锌、溴化钙、溴化铵、溴酸钠等无机溴化产品,已经广泛应用于医药、石油、感光材料等领域,山东省海化院已形成上述产品的规模化生产,氯溴甲烷、对溴苯酚、三溴苯胺等有机溴化物,都是有机合成的重要中间体,随着我国精细化工的发展,上述溴化产品将会有更好的发展前景。

2.3 国内外溴素生产及产品深加工的比较

世界上各产溴大国十分重视溴素深加工技术的研究。美、以、英、日等国家70%~80%的溴素在本地转化为溴化产品,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高效益,如世界著名的美国道化学

公司,其溴素的本地转化率高达90%。品种繁多是国际上溴化工发展的又一趋势,如美国的大湖公司生产140多种溴系列产品。目前,美国、以色列、日本等国以其质量和品种的优势几乎垄断国际溴产品市场,据统计世界上溴化产品大约有1000多种。

随着国民经济的发展,我国的溴素生产也在快速的增长。近年来,由于引进应用国外先进技术,从地下卤水、浓缩海水中提取溴素得到迅猛的发展。自20世纪80年代以来,我国溴深加工产品的应用领域和生产技术的水平也在不断地扩大并得到提高,但溴化产品的品种、质量及深加工转化率距世界先进水平还相差甚远。目前我国溴的深加工产品转化率只有10%左右,做为溴素主要产地的山东省,1996年溴产量的80%作为原料销售,二次转化率不足20%。全国溴化产品仅有200多种,主要用于医药、染料、灭火、阻燃、农药、制冷等领域。

总之,随着我国国民经济的发展和溴化产品的不断开发,溴素的重要性日显突出。根据我国经济发展和市场需求的实际情况,工业溴素将会保持适度的发展势头,因此采取引进国外先进技术与自我开发相结合的原则,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,可使我国的溴素及溴化产品的生产尽快赶上世界先进水平。

3 溴素生产的技术进展

自我国改革开放以来,渤海湾和江浙沿岸的盐场,充分发挥海水苦卤综合利用的优势,消化吸收国外先进工艺技术,实现了“空气吹出酸法喷雾捕沫吸收尾气封闭循环制溴工艺”的成功应用,使海水制盐苦卤“先提溴后提钾”的优化工艺路线得以推广,形成了溴素的规模化生产。仅在20世纪90年代初

的短短几年内 ,我国溴素的产量就翻了两番 ,国内溴化产品的总量由 1990 年的 8000t 猛增到 1994 年的 15000 多 t。目前国内海水制盐苦卤溴资源的利用率不足三分之一 ,若能充分利用这些海水苦卤中的溴资源 ,将使我国的溴素生产再上一个新的台阶。同时 ,对含有高品位溴素的油气田卤水资源进行必要的开发利用 ,不仅可以降低溴素生产的成本 ,同时可以促进油气田的环境保护及资源有效利用 ,并为我国溴工业的发展提供重要的优质资源。因此 根据含溴卤水资源的特点 ,开发并选择先进的制溴工艺技术是十分必要的。现对利用卤水制溴的工艺技术进行简要的评述。

3.1 水蒸汽蒸馏法及空气吹出法制溴技术

目前我国溴素生产全部采用水蒸汽蒸馏法和空气吹出法 ,其原理是用氯气将溴离子氧化成游离溴后再用水蒸汽蒸馏或空气吹出方式进行提取。1980 年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 ,但要求卤水原料中的溴含量在 3g/L 以上。目前我国用水蒸汽蒸馏法制溴的盐化企业的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溴含量一般为 2.5 ~ 3.0 g/L ,由于溴含量低的卤水要消耗大量的蒸气 ,导致生产成本提高 ,致使该方法的应用受到限制。为了充分利用低溴含量的资源 ,如海水、溴含量低的地下卤水 ,扩大溴素产量 ,目前一般采用空气吹出法。我国在 20 世纪 80 年代新建的溴素厂均采用空气吹出法。据有关文献统计 ,目前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 ,总生产能力 26000t ,产量达 24000t。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酸法吸收工艺。在理想的生产条件下 ,溴的最大收率可以达到 80%。尽管空气吹出法对含溴原料的适应性较强 ,并易于自动控制 ,但需要的设备庞大 ,溴收率低且能耗高^[6] ,这将导致其被先进的提溴工艺技术所取代。

3.2 连续过程真空提溴技术

欧州专利 EP0300085 报道了在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^[7] ,其工艺流程如图 1 所示。

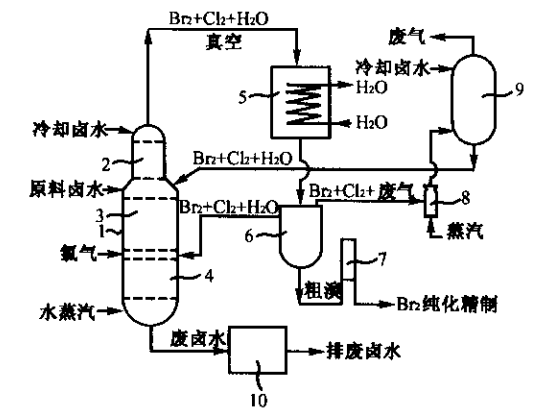


图 1 连续双过程真空法提取溴的工艺流程
1. 反应塔 2. 精馏层 3. 反应层 4. 吹出层 5. 冷凝器 6. 分离器 7. 密封环 8. 喷射泵 9. 气体吸收器 10. 罐

该技术的先进性主要表现在通过真空工艺系统 ,使主反应塔压力维持在 41000 ~ 83000Pa ,最好是 48000 ~ 55000Pa。当温度为 66 ~ 99℃ 的卤水进入此塔时 ,无需加热 ,即可达到该压力下溴的沸点 ,因此可大量减少水蒸汽用量。水蒸汽仅用于从卤水中带出溴蒸气 ,此时塔内温度约为 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必须将卤水加热到约 110℃ ,以便将溴吹出 ,在此温度条件下 ,将会发生副反应并消耗部分氯气 ,氯气的实际耗量是理论量的 1.4 倍 ,而该专利中的反应是在负压及较低温度下进行的 ,减少的副反应可节省约 12% 的氯气用量。

主反应塔顶部的温度受冷却卤水控制,混合气体中水蒸汽的含量被降至最小,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。此外,该过程连续运行,原料卤水通入主反应塔上部;氯气和水蒸汽分别进入主反应塔的中部和下部,以逆流方式先氯化,后经蒸汽吹出;并从塔顶部蒸馏出含溴、氯和水蒸汽的混合气体;塔底部排出提溴后卤水。

该方法适于含溴卤水的典型组成为:溴 3000 ~ 5000mg/L(以 NaBr 计),氯 200 ~ 250g/L(以 NaCl 计),氨 150 ~ 200mg/L,硫化氢 100 ~ 300mg/L,碘 10 ~ 20mg/L(以 NaI 计),以及溶解的有机物如天然气、石油等,由此可见,该专利技术适合于从含溴油气田卤水中提取溴素。

与常见的水蒸汽蒸馏法相比,该专利的先进性表现为可节省大量的水蒸汽和氯气,溴素的收率高,同时料液的循环量小,连续高效,此外还可减少气体排放。

3.3 从海水中提溴的液膜技术

海水作为我国溴素的主要生产原料,其平均含溴量为 4.10×10^{-4} mol/L。液膜技术用于海水中溴的浓缩分离,具有高效、快速、选择性好、节能等特点。利用液膜法从海水中提取溴素的实验表明,液膜技术对溴的富集分离速度快,工艺简便,可与卤水提溴的水蒸汽蒸馏法结合,形成提溴新技术^[6]。制备油包水(w/o)型乳状液膜,使其形成 w/o 再 o/w 的分离体系,Br₂ 在膜面有巨大的传质面积,有较大的溶解度,能选择性地分离和富集海水中的溴,在内相中发生不可逆的化学反应,生成难以逆向扩散的产物,并使溴从低浓度向高浓度产生促进迁移,有关从海水中提取溴的分离条件研究已有报道^[8]。从已有的研究结果可以得知,用液膜法从海水中提溴,一次分离效率高达 98%;被海水夹带的 Br₂ 仅占 0.63% 左右,在海水中未被氧化、内相外泄等原因存在的 Br⁻ 离子,约占溴总量

的 0.75%。同时破乳过程中膜溶剂夹带、操作损失等原因造成溴的损失约占溴总量的 0.3%,这充分表明液膜法从海水中提取溴是一种有效的具有发展前景的崭新技术,通过进一步开发可形成溴素生产的工业化技术。

3.4 其他提溴技术

树脂交换法提溴是以离子交换树脂为载体,从含溴量较低的原料液中对溴进行富集的技术,主要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。对于其工艺、机理的研究国内外均开展了大量的工作^[8],而该工艺的关键是树脂的吸附性能。毕东峰、倪其明 1990 年在 D201BR 树脂的性能及应用于苦卤提溴的研究工作中指出,国内研制的 717、大孔 8 号、D201 和 D201BR 树脂在强度、寿命、交换容量及速度、抗溴的腐蚀氧化等方面都有一定的改进和提高。树脂法提溴工艺对原料的适用范围广,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相似的优点,选择一种性能优良、廉价、低毒的萃取剂是该技术的关键。王遵尧等人^[9]用氯气直接氧化 HBr 气体生成溴和 HCl,将溴和 HCl 混合气体冷却到 273K 左右时,有 80% 的溴冷凝成液体溴,再将含有部分溴的 HCl 通入 CCl₄,使溴溶于 CCl₄,实现溴和氯化氢的分离,在溴的 CCl₄ 溶液中加入碱使其中的溴歧化后与 CCl₄ 分离,再用硫酸中和制得纯溴。氯气加入量为理论量的 100% ~ 120% 时,溴的收率大于 96%,溴中氯气含量小于 3.0%。该方法适用于从生产有机溴化物的副产物 HBr 气体中直接回收溴。

虽然树脂交换法和溶剂萃取法具有一系列优点,但目前还仅停留在实验研究阶段。近年来,利用半透膜技术在分离和浓缩溴化物方面也有一些研究报道^[10]。

4 结 语

通过对我国溴资源及其加工利用现状的

分析可知,我国的溴资源是比较丰富且类型多样的,虽然在 20 世纪末期我国的溴素生产取得了长足进步,但与国际先进水平相比,还存在着资源利用率低,制溴技术不够先进,溴化产品品种少,溴素转化率低等问题。由此,有必要根据我国溴资源的特点,在消化吸收引进国外先进制溴技术以及溴素深加工技术的基础上,开发适应我国溴资源特点和市场需求的制溴技术及溴化产品。

对新近发现的一些含溴卤水资源,如四川盆地平落坝气田的卤水资源,根据其组成特点及从卤水中提取溴素的技术发展趋势,我们建议在平落坝高矿化度富钾气田卤水的综合利用项目中,摒弃即将淘汰的蒸汽吹出法制溴工艺,采用具有国际先进水平的连续真空提溴技术,不仅可以降低能耗,提高企业的经济效益,同时能够提高溴素的回收率,使资源得到有效的利用。此外,综合利用平落坝气田卤水生产其他产品,如氯化锂等,对生产的溴素进行深加工,将会为企业带来更丰厚的回报,并将为扩大产品销路提供有力的技术支持。

参考文献:

Analysis and Prospects for Present Status of
Production and Utilization of Bromine

ZHU Jian-hua , MA Shu-fen , LIU Hong-yan
(University of Petroleum , Beijing , China)

Abstract :The status of bromine-bearing resources and production and utilization of bromine in China are reviewed in this paper. Combination the analyses on production processes of bromine in the world with the characteristics of bromine-bearing resources in China ,the prospects for the domestic bromine production and application are given. For comprehensive utilization of Pinguoba gas field brines in Sichuan basin which contain many valuable elements besides bromine ,a proposal is suggested in which includes the bromine extraction and conversion.

Key words :Bromine ; Bromide product ; Resources

- [1]司述雍. 平落坝气田卤水综合利用汇报[C]. 中国石油天然气总公司油气伴生资源综合利用技术研讨会会议资料,1997.
- [2]杨立中. 论四川盆地地下卤水资源开发利用现状及对策[J]. 四川地质学报,1992(3) :229.
- [3]金锋. 溴资源开发现状及产品发展前景[J]. 盐类地质,1995(1) :23.
- [4]孙培现 张万峰. 我国溴及溴系产品的现状及发展思路[J]. 海湖盐与化工,2001,30(1) :7.
- [5]陈侠 李洪玉. 开发新疆溴资源促进西部经济发展[J]. 海湖盐与化工,2000,29(5) :15.
- [6]杨金席. 铠装溴塔的研究与应用[J]. 海湖盐与化工,1997,26(1) :35.
- [7]Leshner, Kenneth Churchill ,et al. Continuous Vacuum process and Apparatus for Recovering Bromine [P]. EP0300085 ,Ethyl Corporation ,1989.
- [8]闫树旺 安连英,等. 离子交换法从卤水富集溴的技术进展综述[J]. 海湖盐与化工,1994,23(6) :14.
- [9]王遵尧 翟志才 肖鹤鸣. 用氯气直接氧化 HBr 回收溴的新工艺研究[J]. 南京理工大学学报,2000,24(2) :181 ~ 184.
- [10]Kaung-far Lin ,Bromide Separation and Concentration Using Semipermeable Membranes [P]. US5158 ,683 ,Ethyl Corporation ,1992.