

# 电氧化-空气吹出酸法联合工艺在地下卤水提溴中的应用探索

杨洪军<sup>1\*</sup> 于筱禹<sup>2</sup> 杨彩霞<sup>3</sup> 李克兴<sup>4</sup> 刘伟<sup>5</sup>

1. 山东莱央子盐场有限公司 山东 潍坊 262738

2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所 天津 300192

3. 山东莱央子盐场有限公司 山东 潍坊 262738

4. 山东莱央子盐场有限公司 山东 潍坊 262738

5. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所 天津 300192

**摘要:** 本文探索了电氧化-空气吹出酸法联合工艺在地下卤水提溴中的应用, 文章介绍了地下卤水的组成与性质、电氧化技术原理及空气吹出酸法原理。并详细阐述了联合工艺的流程设计、各环节协同作用机制、实验装置与方法。实验结果显示, 预处理有效去除了卤水中的悬浮颗粒物及可能干扰提溴的杂质成分, 电氧化参数和空气吹出参数对提溴效果有显著影响。适宜的电流密度、电氧化时间、酸化pH值、气液比可最大化溴离子转化率和溴吹出率。本文为地下卤水提溴提供了一种高效、可行的联合工艺方案。

**关键词:** 电氧化; 空气吹出酸法; 联合工艺; 地下卤水; 提溴

**引言:** 地下卤水作为一种重要的自然资源, 富含丰富的溴元素, 对于溴化合物的生产具有重要意义。然而, 传统提溴工艺存在能耗高、环境污染大等问题, 亟需开发高效、环保的提溴技术。本文旨在探索电氧化-空气吹出酸法联合工艺在地下卤水提溴中的应用, 以期实现溴资源的高效提取和环境的可持续发展。通过详细阐述联合工艺的流程设计、各环节协同作用机制以及实验装置与方法, 本文旨在为地下卤水提溴提供一种高效可行的联合工艺方案, 推动溴资源开发利用技术的进步。

## 1 相关理论基础

### 1.1 地下卤水的组成与性质

地下卤水是古海水封存浓缩、地表溶滤富集及地质构造作用的共同影响形成的含盐量较高天然液态矿产, 常用于提取食盐、溴、碘等化工原料。其成分复杂, 不同地区、不同深度的地下卤水, 其成分和含量存在一定差异。地下卤水的密度一般在 $1.1-1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间, pH值通常在6-8之间, 呈中性或弱碱性。卤水中的溴离子主要以

溴化物的形式存在, 其浓度一般在几十到几百毫克每升不等。地下卤水的这些性质决定了其在提溴过程中需要考虑多种因素的影响, 如盐类对溴离子氧化和吹出的影响、卤水的酸碱度对反应的促进作用等。

### 1.2 电氧化技术原理

电氧化技术是利用电极反应将电能转化为化学能, 使卤水中的溴离子氧化为溴单质的过程。在电氧化过程中, 通常采用惰性电极(如铂电极、石墨电极等)作为阳极, 不锈钢电极等作为阴极。当直流电通过卤水时, 在阳极表面发生氧化反应:  $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$ , 溴离子失去电子被氧化为溴单质。在阴极表面则发生还原反应, 如  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$  (酸性条件) 或  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$  (中性或碱性条件)。电氧化技术具有氧化效率高、反应条件温和、易于控制等优点。通过调节电流密度、电解时间、电极间距等参数, 可以有效地控制溴离子的氧化程度和反应速率。此外, 电氧化过程不需要添加额外的氧化剂, 减少了化学试剂的使用和二次污染的产生。

### 1.3 空气吹出酸法原理

空气吹出酸法是一种常用的提溴方法, 其基本原理是利用溴单质易挥发的特性, 将酸化氧化后的卤水中的溴单质用空气吹出, 然后用酸液吸收。具体过程如下: 首先, 向卤水中加入酸化剂和氧化剂(如硫酸和氯气)将溴离子氧化为溴单质:  $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ 。然后, 将氧化后的卤水引入吹出塔, 从塔底通入空气, 溴单

**作者简介:** 杨洪军, 出生年月: 1977.11; 邮箱: dingxiangyhj@163.com; 单位: 山东莱央子盐场有限公司, 潍坊市寿光市, 262738

山东省重点研发计划 无氯海/卤水提溴技术与工艺及装备研发, 2023CXGC010417; 中央级公益性科研院所基本科研业务费, 电氧化法提溴工艺应用基础研究, R-JBYWF-2024-T10 资助。

质随空气从塔顶排出。吹出的含溴空气进入吸收塔,用酸液(如硫酸溶液)吸收溴单质: $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,生成含溴的酸液<sup>[1]</sup>。最后,对含溴酸液进行进一步处理,如蒸馏、冷凝、精制等,得到溴产品。空气吹出酸法具有操作简单、设备投资少、适用于大规模生产等优点。

## 2 电氧化-空气吹出酸法联合工艺原理

### 2.1 联合工艺的流程设计

电氧化-空气吹出酸法联合工艺将电氧化与空气吹出酸法结合,高效实现地下卤水提溴,流程含卤水预处理、酸化、电氧化、空气吹出、吸收及产品提纯等环节。地下卤水先从储存池进入预处理单元,经过滤、沉淀去除悬浮颗粒物、有机杂质及部分高价金属离子,防其污染电极、堵塞设备或干扰反应。预处理后卤水进调节池稳定流量和浓度。接着,卤水进入酸化槽,加硫酸调pH至2.0-3.0,之后泵入电氧化槽,在直流电作用下,溴离子于阳极氧化为溴单质。酸化后的含溴卤水进吹出塔,与塔底通入的循环空气逆流接触,溴单质被吹出,含溴空气进吸收塔。吸收塔内,含溴空气被二氧化硫水溶液吸收生成氢溴酸溶液,尾气净化后部分返回吹出塔循环。循环富集到一定浓度后,再次氧化、蒸馏、精制得到高纯度溴产品。流程靠设备连接,可自动化控制并实时调节参数。

### 2.2 各环节的协同作用机制

联合工艺里各环节紧密配合、协同增效,提升地下卤水提溴效率。预处理环节是基础,去除杂质能防止其在电氧化时沉积电极表面,降低电极活性、影响溴离子氧化效率,还可减少对吹出塔填料的堵塞,保障气液良好接触,提升吹出效果;电氧化环节把溴离子氧化成溴单质,为空气吹出提供物质支撑,合理控制参数能最大程度转化溴离子、减少溴损失,且及时排出产生的氢气,消除安全隐患;酸化环节调节卤水pH值,与空气吹出协同。酸性环境增强溴单质挥发性、抑制其与水反应,减少损耗,让电氧化后的溴单质更易被空气携带,实现高效衔接;空气吹出环节则是将溴单质从卤水中有效分离出来的关键步骤,其吹出效率受到电氧化和酸化条件的共同影响。吹出的溴单质随后被吸收环节捕获,避免了挥发损失,而吸收后的溶液则可作为后续产品提纯的原料。通过这些环节的紧密配合和协同作用,整个工艺构成了一个有机整体,显著提高了提溴效率和稳定性<sup>[2]</sup>。

## 3 实验装置与方法

### 3.1 实验材料与试剂

实验所用地下卤水取自山东某卤矿区,其主要成分

如下:溴离子浓度150-200mg/L,氯离子浓度25g/L,钠离子浓度12g/L,镁离子浓度3.5g/L,钙离子浓度1.8g/L,铁离子浓度5.2mg/L,pH值7.8,总矿化度320g/L。实验中使用的试剂包括硫酸(分析纯,98%)、二氧化硫(工业级,99.9%)、氯气(工业级,99%)、氢氧化钠(分析纯,96%)、盐酸(分析纯,36%)等,均购自正规化学试剂厂家。

实验所用的仪器设备有:电氧化槽(自制,材质为聚氯乙烯,容积10L)、钛基钎铈涂层电极(阳极)、不锈钢电极(阴极)、直流电源(输出电压0-30V,电流0-10A)、吹出塔(有机玻璃材质,高度1.2m,直径0.15m,内装聚丙烯阶梯环填料)、吸收塔(有机玻璃材质,高度1.0m,直径0.12m)、空压机(最大风压0.6MPa)、蠕动泵(流量范围0-5L/h)、pH计(精度0.01)、离子色谱仪(检测溴离子浓度)、分光光度计(测定溴单质含量)等。

### 3.2 实验装置搭建

实验装置选用耐卤水腐蚀的有机玻璃和聚氯乙烯材质构建。先进行卤水的酸化处理,酸化槽中调节卤水pH值后,卤水流入电氧化槽。在电氧化槽内,阳极与阴极平行放置,间距保持5cm,电极浸入卤水深度为20cm。槽体配备进、出液口,分别连接至调节池(用于预处理卤水)和酸化槽(进行pH值调整)。经酸化后的卤水由电氧化槽进一步处理,其出液口通过蠕动泵与吹出塔底部相连。吹出塔前管路上设有硫酸添加口和pH计探头,可实时监测并调节卤水的pH值,确保最佳吹出条件。吹出塔底部有空气进口,连接空压机;顶部有出气口,连接吸收塔底部;底部还有卤水出口,用于排出吹出后的卤水。吸收塔顶部有吸收液进口,连接二氧化硫水溶液储存罐;底部有出液口,收集吸收后的溶液;塔顶有尾气出口,连接尾气处理装置。整个装置管道装有阀门和流量计,各设备连接密封良好,防止漏气漏液。

### 3.3 实验步骤

(1) 卤水预处理:取地下卤水,用滤膜过滤悬浮颗粒物,加氢氧化钠溶液调pH至9.0,搅拌30分钟,静置1小时后取上清液过滤。

(2) 酸化处理:电氧化后的卤水进入酸化槽,滴加硫酸调pH至2.0-3.0,搅拌10分钟。

(3) 电氧化处理:将经过酸化处理的卤水加入电氧化槽。开启直流电源,并根据实验需求设定电流密度在5-25mA/cm<sup>2</sup>范围内;设定电氧化时间,通常为10-60分钟,根据实验具体情况确定;在电氧化过程中,每10分钟取样一次,测量溴离子浓度和溴单质含量,以监控反

应进程。

(4) 空气吹出: 用蠕动泵将酸化卤水送入吹出塔, 控制流量20L/h, 通入空气, 流量0.5-2.5m<sup>3</sup>/h, 。

(5) 吸收与产品制备: 吸收塔加二氧化硫水溶液吸收含溴空气, 吸收液氧化后蒸馏、冷凝得溴产品。最后优化实验参数<sup>[3]</sup>。

### 3.4 分析检测方法

(1) 溴离子浓度测定: 用离子色谱仪, 色谱柱为阴离子交换柱, 流动相是碳酸钠-碳酸氢钠混合溶液, 流速1.0mL/min, 柱温30℃, 进样量20μL, 依保留时间定性、峰面积定量。

(2) pH值测定: 用精密pH计, 测定前用标准缓冲溶液校准。

(3) 悬浮颗粒物含量测定: 用重量法, 卤水通过恒重滤膜过滤, 烘干称量滤膜增重计算含量<sup>[4]</sup>。

## 4 电氧化-空气吹出酸法联合工艺实验结果与分析

### 4.1 预处理效果分析

预处理后, 地下卤水中的悬浮颗粒物含量从预处理前的125mg/L降至15mg/L, 去除率达到88%, 有效减少了颗粒物对后续设备的堵塞和对电极的污染; 铁离子浓度从5.2mg/L降至0.3mg/L, 去除率为94.2%, 锰离子浓度从2.1mg/L降至0.2mg/L, 去除率为90.5%, 避免了这些高价金属离子在电氧化过程中在电极表面发生沉积, 保证了电极的活性。预处理后卤水的pH值为7.5, 矿化度基本保持不变, 溴离子浓度略有变化(从350mg/L变为348mg/L), 说明预处理过程对溴离子的损失较小。总体来看, 预处理效果良好, 能够满足后续电氧化和空气吹出工艺的要求, 为联合工艺的高效运行奠定基础。

### 4.2 电氧化参数对提溴效果的影响

通过调整电流密度和电解时间, 研究了电氧化阶段对溴离子氧化的影响。结果显示, 适宜的电流密度范围在15-20mA/cm<sup>2</sup>, 能有效提升溴离子氧化率至88%-89%, 而过高的电流密度提升效果有限且能耗增加。电解时间方面, 30-40分钟为最佳, 此时溴离子氧化率接近饱和, 综合考虑生产效率和能耗, 此时间范围最为经济合理。

### 4.3 空气吹出参数对提溴效果的影响

#### 4.3.1 酸化pH值的影响

在空气流量1.5m<sup>3</sup>/h、吹出时间30分钟的条件下, 卤水(液体)流量20L/h的固定条件下, 当酸化pH值为4.0时, 溴吹出率为65%; 随着pH值降低, 吹出率逐渐提高, pH值为3.0时, 吹出率为80%; pH值为2.5时, 吹出率为88%; pH值为2.0时, 吹出率为89%; 当pH值降至1.5时, 吹出率为88%。这是因为在酸性条件下, 溴单质的挥发性增强, 利于吹出, 但pH值过低时, 会加剧设备的腐蚀, 同时硫酸消耗增加。因此, 适宜的酸化pH值为2.0-2.5。

#### 4.3.2 空气流量的影响

在酸化pH值2.5、吹出时间30分钟的条件下, 当空气流量为0.5m<sup>3</sup>/h时, 溴吹出率为40%; 随着空气流量的增加, 吹出率逐渐提高, 空气流量为1.5m<sup>3</sup>/h时, 吹出率为70%; 空气流量为2.0m<sup>3</sup>/h时, 吹出率为85%; 当空气流量为2.5m<sup>3</sup>/h时, 吹出率为91%, 但此时能耗增加, 且可能将部分卤水带入吸收塔。综合考虑, 适宜的空气流量为2.0m<sup>3</sup>/h。

### 结束语

本文通过实验验证了电氧化-空气吹出酸法联合工艺在地下卤水提溴中的可行性和高效性。该工艺不仅提高了溴离子的转化率和溴的吹出率, 还有效减少了化学试剂的使用和二次污染的产生。未来, 可进一步优化工艺参数和设备设计, 降低能耗和成本, 提高生产效率。此外, 该联合工艺还可拓展应用于其他含溴资源的开发利用, 为实现溴资源的可持续利用提供技术支持。

### 参考文献

- [1]潘玉强, 赵亮, 邱国亮, 何加海, 刘建路. 超滤技术处理地下卤水应用研究[J]. 纯碱工业, 2020(03): 7-11.
- [2]张晓, 纪志永, 汪婧, 等. 电氧化法地下卤水提溴探究及条件优化[J]. 化工学报, 2021, 72(4): 2123-2131. DOI:10.11949/0438-1157.20201243.
- [3]赵次嫻, 赵淑宏, 陈龙, 金利平, 岑家山, 雷吟春, 廖圆, 孟云, 高伟荣, 王凯. 电氧化法处理有色行业废水中COD工艺的研究[J]. 广东化工, 2022, 49(10): 78-81.
- [4]王静海. 空气吹出法海水提溴各工序无人化操作的探讨[J]. 天津化工, 2025, 39(3): 162-164. DOI:10.3969/j.issn.1008-1267(2025)03.045.