

# 卤水提溴工艺中超重力空气吹出技术研究

刘有智,张琳娜,李 裕,焦伟洲,宋相丹,韩江则

(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:**基于我国目前卤水提溴的主流工艺——空气吹出酸液吸收法中吹出工序吹脱率偏低,能耗较高这一现状,提出超重力空气吹出的工艺技术。重点考察了超重力吹脱过程中气液比、pH、超重力因子、氧化液中总溴浓度等因素对游离溴吹脱率的影响。试验结果表明:在温度 20~25℃,气液体积比 120, pH 为 3.5,超重力因子为 84.67 时,总溴质量浓度为 250 mg/L 的氧化液单级吹脱率可达 88% 以上,三级吹脱率达 93%;而传统塔设备中的吹脱率为 75%~85%,相比提高了 10% 左右。在相同操作条件下,总溴质量浓度为 2 000 mg/L 的氧化液单级吹脱率可达 94.5%,吹出效果显著,能耗降低。

**关键词:**提溴;超重力;吹脱率;旋转填料床;氧化液

中图分类号:TQ124.51

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0078-04

## Study on high gravity air stripping technology in the extraction of bromine from brine

LIU You-zhi, ZHANG Lin-na, LI Yu, JIAO Wei-zhou, SONG Xiang-dan, HAN Jiang-ze

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology,

North University of China, Taiyuan 030051, China)

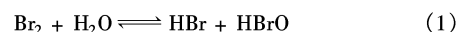
**Abstract:** Based on the lower stripping rate and higher energy consumption of the sour adsorption way of air stripping—the main technology for extracting bromine from brine domestically, the process of air stripping by high gravity is proposed. The effect of gas to liquid volume ratio, pH value, super gravity factor and total bromine concentration of oxidized liquid on the stripping rate of free bromine are studied in the air stripping process by high gravity. The test results show that the single-stage and three-stage stripping rate are about 88% and 93% respectively under the following operational conditions: temperature of 20–25℃, gas-liquid volume ratio of 120, pH value of 3.5, super-gravity factor of 84.67, the total bromine mass concentration of 250 mg/L, which is about 10% higher than the air stripping rate of 75%–85% in the traditional tower equipment. Under the same operational conditions, the single-stage stripping rate is 94.5% with the total bromine mass concentration of 2 000 mg/L provided. The stripping effect for bromine is remarkable, and the energy consumption is decreased.

**Key words:** bromine extracting; high gravity; stripping rate; rotated packed bed; oxidized liquid

溴素是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<sup>[1-2]</sup>。近几年,我国制溴工业发展较快,在制溴工艺方面,空气吹出尾气封闭循环酸法制溴(简称酸法制溴)<sup>[3]</sup>代表国内制溴技术的领先水平,也是国内卤水提溴领域的主流工艺。该工艺主要由酸化、氧化、吹出、吸收等工序组成,其中吹出工序是影响产品质量和成本的关键所在。其吹脱率的大小不仅关系着产品的最终得率,而且关系到吹后废液中残余的游离溴含量和影响下游整个盐田生态系统。该工序普遍是用空气在塔设备中将氧化液中游离溴吹出,通常吹脱率较低,即使在最适宜的条件下,吹脱率也仅有 75%~85%;另外,由于塔设备阻力大和吹脱气液体积比大,风机的运行费用高。针对上述问题,本文中依据吹脱氧化液中游离溴的原理,对超重力吹溴技术进行了探索。

## 1 吹脱氧化液中游离溴原理

氧化液中的溴主要以游离溴(Br<sub>2</sub>)和离子溴(Br<sup>-</sup>)的形式存在,二者之和称为总溴(Br)。游离溴在水中发生水解,形成化学平衡见式(1):



根据化学平衡原理,减小溶液 pH 可使平衡左移,会抑制游离溴的水解,有利于游离溴的吹出;温度也会影响上述平衡,降低温度会阻止平衡右移,减小游离溴水解速率,使其在氧化液中保持较高的比例,但低温不利于游离溴的吹出。

超重力空气吹出氧化液中游离溴是利用超重力技术高度强化传质的特性,强化游离溴解吸至气相的传质过程。超重力场中,氧化液在高速旋转的转子内填料的作用下被分散、破碎成极大的、不断更新的表面,在高分散、高湍动、强混合以及界面急速

更新的情况下与空气以极大的相对速度在弯曲的孔道中逆向接触、传质,将氧化液中游离溴吹出,传质过程得到极大强化。

## 2 试验

### 2.1 模拟氧化液配制

在室温 20 ~ 22℃ 环境中,将分析纯溴素(山东海化股份有限公司溴素厂)溶解于去离子水中,模拟形成卤水提溴氧化工序中的氧化液,总溴质量浓度 50 ~ 2 000 mg/L。

### 2.2 试验装置与试剂

吹脱采用错流型旋转填料床(自制)为主体设备,采用不锈钢丝网填料,转子外径 100 mm,内径 41 mm,填料层轴向有效高度 45 mm。操作参数:气相流量( $Q$ )3.6 ~ 10.8 m<sup>3</sup>/h,液相流量( $L$ )0.06 ~ 0.10 m<sup>3</sup>/h,超重力因子<sup>[4]</sup>( $\beta$ )13.55 ~ 122.00。

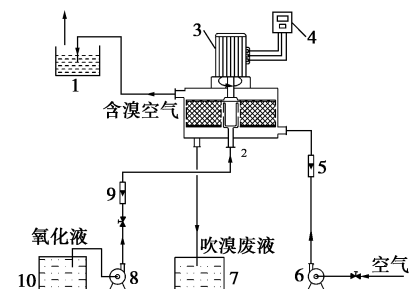
氧化液中总溴质量浓度 50 ~ 2 000 mg/L;氧化液酸度用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀溶液来调节;pH 采用 pH S-3C 型精密酸度计测定;氧化液与吹后废液中的游离溴和总溴浓度采用溴素行业内部检测方法进行测定。该试验中,吹出率计算公式:

$$\eta = (c_{Br} - c_{Br}') / c_{Br_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中  $\eta$  为吹出率,  $c_{Br}$  为吹前氧化液中总溴质量浓度(mg/L),  $c_{Br_2}$  为吹前氧化液中游离溴质量浓度(mg/L),  $c_{Br}'$  为吹后废液中总溴质量浓度(mg/L)。

### 2.3 试验流程

旋转填料床吹脱氧化液中游离溴的试验流程如图 1 所示。



1—碱液吸收槽;2—旋转填料床;3—电机;4—变频器;5,9—转子流量计;6—离心通风机;7—废液槽;8—耐腐蚀泵;10—储罐

图 1 旋转填料床吹脱氧化液中游离溴试验流程

空气由离心通风机经流量计计量后送至旋转填料床底部进气口,沿轴向通过填料层。氧化液在耐腐蚀泵的作用下经计量后由液体进口管引入转子内腔,经液体分布器均匀地喷洒在转子内缘上,在离心力的作用下沿填料层径向向外侧运动,与空气实现

错流接触。吹脱后的废液被转子甩至外壳汇集,经液体出口管离开旋转填料床进入废液槽。吹脱后含有大量溴素的空气经碱液(NaOH)吸收后排空。

## 3 结果与讨论

### 3.1 气液比对吹脱率的影响

在室温 20 ~ 22℃ 条件下,将已配制的模拟氧化液(pH 3.5,总溴质量浓度 250 mg/L)经旋转填料床在超重力因子为 84.67、液相体积流量 0.06 m<sup>3</sup>/h 的常压操作条件下,通过改变空气流量(在 3.6 ~ 10.8 m<sup>3</sup>/h 内调节),考察气液体积比对氧化液中游离溴吹脱率的影响,其试验结果见图 2。

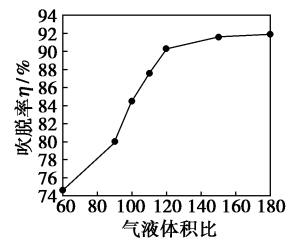


图 2 气液比对游离溴吹脱率的影响

由图 2 可知,氧化液中游离溴吹脱率随着气液比的增大呈上升趋势。当气液比从 60 增加到 120 时,吹脱率从 80.3% 增加到 94.1%, 上升速度较快;当气液比大于 120 后,吹脱率上升趋于平缓。

由 Lewis-Whitman 双膜传质理论可知,在液相流量一定的条件下,增大气体流量(增大气液比)可降低气相主体中溴分子的浓度,提高气-液相间传质推动力<sup>[5]</sup>,从而增大溴分子的气膜传质速率,使氧化液中游离溴吹脱率得以提高。但是,气体流量继续增加后,一方面,气-液相平衡已接近极限,气相主体中游离溴浓度的变化很小,相间传质推动力难以再提高;另一方面,气液传质时间变短,传质单元高度增高,传质单元数减少,设备的总传质性能降低<sup>[4,6-7]</sup>。所以,在两方面原因的综合影响下,当气液比体积大于 120 后,吹脱率虽然仍随气液比的增加而增加,但增加趋势较平缓。同时,气液比的增大会增加气相阻力,使气相流体输送设备的动力消耗增大。故综合考虑各种因素后,确定较适宜的气液体积比为 120。

### 3.2 液相 pH 对吹脱率的影响

在室温 20 ~ 22℃ 条件下,将已配制的模拟氧化液(总溴质量浓度 250 mg/L)经旋转填料床在超重力因子为 84.67、气液体积比为 120 的常压操作条件下,通过改变液相 pH(在 2.5 ~ 4.5 内变化),考察

液相 pH 对氧化液中游离溴吹脱率的影响,其试验结果见图 3。

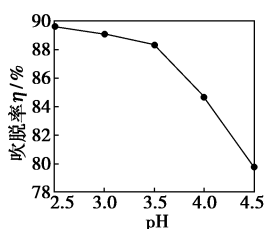
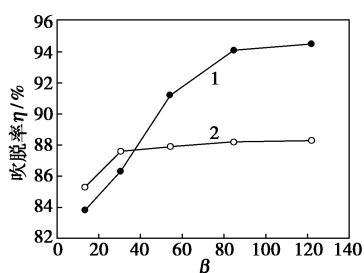


图 3 液相 pH 对游离溴吹脱率的影响

由图 3 可知,氧化液 pH 也是影响游离溴吹脱率的重要因素之一。当 pH 从 4.5 减至 3.5 时,吹脱率由 79.75% 增至 88.36%, 变化趋势较大;这是由于 pH 的减小抑制了游离溴的水解,使氧化液中游离溴浓度逐渐增大,液相传质推动力增大,传质速率提高,吹出率明显上升。当 pH 小于 3.5 后,氧化液中的溴绝大部分以游离态存在,吹脱率的上升趋势减缓。因此,从吹出效果和  $\text{SO}_4^{2-}$  对下游制盐工序的影响等方面综合考虑,氧化液的 pH 选择为 3.5 较适宜。

### 3.3 超重力因子 $\beta$ 对吹脱率的影响

在室温 20 ~ 22℃ 条件下,将已配制的模拟氧化液(pH 为 3.5,总溴质量浓度分别为 250 mg/L 和 2 000 mg/L)经旋转填料床在气液体积比 120 的常压操作条件下,通过改变超重力因子  $\beta$  (在 13.55 ~ 122.00 内调节),考察超重力因子  $\beta$  对氧化液中游离溴吹脱率的影响,其试验结果见图 4。



游离溴质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ :1—2000;2—250

图 4 超重力因子对游离溴吹脱率的影响

由图 4 可知:

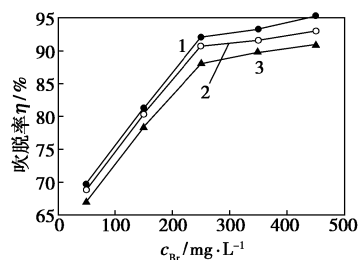
(1)随着超重力因子的升高,氧化液中游离溴的吹脱率逐渐增大。这是因为:①在旋转填料床提供的超重力环境下液体湍动程度增大,游离溴的湍流扩散速率有极大提高,使得氧化液中的内层游离溴可以迅速到达外层液体表面。同时,超重力环境下氧化液的液膜厚度和液滴尺寸极大减小,缩短了游离溴在氧化液中的扩散距离,提高了分子扩散速率,

这 2 点使得在一定温度、压力和 pH 的情况下,游离溴的解吸速率有根本性的突破。②超重力环境下,气液界面不断快速更新,相接触面积大大增加,总体积传质系数提高,传质过程极大强化<sup>[7]</sup>。以上 2 方面的原因使游离溴在短时间内与空气充分接触,吹脱率得以提高。但当超重力因子大于 84.67 后,吹脱率上升趋势减缓,文献[4]表明:随着超重力因子的增加,液体在填料中与气相接触的平均停留时间下降,当其大于 84.67 后,平均停留时间和平均体积传质系数均保持不变。因此,从吹出效果和操作费用考虑,超重力因子为 84.67 较适宜。

(2)总溴质量浓度为 2 000 mg/L 的氧化液中游离溴吹脱率的变化趋势比质量浓度为 250 mg/L 时的显著,当超重力因子大于 36.54 时,前者的吹脱率高于后者,较强的超重力场对高浓度氧化液中游离溴的吹脱效果显著,这说明超重力技术更有利于高浓度溴氧化液中游离溴的吹脱。

### 3.4 氧化液中总溴浓度对吹脱率的影响

在室温 20 ~ 22℃ 条件下,将已配制的模拟氧化液(pH 为 3.5)经旋转填料床在超重力因子为 84.67、气液体积比为 120 的常压操作条件下,通过改变总溴质量浓度(在 50 ~ 450 mg/L 内变化),考察:①单级吹脱时,氧化液中总溴浓度对游离溴吹脱率的影响;②不同总溴浓度的氧化液进行三级吹脱时游离溴的吹脱率,其试验结果见图 5。



1—三级吹脱;2—二级吹脱;3—一级吹脱

图 5 氧化液中总溴浓度对游离溴吹脱率的影响

由图 5 可知:

(1)氧化液中游离溴的吹脱率随总溴浓度的升高而增大。当总溴质量浓度由 50 mg/L 增加到 250 mg/L 时,游离溴的吹脱率快速上升;总溴质量浓度大于 250 mg/L 后,吹脱率上升趋势减缓。这是由于:在相同 pH 情况下,总溴浓度较低的氧化液中溴水解的程度比较大,与较高总溴浓度的氧化液相比,以游离态存在的溴的比例相对较小,液相传质推动力较小,吹脱率较低,随着总溴浓度的升高,游离态溴的含量逐渐上升,但上升幅度越来越小,液相传质

推动力上升的程度也减小,吹脱率的提高也开始减缓。

(2)第二级吹脱后不同总溴浓度的吹脱率普遍高于第三级吹脱。主要是因为第二级吹脱后的氧化液中的总溴浓度再次降低,水解加剧,游离溴浓度已经很小,使得第三级的吹脱率提高空间减小。

#### 4 结语

通过考察操作参数(超重力因子、气液比)和物性参数(pH、总溴浓度)对模拟氧化液中游离溴吹脱率的影响,得出以下结论:

(1)较适宜的操作条件为:温度为 20 ~ 25℃,氧化液 pH 为 3.5,超重力因子为 84.67,气液体积比为 120。

(2)在上述工艺条件下,氧化液中总溴质量浓度为 250 mg/L 的单级吹脱率高于塔设备的吹脱率(75% ~ 85%),经过三级吹脱后总吹脱率可达 93%。另外,由于超重力装置压降较小,两级吹脱的操作压降要小于塔设备的,故使用超重力装置对氧化液中游离溴进行两级吹脱,提高了吹脱率的同时又降低了气相动力消耗,经济性较好。

(3)在上述工艺条件下,总溴质量浓度为 2 000 mg/L 氧化液的单级吹脱率可达 94.5%,超重力技术

更有利于高溴浓度的卤水提溴,效果更显著。

(4)旋转填料床的适宜气液体积比为 120,气体用量比现有工艺中传统塔设备的大,但超重力设备的气相阻力要比塔设备小得多,从而降低了风机的全压,减少了设备与投资费用。

(5)旋转填料床体积小,其高度仅为传统塔设备的 1/10 ~ 1/5,使液相输送设备的能耗降低。

(6)将超重力技术用于卤水提溴工艺的吹出工序具有吹脱率高、床层压降低、运行费用少、占地面积小、维修方便的优点,工业应用前景良好。

#### 参考文献

- [1] 王寿武,卢伯南.溴素生产现状及展望[J].中国井矿盐,2004,35(2):9-12.
- [2] 王国强,冯厚军,张凤友.海水化学资源综合利用发展前景概述[J].海洋技术,2002,21(4):62.
- [3] 迟善武.新型溴素生产物料远程自动监控系统[J].工业仪表与自动化装置,2006(3):55.
- [4] 刘有智.超重力化工过程与技术[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [5] 焦纬洲,刘有智,刘建伟,等.超重力旋转床处理焦化氨氮废水中试研究[J].现代化工,2005,25(2):257-259.
- [6] 谢国勇.超重力旋转填料床特性及吹脱氨氮废水研究[D].太原:华北工学院,2000.
- [7] 柳来栓,谢国勇,刘有智.旋转填料床处理含氨废水实验研究[J].华北工学院学报,2005,25(2):257-25. ■

### 2009 亚洲物流展,全面展示物流行业发展成果

一年一度的亚洲国际物流技术与运输系统展览会(以下简称:亚洲物流展)将于10月26—29日在上海新国际博览中心隆重举行。2009亚洲物流展将吸引380家企业参展,展出面积达25 200 m<sup>2</sup>,预计接待全球6万名专业观众前来参观洽谈。

随着现代物流特别是物流信息化解决方案的加快发展,与物流、流通和制造业息息相关的 AUTO-ID 技术也被广泛应用。2009年主办方将首次特别规划 AUTO-ID 展区,全面展示 RFID、智能卡与自动辨识等应用系统。现场汇集来自美国、日本、新加坡、中国台湾、欧洲等国家和地区的100多家自动识别技术最具代表性的高端技术的厂商,为 AUTO-ID 科技在中国和亚太地区带来最前沿展示。其中,日本和中国台湾展商将以主题馆方式呈现展览。

继上届展会首次推出便广受关注的 AGV 展区将再一次为制造商打造品牌提供绝佳平台。中国是一个相当有潜力且成长速度很快的市场,许多国际公司早已瞄准了商机,而中国的多元化工业也给国际自动引导搬运车提供了一个广博的应用舞台。不仅在中国,AGV 将凭借它的高度自动化等优势扩展至整个亚洲。展会现场,来自德国汉诺威莱布尼兹大学的 Lothar Schulze 教授将面向各应用领域的专业人士详细介绍 AGV 的卓越技术,届时观众可以在第一时间了解到该项工业技术的最新业内动态。

本届展会将集机械搬运设备、仓储技术与车间设备、装载技术、物料搬运、内部物流系统与物流服务等众多产品领

域,汇聚各路精英展开同台比拼。

展会同期,主办方将与各大专业协会合作组织多场高层论坛和会议,包括“港口物流设备装卸与电气自动化控制研讨会”、“中国工业与物流业联动发展研讨会”、“2009 亚洲物流信息化国际峰会”、“中国食品物流设备供需研讨会”、“CeMAT 物流论坛——先进适用的物流系统技术”、“2009 化工物流高峰论坛”、“家电业供应链与 RFID 高峰论坛”、“外高桥保税区物流产业经贸洽谈会”等。同时为把握物流产业面临的全新发展机遇,2009 亚洲物流展将开拓在军工、零售、医药、铁路等物流领域的专业高峰论坛,满足不同行业观众和专业人士的信息需求。届时,该系列会议将邀请行业专家和学者深入讨论当前经济环境下物流业发展的热点话题,为现代物流业的良好发展出谋划策。

为最大程度推广本届展会,主办方整合多方资源,通过广告、直邮、电子快讯等途径开展市场宣传;更立足基础装备、铁路、交通运输、风能等重点行业进行贵宾买家邀请。2009 亚洲国际物流技术与运输系统展览会由中国物流与采购联合会、中国机械工程学会、德国汉诺威展览公司和汉诺威展览(上海)有限公司联合主办,并得到了中国机械工程学会物流工程分会、北京起重运输机械设计研究院等单位的全力支持。同期举行 2009 亚洲国际动力传动与控制技术展览会,两大工业盛会同台亮相,不仅为经济危机下企业力克难关恢复市场提供良机,更为国内外引入创新技术搭起贸易桥梁。(王婷)