

固态溴化钠提溴工艺试验研究

韩 芳

天津长芦汉沽盐场有限责任公司 天津市 300480

摘 要: 本试验在原有浓海水提溴的生产设备上用固态溴化钠 (NaBr) 溶解后, 通入氯气的方法提取溴单质, 且提取的溴单质经过过程监测即对离心工序的产品进行检测, 发现原产品和新产品检测结果无较大差异。成品检测, 也没有发现异常情况, 产品品质较好, 均为优级品。新旧化工产品液相色谱比较当中差异不大, 符合产品等级。固态溴化钠提取的溴素符合生产四溴双酚A (TBBA) 的原料要求。最后提出改进建议, 总结了固态溴化钠提溴的一些工艺操作方法, 为溴素提取提供了新途径, 有一定推广和研究意义。

关键词: 溴化钠; 四溴双酚A; 蒸馏提取

Br₂ (溴) 属于非金属元素在常态环境中为一种挥发性的呈红棕色液体存在, 其熔点和沸点分别为-7.2℃和58.8℃, 通常作为化工原材料起到基础性作用^[1], 目前主要在阻燃剂生产加工中广泛使用, 如DBDPE、TBBPA、BEO、BPS等产品, 有着成本低、效率高、性质稳定、附加值高、应用面广的特点^[2]; 在化学农药中作为杀虫剂、熏蒸剂等得到推广使用, 有着杀虫特异性高, 靶向性强的特点^[3]; 在医学治疗当中普遍作为镇定剂和消毒剂及抗菌药物使用, 有着价格低、合成药物化学性质稳定、制备药剂消耗低等的特点^[4]; 可作为感光材料, 在音响信息文字记录方面大显身手, 是传统摄影的成像材料, 有着信息记录稳定和感光度高等的特征^[5]; 同样在灭火剂^[6]和石油开发^[7]与二次精细化加工中起到重要作用。溴在化工基础应用上不可或缺, 且提取工艺多种多样。本研究结合我厂实际生产情况和化工生产技术能力进行固态溴化钠提溴的探究, 我厂主产化工原材料为四溴双酚A (TBBA), 为一种阻燃剂添加副产品, 生产四溴双酚A所使用的化工原材料溴素也是根据我厂早期研究通过浓海水提溴方法^[8]进行原有化工技术升级进行生产所得, 但每年冬季气温过低, 我厂从海水中提溴效率急剧降低, 且为从浓海水中提溴消耗过大, 导致四溴双酚A产品原料供应不足, 工厂产能下降。但由于目前市场上溴系列产品单价较高, 依赖采购作为原料生产不切合我厂发展实际, 为提高企业效益, 即以提高四溴双酚A化工产品的产量, 以降低溴系原材料消耗为目的, 我厂决定试用固态溴化钠提溴的方法, 提取溴单质。

1 试验对象与内容

1.1 试验对象

选择化学贸易公司提供的固态溴化钠 (NaBr), 为

白色颗粒状粉末, 易溶于水, 微溶于醇。产品规格为1吨/包, 主含量为99.3%, 其溴含量为77.6%。其化学分析^[9]见表1。

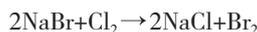
表1 固态溴化钠参数

主含量 %	不溶物 %	溴酸盐 %	硫酸盐 %	氯化物 %	总氮量	PH
99.3	0.01	0.001	0.002	0.2	0.001	6.8

1.2 试验内容

1.2.1 反应方程式及溶解度

①反应方程式



②溴化钠溶解度与温度的关系见图1

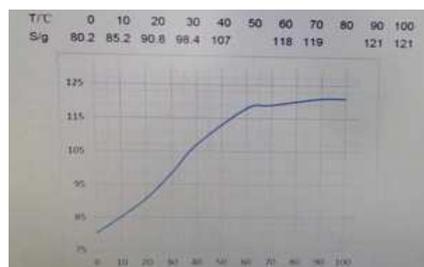


图1 溴化钠溶解度随温度变化的曲线

从图中可知溴化钠在50℃左右, 溶解度最大。因此, 在实际生产中, 控制溴化钠溶解液的温度, 以便保证达到最大溶解度, 最小能耗。

1.2.2 工艺过程控制

①溶解工序。先往配制罐中加入一定量的工艺水, 此次试验采用车间部分蒸汽冷凝水与工艺水混合的方法, 以提高溶解温度。向配制罐中投加一定量的固体溴化钠, 充分搅拌溶解。取样化验溶液浓度及PH值。

②调节PH值。将配制罐中的液体转移至储存池, 进行调酸工序。因氯气和溴在弱酸性或碱性中易发生水解, 所以溶液的PH值会影响反应效果^[8], 本试验需添加硫酸来增加溶液酸度, 抑制溴和氯气的水解, 最终提高氯气

作者简介: 韩芳 (1982.09-), 女, 汉族, 天津市, 本科, 职称: 中级化工, 主要研究方向: 溴素、四溴双酚A等。

的利用率和溴的提取率。PH值过低会造成硫酸成本的浪费,影响成本。最终本试验调节PH为3左右。

③蒸馏。将储备池内的液体经预热器预热后,准备进入蒸馏工序。开启蒸汽系统,温塔至60℃左右,打开完成液阀门、氯气阀门,调节好液体流量、氯气流量及蒸汽流量,转入正常操作。随时观察蒸馏塔颜色,尾气回收塔颜色,以能把尾气中的氯、溴吸收且尾气管呈白色或淡黄色为宜。控制蒸馏塔出口温度在85℃左右。

2 试验结果

2.1 成品溴素化验数据(见表2)

表2 成品溴素化验数据表

序号	溴素			蒸发	
	溴%	氯%	不挥发物%	PH	化合溴g/L
1	99.51	0.05	0.02	1.25	0.10
2	99.33	0.05	0.02	1.20	0.10
3	99.68	0.03	0.02	1.30	0.12

2.2 试验提取率

一批次共溶解溴化钠约15吨,产出溴素10.6吨,转化率为10.6/(15*0.776)≈91.1%。

2.3 固态溴化钠提取的溴素用于四溴双酚A的生产中

我厂进行了溴化钠提取的溴素使用试验,采用一对溴化釜进行投加试验,产出产品单独包装。经过过程监测即对离心工序的产品进行检测,发现原产品和新产品检测结果无较大差异(见表3)。成品检测,也没有发现异常情况,产品品质较好,均为优级品(见表4)。新旧化工产品液相色谱比较当中差异不大,符合产品等级(图2、图3)。

表3 离心工序对比图

名称	序号	离心色度	离心加热减量%
原溴素	1	19	1.19
	2	20	1.18
	3	24	1.03
新溴素	1	18	1.09
	2	22	1.10
	3	25	1.08

表4 四溴双酚A成品检测对比图

序号	主含量%	色度	干燥减量%	黑增
原溴素	99.17	15	0.07	10
新溴素	99.06	16	0.09	10

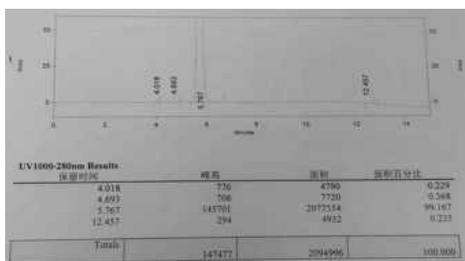


图2 原溴素主含量液相色谱图

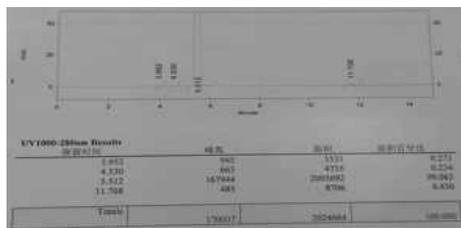


图3 新溴素主含量液相色谱图

3 结果讨论

经过我厂的溴化钠提取试验,溴化钠提取工艺相对成熟,溴素成品品质可以达到一级品要求;溴化钠提取的溴素,经过使用试验,产出产品品质较好,可以满足四溴双酚A装置的正常使用要求。现针对此次试验过程出现的问题,提出以下几点改进建议,一是固态溴化钠板结严重,不便于溶解,建议溶解前先进行粉碎处理。二是和海水提取的溴素相比较,固态溴化钠提取的溴素主含量偏低且不稳定,主要原因是试验过程中溴化钠配制浓度有波动,PH值调整不太稳定,建议对配制操作进行优化完善,固化工艺参数,同时对蒸馏工艺进行部分优化调整,以进一步提升产品品质;三是蒸馏塔内壁有附着杂质,提溴后需要进行冲塔操作,建议在今后生产中将调酸后的固态溴化钠溶液与海水提溴的完成液进行混合,稀释其不溶物,再进行混合蒸馏。

我厂采用固体溴化钠提溴的工艺试验取得初步成功,开辟了溴素提取的新途径,在以后的生产中可以随时根据市场行情,低价储备固态溴化钠,在冬季溴素原料价格紧张的时候进行此工艺的提取,节约成本,为企业创效益,此方法有一定的推广和研究意义。

参考文献:

- [1]公方薪,董勇,王泽武,赵奔腾,孙跃明,宗坤.溴资源分布及开发研究概述[J].山东化工,2017,46(20):50-52.
- [2]管若伶,吴杰龙.溴资源与主要提取技术研究进展[J].绿色科技,2021,23(16):223-227.
- [3]管若伶,王海增.溴资源与主要化工品[J].无机盐工业,2018,50(04):6-10.
- [4]黄泰博,王学林,张群成,王小丽,张静,马芸.盐酸氨溴索对急性呼吸窘迫综合征大鼠肺纤维化的影响[J].中国临床药理学杂志,2020,36(01):26-28.
- [5]王琦.感光材料的保存[J].影像技术,2003(01):52.
- [6]王静,王恩元.浅谈有机卤系阻燃材料火灾中的烟气毒性评估[J].西部探矿工程,2005(10):241-243.
- [7]张少平,漆定超,高永亮,杨林.关于溴代反应试剂在化工合成中的应用[J].当代化工研究,2021(22):77-78.
- [8]刘立平.浓海水提溴方法及存在问题的研究[J].盐业与工,2012,41(01):38-40.
- [9]中华人民共和国化工行业标准HG/T 3809-2006.