

Extraction of Bromine from Seawater by Air-Blowing Method

Weidian Zhao¹, Deqin Ran²

¹Shandong Environmental Protection Scientific Research and Design Institute Co., Ltd., Jinan Shandong

²Shandong Transportation Institute, Jinan Shandong

Email: randeqin@126.com

Received: Jun. 24th, 2019; accepted: Jul. 9th, 2019; published: Jul. 16th, 2019

Abstract

In this paper, the extraction process of bromine from seawater by air-blowing method is introduced, and the key points of quality control, such as temperature control of evaporation, chlorination control, cooling water control and pickling control, are described in detail. The extraction of bromine from seawater by air-blowing method has the advantages of simple and high automatic procedure, low cost, low pollution and so on. The product contains 99.85% bromine and the chloride ion content is below 0.02%. The product can reach the superior standard of industrial bromine, which has great promotion value.

Keywords

Extracting Bromine, Air-Blowing Method, Bitter Halogen, Adding Chlorine

利用空气吹出法提取海水中溴素

赵维电¹, 冉德钦²

¹山东省环境保护科学研究设计院有限公司, 山东 济南

²山东省交通科学研究院, 山东 济南

Email: randeqin@126.com

收稿日期: 2019年6月24日; 录用日期: 2019年7月9日; 发布日期: 2019年7月16日

摘要

本文结合实际生产情况介绍了利用空气吹出法提取海水中溴素生产工艺过程, 对实际操作中蒸出温度控制、加氯控制、冷却水控制及酸洗控制等几个重要控制质量的关键点进行详细描述。空气吹出法提取海

水中溴素具有简易、自动化程序高、成本低、污染少等优点, 产品含溴量99.85%, 氯离子含量在0.02%以下, 可达工业溴优级标准, 具有很大的推广价值。

关键词

提溴, 空气吹出法, 苦卤, 加氯

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

溴素作为重要的化工原料, 在国民经济中起到重要的作用, 广泛地应用于医药、农药、染料、净水、阻燃剂、制药、制冷、电子化学品等精细化工行业, 随科技的发展, 溴素的需求量仍不断的增加[1]。我国溴素年产量 $12 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ t/a, 其中约 90% 是利用盐湖水和地下井卤海水利用空气吹出法制取, 其余则是以海水为原料利用空气吹出法或水蒸汽蒸馏法进行生产提取。随着近年来地下卤水的开采, 溴浓度不断的下降, 如山东海化地区卤水浓度多年平均年降低为 0.5°Bé , 溴资源逐步的下降甚至局部地区枯竭, 很多地下卤水浓度已低于 10°Bé , 提溴成本不断增加, 同时抽取地下水引起的水降落漏斗及地面裂缝等问题突出[2] [3] [4]。而海水含有大量的溴素, 某些利用后海水产生的苦卤的溴素浓度达到 $25 \sim 30^\circ\text{Bé}$, 所以对海水资源丰富的滨海地区开发适用于海水或浓海水的提溴技术日益受到关注。虽然海水提溴技术有离子交换树脂吸附法、气态膜法、乳化液膜法、鼓气膜吸收法、超重力法、聚乙烯管式膜法、沸石吸附法[5], 但是现阶段实际提溴生产过程中以空气吹出法为主[6] [7]。空气吹出法具有工艺简单、运行成本低、产率高、适用于含溴浓度低的海水中提取。因此, 本文结合某企业的实际生产就目前主要的提取溴空气吹出法做简单介绍, 该企业空气吹出法提溴工艺自动化程度较高, 产品纯度高, 适用于溴浓度低的海水提溴, 具有较强的实用价值和推广意义。

2. 空气吹出法工艺流程

空气吹出法提取海水中溴素工艺包括卤水的酸化、氧化、吹出、吸收和精制等工序, 其基本原理是先经过酸化的浓缩海水中, 用氯气置换溴离子使之成为单质溴, 利用空气作为游离溴的载体, 将溴吹入吸收塔, 在填料塔内进行解吸操作, 利用亚硫酸溶液或碱液等吸收剂将解吸过程中得到的游离氢溴酸吸收, 实现溴的富集, 然后, 再用氯气将其氧化得到产品溴, 空气吹出法提溴工艺流程示意图详见图 1。

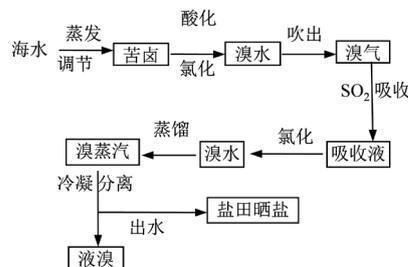
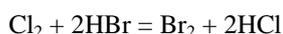
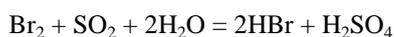
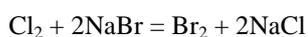


Figure 1. Technology process diagram of bromine from seawater by air-blowing method

图 1. 空气吹出法提溴工艺流程示意图

基本工作步骤和原理:



该公司利用渤海海水(2~3 °Bé)为卤水源, 经过自然蒸发、调节, 制得苦卤, 得到的苦卤成分分析表见表 1。使用泵抽取卤水, 把稀酸和氯气先后从卤水泵出口管加入, 在管内卤水中的溴化物经酸和氯氧化成单质溴, 经管道将卤水送入吹出塔顶部。

Table 1. Analysis table of bitter halogen composition

表 1. 苦卤成分分析表

| 成分 | MgSO ₄ (g/L) | MgCl ₂ (g/L) | KCl (g/L) | NaCl (g/L) | 溴素 (°Bé) |
|----|-------------------------|-------------------------|-----------|------------|----------|
| 浓度 | 78.10 | 137.16 | 22.50 | 113.67 | 29.29 |

氧化后的卤水从吹出塔顶部喷淋而下, 与循环气体在塔内填料表面接触, 单质溴被从塔顶吹出, 脱溴后的卤水从吹出塔底部排出, 送出的卤水中有大量的盐分, 可作为晒盐原料。

从塔顶部吹出的含溴气体与顶部风道中加入的二氧化硫和雾状淡水进行反应, 生成氢溴酸和硫酸。含氢溴酸、硫酸的小液滴经吸收塔捕沫器富集, 凝聚成液体, 从塔底流入完成液储槽。

吸收塔中分离出完成液的气体经鼓风机入口进入鼓风机, 被加压后再送入吹出塔。气体在吹出塔、吸收塔、鼓风机之间密闭循环。

用泵将完成液从蒸馏塔顶部加入, 水蒸气、氯气从蒸馏塔底部加入。完成液与水蒸气、氯气在塔内逆流接触, 溴化氢被氯氧化, 生成单质溴和氯化氢, 单质溴与部分水蒸气从蒸馏塔顶部排出, 经换热器、冷却器冷凝降温, 进溴水分离瓶, 分离瓶得到的粗溴和溴水混合物, 粗溴素经处理去除多余的氯素得到成品溴, 成品溴中有效含量可达 99.85%, 含氯离子量小于 0.02%, 经计量后包装; 溴水混合物与完成液混合后被送回蒸馏塔进行下一个蒸馏过程。蒸馏塔底部含酸废液循环使用, 送往卤水泵出口管酸化卤水。

在海水提溴素的整个生产过程中, 经过良好的设计合理安排, 形成了很好的循环利用, 不产生废水、废气和固体废物, 实现了资源的最大化利用。并且在整个生产过程中利用具有较高的自动化作业, 在正常运行情况下, 现场只需要人工操作, 只需配备相关人员定期巡检即可。

3. 工艺控制和保障措施

在运行过程中为严格控制产品质量, 确保产品合格率, 需要对关键质量控制点的操作程序严加监控。

3.1. 蒸出温度控制

蒸馏温度与蒸汽压力和供给量的多少有关, 如温度偏低, 混合蒸汽立即被冷凝, 温度降低, 溴被吸收, 随废液排出; 如温度偏高, 产生的水蒸气扩散到混合蒸汽中, 冷凝液中溴水量增加, 蒸馏出溴口温度升高, 蒸出率产品的质量变化较大。综合考虑蒸出率及产品质量, 控制出口溴温度 80~85℃为宜。温度的控制与产品蒸出质量直接相关, 可以从蒸馏塔蒸汽颜色深浅进行辨认, 如塔出现黄色, 液泛面上升, 则蒸馏塔温过高; 塔呈现黑褐色, 液泛过低, 则蒸馏塔温过低。正常液泛应在填料塔节中上部应为棕褐色, 根据塔内外观颜色及时调整蒸汽量以确保产品质量。

3.2. 加氯控制

在运行中蒸馏塔启动后, 液料进入塔至中部进行加氯, 观察塔内颜色, 调整加氯量, 塔上部颜色为

棕褐色, 中上部为淡红色, 中下部为黄色, 下部为白色, 视为加氯适量。结合实际生产, 在 38 kg/m^3 含量, 初级酸转子流量控制在 $1.2 \text{ m}^3/\text{h}$, 氯气转子的加氯量为 $12 \text{ m}^3/\text{h}$, 可根据料液含量与流量计的进料量进行调整。并观察液泛面, 液泛面一般控制在填料节的中上部。塔内颜色变化与加氯量密切相关, 为确保产品质量, 根据实际生产情况, 及时调整加氯量。

3.3. 冷却水控制

冷却时利用逆流换热冷却法, 从蒸馏塔排出的常压混合蒸汽(主要是溴、水、氯)引入玻璃列管, 内外部用常温水冷却, 将 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 混合气的热量吸收, 使其逐渐降温, 在冷却过程中, 因溴蒸汽冷凝温度为 58.78°C , 当混合气的温度降到此温度时, 溴开始凝结成液溴; 氯的冷凝温度为 -34.5°C , 冷却后仍保持气体状态, 氯气与液态水及溴的比重不同, 实现了初步分离氯气的目的。

简易操作时用手触摸冷凝器表面, 手感微温, 适中, 控制冷却水量使排水口温度维持在 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。

3.4. 酸洗控制

该工序为备用工序。冷凝后的液溴在进入分离瓶时, 开启一次酸洗与二次酸洗阀门, 用初级酸进行酸洗, 因初级酸中含有大量水分与氯气氧化反应生成的盐酸, 而将氯气进行吸收。酸洗阀门的开启以在溴管中顶动溴素隆起, 微微散开状为宜, 不宜过大, 否则造成分离不好, 产品中带入溴水, 初级酸洗流量与溴管内溴素的变化进行监控, 以便做到及时调整, 控制产品含氯量。

4. 结论

利用海水作为卤源, 经过自然蒸发和调节制得苦卤, 再经酸化、氧化、吹出和吸收等工序, 提取的溴素产品含溴量 99.85% , 含氯量低于 0.02% , 可达溴素工业级优秀标准, 同时在整个的生产过程中, 自动化程度高、工艺简单、易维护、成本低, 此工艺取代目前地下卤水提溴技术是发展趋势, 值得进一步推广和研究。

项目基金

山东省交通科技创新计划项目(2013A04-04, 2017A04-03, 2018B26, 2018B44)

参考文献

- [1] 李英春, 李祺. 溴化合物制备手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 邹祖光, 张东生, 谭志荣. 山东省地下卤水资源及开发利用现状分析[J]. 调查与研究, 2008, 31(3): 214-221.
- [3] 孙岩, 刘云起. 我国北方滨海平原区地下卤水资源开发利用前景[J]. 海洋地质动态, 1998(3): 8-12.
- [4] 郭健勇, 刘桂珍, 徐金欣, 等. 潍坊滨海区开采卤水对资源及环境的影响[J]. 山东国土资源, 2008, 24(7): 54-56.
- [5] 王寿武, 卢伯南. 溴素生产现状及展望[J]. 国井矿盐, 2004, 35(2): 9-12.
- [6] 张慧峰, 王国强, 蔡荣华, 等. 提溴技术研究进展与展望[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(5): 450-456.
- [7] 刘有智, 张琳娜. 我国工业化卤水提溴现状与问题思考[J]. 盐业与化工, 2009, 38(5): 37-40.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org