

空气吹出碱法工艺在海水提溴中的效率与成本控制研究

龚伟¹ 刘泽森¹ 周鑫¹ 杨波平¹ 邓泽斌¹ 刘伟^{2*}

1. 中国铁建昆仑投资集团有限公司 四川 成都 610040

2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所 天津 300192

摘要：空气吹出碱法工艺作为海水提溴的重要技术手段，在溴资源开发中具有重要地位。本文围绕该工艺吹出过程中的效率与成本控制展开研究，阐述了其工艺原理及流程，分析了影响提溴效率的关键因素并进行优化实验，探讨了工艺的成本构成，提出了相应的成本控制策略。研究旨在为提升空气吹出碱法工艺在海水提溴中的经济性和高效性提供参考，推动海水溴资源的合理开发与利用。

关键词：空气吹出碱法工艺；海水提溴；提溴效率；成本控制

1 空气吹出碱法工艺原理及流程

1.1 工艺原理

空气吹出碱法提溴核心原理基于溴离子氧化、溴单质吹出与吸收反应。海

水中溴离子浓度多在50-60mg/L，提取时先对海水酸化，一般加酸使pH降至3.0-3.5，抑制溴的水解反应，提高氧化率。接着向酸化海水通入氯气作氧化剂，发生反应 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ ，酸性条件下氯气将溴离子氧化为溴单质，其部分溶解、部分游离。随后向含溴海水通入空气，因溴单质有挥发性，在空气夹带下，依据传质原理，溴单质经气液界面进入空气中并被吹出。再用碱液（常为氢氧化钠溶液）吸收，反应生成溴化钠和溴酸钠混合溶液实现溴富集。最后酸化该混合溶液，溴离子与溴酸根离子反应重新生成溴单质，即 $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，得到高浓度溴产品^[1]。

1.2 工艺流程

空气吹出碱法海水提溴有多个关键流程，一是海水预处理。从海洋抽取的海水经格栅过滤，去除悬浮颗粒物、藻类等杂质，避免后续设备沉积堵塞、影响工艺运行。过滤后的海水进入调节池，调节水质水量，使流量与成分相对稳定，为后续提供稳定原料。二是酸化氧化。预处理后的海水在管路中加入定量酸将pH调至3.0-3.5后通入氯气，进入氧化塔进一步反应提高氧化率。在酸性环境中，氯气与溴离子发生氧化反应生成溴单质，在静态混合器作用下，海水与酸、氯气充分混合，确保反应充分。三是空气吹出。含溴海水被泵入吹出塔，压缩空气从塔底通入，在填料表面与海水充分接触，溴单质挥发被空气携带，含溴空气进入吸收塔。四是碱液吸收。吸收塔内氢氧化钠溶液与含溴空气逆流或顺流接触，溴单质被吸收形成混合液，空气经捕沫塔净化后循

环应用。五是溴单质蒸馏精制。混合液酸化使溴化钠和溴酸钠反应生成溴单质，经蒸馏、冷凝提纯得液态溴。

2 空气吹出碱法工艺提溴效率研究

2.1 实验材料与方法

实验所用海水取自某沿海地区，经预处理后，其主要成分如下：溴离子浓度58mg/L（即58ppm），pH值8.2。实验中使用的试剂有硫酸（分析纯，浓度98%）、氯气（工业级，纯度99%）、氢氧化钠（分析纯，浓度96%）等。实验装置采用小型模拟设备，包括酸化氧化反应器（容积200L）、吹出塔（填料高度1.2m，直径0.2m，内装聚丙烯填料）、吸收塔（填料高度1.2m，直径0.2m）、空压机（最大风压0.5MPa）、计量泵、pH计、氯气流量计等。

实验方法：取一定量预处理后的海水加入酸化氧化反应器，通过计量泵加入硫酸调节pH值，然后通入氯气进行氧化反应，反应时间30分钟。氧化后的海水泵入吹出塔，同时开启空压机向吹出塔通入空气，控制空气流量和吹出时间。含溴空气进入吸收塔与氢氧化钠溶液反应，吸收后的碱液收集后进行酸化处理，通过容量滴定法测定溴的含量，计算提溴效率。提溴效率计算公式为：提溴效率 = (实际提取溴量/海水中总溴量) × 100%。

2.2 影响提溴效率的关键因素分析

2.2.1 氧化条件

氧化条件对提溴效率有着重要影响，其中包括氯气用量、反应pH值和反应时间。氯气用量不足时，溴离子氧化不完全，提溴效率低；用量过多则会增加成本，还可能导致过量氯气进入吹出系统，影响后续吸收过程。实验表明，当氯气与溴离子的摩尔比为1.2 : 1时，氧化效果最佳，提溴效率可达85%；当摩尔比降至1.05 : 1时，

提溴效率降至60%。pH值同样关键, pH值过高, 氯气的氧化性减弱, 溴离子氧化不完全; pH值过低, 会增加硫酸的消耗, 且可能导致设备腐蚀。当pH值为3.0时, 提溴效率最高, 达到85%; 当pH值升至4.0时, 提溴效率降至70%; 当pH值降至2.0时, 提溴效率虽略有上升至87%, 但硫酸消耗量增加。

2.2.2 吹出条件

吹出条件中的空气流速、吹出温度、吹出时间以及液体流量(或气液比)是影响提溴效率的重要因素。空气流速的选择需平衡携带溴单质的效果与能耗。流速过小会导致溴单质吹出不充分, 而流速过大则会增加能耗, 并可能携带海水雾滴至吸收塔。当空气流速为10m³/h时(气液比100:1), 提溴效率为80%; 流速增至15m³/h(气液比150:1)时, 效率提升至85%; 流速进一步增加至20m³/h(气液比200:1)时, 效率提升有限(仅上升1%), 但能耗显著增加(增加30%)。吹出温度对溴单质的挥发有显著影响, 温度升高, 溴的挥发性增强, 提溴效率提高, 但温度过高会增加加热能耗。在常温(25°C)下, 提溴效率为80%; 当温度升至35°C时, 效率达到92%; 但加热能耗增加40%。

2.2.3 吸收条件

吸收条件中碱液浓度、碱液用量和吸收温度会影响提溴效率。碱液浓度过低, 无法充分吸收溴单质, 导致溴损失; 浓度过高, 会增加氢氧化钠的消耗, 且可能使吸收液粘度增大, 影响传质效果。当氢氧化钠浓度为10%时, 提溴效率为80%; 浓度为15%时, 效率达到85%; 浓度为20%时, 效率为84%, 但氢氧化钠用量增加。碱液用量不足, 吸收不完全; 用量过多则增加成本。至于吸收温度, 通常常温条件(如25°C)下即可满足溴单质的吸收需求, 此时提溴效率为80%。因此, 在常规操作中, 维持吸收塔在常温条件下运行是经济且有效的选择^[2]。

2.2.4 海水成分

对于特定来源的海水, 其成分相对稳定, 通常不会在短时间内发生大幅度变化。然而, 在提溴过程中, 仍需注意海水中某些成分对提溴效率可能存在的潜在影响。至于镁离子, 虽然在某些条件下(如pH值较高时)可能形成氢氧化物沉淀, 但在本提溴工艺的酸性氧化阶段(pH值调至3.0左右), 镁离子不易形成沉淀。钙离子虽然容易与硫酸生成硫酸钙沉淀, 但海水中其浓度较低, 一般不易形成硫酸钙沉淀, 但有可能在填料塔局部地方形成不溶物沉淀。因此, 在本实验条件下, 镁离子浓度对提溴效率的直接影响有限。对于本实验所使用的特定海水, 氯离子和镁离子浓度在常规范围内对提溴效率的直

接影响较小。但在实际应用中, 仍需根据具体情况对海水成分进行监测, 以确保工艺的稳定性和高效性。

2.3 提溴效率优化实验

基于上述关键因素分析, 进行正交实验优化工艺参数。选取氧化pH值(A)、空气流速(B)、碱液浓度(C)、吹出温度(D)四个因素, 每个因素设3个水平, 如下表所示:

表1 正交实验参数设计表

因素	水平1	水平2	水平3
A: 氧化pH值	2.5	3.0	3.5
B: 空气流速 (m ³ /h)	12	15	18
C: 碱液浓度 (%)	12	15	18
D: 吹出温度 (°C)	20	25	30

通过正交实验, 得出最优工艺参数组合为: 氧化pH值3.0, 空气流速15m³/h, 碱液浓度15%, 吹出温度25°C。在此条件下进行验证实验, 提溴效率达到88%, 相比优化前提高了3%。

3 空气吹出碱法工艺成本构成分析

3.1 原料成本

原料成本在空气吹出碱法工艺总成本中占比较大, 主要包括硫酸、氯气、氢氧化钠等。硫酸用于海水酸化, 根据实验数据折算, 每吨溴消耗92.5%硫酸约2.5吨, 每吨92.5%硫酸售价按600元计; 每吨溴消耗氯气0.7吨, 每吨氯气售价按500元计; 每吨溴消耗32%氢氧化钠2.5吨, 每吨32%烧碱按1200元计; 则每吨溴原料成本为4850。

3.2 能耗成本

能耗成本主要聚焦于电力消耗。根据实验设备(泵、空压机等)折算, 吹出过程中, 每吨溴消耗电能约5500吨电, 电价按0.7元/kwh计, 吹出部分为3850元^[3]。

4 空气吹出碱法工艺成本控制策略

4.1 优化工艺参数

优化工艺参数是降低成本的有效手段, 同时确保提溴效率不受影响。在氧化阶段, 通过精确控制氯气与溴离子的摩尔比, 例如将其调整至最佳比例1.2:1, 可以避免氯气的过量使用, 从而减少氯气的消耗成本。此外, 将反应pH值精准控制在3.0, 不仅能保持较高的提溴效率, 还能显著减少硫酸的用量, 进一步降低成本。在吹出环节, 通过调整空气流速至适宜的15m³/h, 并维持吹出温度在25°C, 可以在保证提溴效率的同时, 有效降低能耗。

4.2 引入先进技术与设备

引入先进的技术和设备对于提升工艺效率和降低成本同样至关重要。采用新型填料填充吹出塔和吸收塔, 可以大幅增加气液接触面积, 显著提升传质效率, 进而

增强提溴效果。另外，引入自动化控制系统可以实现工艺参数的精确控制和实时监测。这种智能化管理能够大幅减少人为操作误差，确保提溴效率的稳定性，并有效降低原料和能耗的浪费。同时，耐腐蚀材料还能提高设备的稳定性和可靠性，确保工艺的连续稳定运行^[4]。

4.3 强化成本管理与监督

强化成本管理与监督是成本控制的重要手段。建立成本核算体系，对各项成本进行精细化核算，明确成本控制责任，将成本控制指标分解到各个岗位，提高员工的成本意识；加强对原料采购的管理，通过批量采购、

与供应商签订长期合同等方式，降低原料采购价格，每吨原料可降低成本。定期对成本控制情况进行监督检查，及时发现问题并采取措施整改，确保成本控制策略的有效实施。

5 空气吹出碱法工艺与其他提溴工艺的对比分析

工业上应用最广泛的提溴方法是水蒸汽蒸馏法和空气吹出法，其它提溴方法都还处于实验室研究阶段或只有少量扩试应用于示范工程中，尚未见大规模工业化生产的报道。其中空气吹出法在国内沿海地区应用广泛。下表总结了各种提溴方法的优缺点及应用范围。

表2 各种提溴方法比较

方法	优点	缺点	应用范围
水蒸汽蒸馏法	工艺成熟，操作简单，成本低	水蒸汽消耗量大 原料品位要求高	溴含量5 g/L以上原料； 工业应用
空气吹出法	原料适应性强 适合大规模、自动化生产 相比酸法，碱法的氯气消耗可节省一半， 工艺操作过程稳定易控制。	受温度影响大，适用于10°C以上 设备庞大，能耗高	溴含量50-100 ppm左右原 料；工业应用
离子交换树脂法	溴浓度适用范围广 适用温度范围广，0~60°C 电耗低、设备紧凑、易操作、投资小	对树脂物理性能、化学稳定性要求 蒸汽消耗量大	室内研究，尚未大规模工 业化应用
溶剂萃取法	设备小、投资少、操作简单灵活 适宜与制取溴系有机衍生物进行联产	高性能萃取剂来源较窄 受卤水浓度影响较大	室内研究，尚未大规模工 业化应用
乳状液膜法	集萃取、洗涤和再生一步完成 操作简便、节约能源、选择性高	表面活性剂成本较高，对环境有污染 后续分离过程较为复杂	室内研究，尚未大规模工 业化应用
气态膜法	理论能耗降低50%以上 实现了吹出和吸收过程的耦合 设备体积小，节约占地面积	膜寿命及污染问题有待解决	尚未大规模工业化应用
超重力法	气相阻力是吹出塔的1/2~1/3 气液比极大，远超空气吹出法 设备体积小，液相输送设备能耗低	超重力分离机制备要求较高	室内研究，尚未大规模工 业化应用

结束语

空气吹出碱法工艺在海水提溴中具有较高的应用价值，但其效率和成本控制仍有较大提升空间。通过对影响提溴效率的关键因素进行优化，可显著提高提溴效率；对成本构成进行分析并采取针对性的控制策略，能有效降低工艺成本。同时，注重技术的实际应用与推广，使研究成果转化为生产力，为海水提溴产业的可持续发展提供有力支持。

参考文献

[1]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.

[2]陈倩群,魏春荣.基于生产情境构建工艺流程模型的“海水提溴”教学[J].中学化学教学参考,2024(26):58-61.

[3]柴澍婧,张文燕,郝晓翠,等.大数据时代背景下的海水提溴发展展望[J].应用化工,2023,52(6):1813-1815,1822.

[4]张明.海水中氯化钠和溴的提取方法[J].化工管理,2019(7):84-85.