

国外溴的制造和利用

本所五室三组 毕东峰

一、概 况

自1826年溴被发现之后^[1], 仅在照相业上应用。直至从苦卤、天然咸水中提取溴的工业兴起后, 才开始应用于医药工业。1921年发现利用二溴化乙烯(简称 EDB, 分子式为 $C_2H_4Br_2$) 可以除去汽缸中的氧化铅沉积物, 避免了汽缸运转的障碍。于是制溴工业得以迅速发展。尤其到第二次世界大战期间, 因急需燃料汽油要求生产大量的 EDB, 促使了有关国家的科研人员寻求新的更大的溴资源及其提制技术。由此成功地发展了从海水中提取溴的工艺。此后, 溴的世界产量逐年骤增, 至 1973 年已达 20 万吨/年的规模。据估计, 溴的世界总产量的 60~70% 是用来制造 EDB 的。但是近年来, 随着科研工作的进展, 溴的应用范围越来越广。目前已在照相、医药、有机合成、农药、印染、塑料、耐燃防火材料、染料、香料等方面占有重要的地位。而且新的用途^[26, 27] 还在不断探索。本文简介世界溴素生产概况和有关科研方面的进展以及溴与其衍生物在各方面的应用。

二、资 源

溴是以阴离子状态存在于自然界的。其中 95% 是在地球的外壳上, 在地球外壳上成结合态的溴的近似比例平均值为 $1.6 \times$

$10^{-4}\%$ 。而地球上最为丰富的溴资源是海水, 其中含溴总量为 9.1×10^{13} 吨。其他如苦卤、盐湖卤水、油(深)井水、泉水和某些盐沉积物都是重要的溴资源来源。如美国的墨西哥州、俄亥俄州、西弗吉尼亚州, 苏联, 意大利以及以色列地区等地的某些天然卤水或泉水中含有较为丰富的溴。而溴化物的组成变化很大, 液态资源中溴的含量为 0.1~0.4%。表 1 列出一些主要产溴国家某些资源的含溴量。

三、特性与应用

溴在常温下是液体, 呈红色, 易挥发, 是强氧化剂。它的某些物理常数见表 2。

溴的标准氧化电位为 -1.087 伏。溴的结合力比氯小, 因而反应比氯稳定而温和, 副产物少, 收率高, 反应机率大。由于溴的原子容积比氯大, 所以反应时易引起位阻现象, 使置换、加成等反应比氯困难。但是在置换、加成反应中未发现如氯那样的特异行为。溴对生物具有特异的生理作用。尤其是在接触溶时, 必须小心, 以防灼伤皮肤, 这种灼伤恢复很慢。同样溴的蒸气也是很危险的。其极限度见表 3。

人们利用上述溴的特性, 开辟了多种用途。因此广泛应用于无机化学制品、照相材料、医药、染料、中间体等方面。溴主要用于制造二溴化乙烯。近年来, 世界上很多国家已注意到大气中铅污染的严重性, 所以尽

表 1

世界典型溴资源的含溴量

原 料 水 来 源	溴 含 量		
	克/立升 ^(2~4)	重 量 % ⁽⁵⁾	P.p.m. ⁽⁶⁾
海 水	0.065		65~70
德国 Stassfurt 岩盐矿光卤石母液	2.5~4.5		
美国墨西哥州天然卤水	1~3		1300~2100
美国阿肯色州天然卤水			3800~5000
美国俄亥俄州天然卤水	4		
美国苏里兹湖咸水		0.085	
苏联 Sakscoe Ozero 湖水		0.28	
突尼斯 Sebkhah-el-Melah 湖水		0.25	
日本制盐苦卤	2~4		
以色列地区死海卤水	4~4.5	0.4~0.6	大于 5000

表 2 溴的物理常数

比 重	(d ₄ ²⁰) 3.1396
融 点	-7.25 ± 0.05℃
沸 点	58.8℃
层 析 率	(D ₄ ²⁰) 3.1226
粘 度	(25℃) 0.99厘泊
表面热力	(25℃) 39.8达因/厘米
热 容 量	固(-23.15℃) 0.0886卡/克 液(25℃) 0.11卡/克 气(约228℃) 0.0553卡/克
熔 化 热	(-7.25℃) 15.80卡/克
气 化 热	(59℃) 44.8卡/克
临界温度	311℃
临界压力	102大气压
膨胀系数	(20℃~30℃) 0.0011/℃
电 阻 抗	(25℃) 6.5 × 10 ¹⁰ 欧姆/厘米

力减少四乙基铅的利用。如美国,二溴化乙烯的需要量每年的增长量小于2%。而在农药、塑料、抗燃剂、灭火剂、有机合成方面对溴的需要量却飞速地增长。

现列出溴的某些化合物的特性,来看它的应用范围。

(一)化学反应的特性

1. 溴化银: 见光分解,为照相感光材料的重要成分之一。

2. 二溴化乙烯: 作为航空和汽车燃料抗震剂中的重要组份,以防止汽缸中氧化铅沉积,是十分重要的有机溴化合物。其组成见表4。1963年日本规定的抗震剂加入量为1.33毫升/每加仑汽油。

表 4 汽油抗震剂组成(重量%)

四乙基铅	航空用油 61.41	汽车用油 61.48
二溴化乙烯	35.68	17.86
二氯乙烯	—	18.81
煤油、染料、稳定剂	2.91	1.85

3. 溴化烷烃类: 这类化合物有溴甲烷、溴乙烷、溴丙烷等,均比氯化烷烃的沸点高,可以在低温、低压下起反应,收率也高,因而较多地应用于染料、医药的合成上。

表 3 溴蒸气的近似暴露极限

人 的 暴 露 条 件	溴蒸气浓度 P.p.m.
最大允许浓度(无其他干涉)	
长期暴露(几个小时)	0.1~1
短期暴露($\frac{1}{2}$ ~1小时)	4
最高可嗅到气味	~3.5
对喉头引起刺激的最高量	15
短时间内可危及生命($\frac{1}{2}$ ~1小时)	40~60
在很短时间内迅速致命(< $\frac{1}{2}$ 小时)	1000

4.有机锡的制造: 有机锡是工业上重要的有机体之一。目前在杀菌、防腐、氯乙烯树脂的稳定剂中,对有机锡的需要量正在增加。将溴烷烃(如溴丁烷)与金属锡在微量碘、镁的存在下,在乙醚中生成溴丁烷锡,再将其与碱反应生成烷基锡(C_4H_9)₂SnO。这种烷基锡为极重要的有机锡中间体。若利用氯丁烷,则难以与金属锡直接起烷基变应。

(二)对生物作用的特性

溴化物对生物的神经系统能起镇静和催眠作用,又具有杀菌、杀虫的效果。因而适用于医药、农药方面。尤其是近年来在农药上发展极快,其需要量仅次于二溴化乙烯。

1.医药上: 镇静催眠剂: α -溴异戊酰胺。杀菌消毒剂: 溴、红汞。

2.农药上: 薰蒸剂: 溴甲烷为效果良好的除虫薰蒸剂,也是很有效的土壤薰蒸剂。

杀线虫剂: 二溴化乙烯广泛地用于蔬菜地以杀线虫。溴氯丙烷(简称CBDP),使用期长,药害少,效果比EDB大2—3倍,用于果树、花生等作物除线虫用。

杀虫剂: 二甲基二溴二氯磷酸三乙酯。因对人体的毒性小,可作卫生药品和农药。

(三)耐 燃 性

应用溴化物作为塑料的耐燃剂,已引起人们的重视,为塑料用作建筑材料提供了可能性。已知的耐燃剂有,3—2,3—二溴丙磷酸盐,四溴乙烷,四溴双酚-A和四溴酞酐等。

(四)发 色 性

将溴加入染料中,不仅使染料呈现鲜明的颜色,而且能增进染料着色性与坚牢强度。如溴靛青染料能发蓝光。

(五)比 重 大

因溴化物比重大,四溴乙烷可作选矿介质。此外,植物油溴化后成为溴化油,可用作比重调整剂,添加于清凉饮料中。

(六)灭 火 性

溴氯乙烷毒性小,蒸气压低,具有迅速灭火性能,是飞机的优质灭火剂。三氟溴乙烷为优质灭火剂。

(七)发 香 性

合成香料 ω -溴苯乙烯具有风信子香味,可用作肥皂香料。

(八)氧 化 性

溴及其酸式盐均为强氧化剂。如溴酸盐可用作整发型的水烫发液。也可用来改进小麦面粉的烘焙质量。亚溴酸钠目前是国际上纺织业的高效退浆剂、上浆剂和氧化剂。在染色工序上也起着优良的作用。因此得到普遍使用^[28]。

(九)橡胶质量的改进

溴化橡胶比普通橡胶更能和其他橡胶、纤维、金属等粘合,而且与普通橡胶混合时,其抗强力大。

(十)吸湿性大

溴化锂吸湿性大,所以溴化锂吸收式冷冻机,可用于大厦、工厂的冷房。

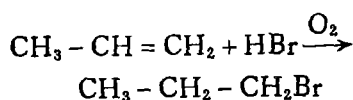
(十一)催化作用

人们熟知的有碳氢化合物的气相接触氧化是利用溴化氢作为气相催化剂的。其原因是溴化物容易生成自由基或离子。

(十二)特殊反应

1.反马珂尼可夫(Markownikoff)反应:

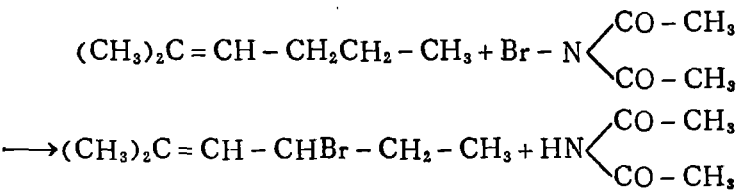
在非对称型的烯烃中加入溴化氢,反应过程中有少量氧和氧化物存在时,则产生过氧化效应。如:



法国的阿格尼珂 (arganico) 公司以蓖麻油为原料制成了尼龙11。

在碳化氢溴化时，琥珀酸亚铵中的溴取代磷甲烯基这种特殊的方法。这种方法称为

2. 霍尔—撒格拉尔(Woll Ziegler)反应： W—Z 反应。反应式如下：



现将溴化物的用途列于表 5。

表 5 一些溴化物的用途

用 途	溴 化 物 名 称
照相材料	溴化银、溴化锌、溴化钾、溴化钙、溴化钠。
脱水剂	溴化钙。
食物保存剂	溴化钙。
木材保存剂	溴化钙。
制 皂	溴化钾。
抗燃、防火剂	溴化铵、四溴乙烷、四溴化二苯酚 A、四溴磷苯二甲酸、六溴化 CDT、溴氯甲烷、二氟二溴甲烷、五溴氯化环己烷、四溴异丙叉氢苯酚。二溴丙基磷酸盐、四溴酞酐。
催泪毒气	溴甲苯。
农 药	二溴化乙烯、溴乙烷、溴甲烷、二溴磷、二溴氯丙溴、代森锰、代森锌。
合成橡胶	溴化丁基橡胶。
氧化、漂白、脱浆剂	亚溴酸钠、次溴酸钠、溴酸钠、溴、溴化钠 + 次氯酸钠。
汽油除铅剂	二溴化乙烯。
度量液体和重力分离之用	四溴化碳、三溴甲烷、二溴甲烷、二溴乙烷、四溴乙烷、溴苯。
催化剂	溴化氢、溴化锌、溴化铝、溴化磷。
烷基化反应	溴化氢。
卫生消毒漂白剂	溴。
致冷剂	溴乙烷、溴化钙、溴化锂、溴甲烷。
医用麻醉剂	溴乙烷。
比重计介质	溴化亚钴。
染料与染料中间体	溴乙酰、溴萘、溴靛兰、曙红、溴蒽醌、溴酞、溴胺酸。
医用镇静剂	溴化卵磷脂、溴化钙、溴化钾、溴化樟脑、溴异戊酞脲、溴化钠、溴化铵。
医药用	二溴化汞、溴化亚汞、溴化亚镍、溴化亚铁、溴化锌、溴化镁、溴化铁、溴仿、溴本辛。溴化新斯的明、汞溴红、三溴合剂。
空气干燥剂	溴化锂。
温度控制吸收剂	溴化锌。
核反应器观察窗的 γ 射线屏障	溴化锌。
羊毛耐缩剂	溴酸钾。
面粉处理剂	溴酸钾。
阻止植物生长剂	溴甲烷。
天然香料	溴化戊镁。

四、世界各国溴的产量及消费

世界各国溴的总产量在1938 年仅为 2.2 万吨，而到目前接近20.0万吨。尤其是近十

余年增长率为 50%。其中以美国的产量 最高，为 15 万吨以上，占世界总产量的 65% 弱。表 6 列出的为近年来世界各国溴素生产 的增长情况。

表 6 世界产溴国的历年产量 (吨/年)

国 别 年 度	美 国	以色列 地区	英国	日本	法国	西德	意大利	苏 联	东德	西班牙、南 美、印度、 南非、斯里 兰卡
1936	10305	—	—	261	—	—	—	—	—	—
1959	88570	1418	22000	1576	4700	1680	714	—	2702	—
1963	125000	6400	22000	3556	5200	2500	1500	15000	2800	—
1965~1967	150000	—	—	6002	8500	—	6000	—	—	—
1968	155000	13000	22000	—	—	—	—	18000	2300	各 200
1970	—	—	—	10300	—	—	—	—	—	—
1971~1972	150000	14500	—	9401	—	—	—	—	—	—
1973	191000	15000	—	12000	16000	—	—	13000	—	—

由表 6 可以看出，多数国家在六十年代 初期就大力扩大溴的生产。其主要目的是解 决迫切需要的 EDB 的自给或出口，同时扩

大农药方面的使用(EDB 的相当一部分是作 农药用的)。世界各国溴的消费比例可见表 7。

表 7 各国溴消耗比例 (%)

百 分 比 使 用 范 围	日 本	美 国	英 国	法 国	西 德	意大利	以色列地区
元 素 溴	—	9	—	—	—	—	—
EDB 等农药, EDB	50~55	77	80	40	35	60	70
医药、染料中间体	20~25	—	—	—	30	—	—
无机药品	15	—	—	—	25	—	—
溴 甲 烷	—	5	—	—	—	—	—
其 他	10	9	—	—	10	—	—

从表 7 亦可看出溴工业的发展很大程度 上取决于二溴化乙烯中用量。但是近年来， 由于燃料汽油所引起的大气污染、喷气式飞 机和汽车的发展与改进，以及炼油技术的提 高等原因，均限制了二溴化乙烯的生产，而在 农药、塑料耐燃剂、灭火剂等方面发展很快。

五、工业制法

国外制溴资源以海水、苦卤、咸水等为 主。而这类资源提溴一般都包括一个主要步 骤：

1.原料水中的溴化物用氯来氧化以游离溴。

2.将空气或蒸汽通入溶液以解吸溴。

3.将含溴的混合气冷凝或以一定的化学形式使溴固定下来。

4.进一步处理以取得溴产品。

在上述四个步骤中有多种方式方法。十分成熟的方法确认，当原料水中含溴量在0.1%以上者用蒸汽蒸馏法比较适宜，而象海水，则用含溴量较低，就用空气吹出法最为经济。空气吹出法又因吸收剂的不同，就有碳酸钠、苛性钠、溴化钠、溴化亚铁、二氧化硫等溶液吸收法。这些工艺均已在美国、英国、日本、苏联等国及以色列地区正式投产。但是每种方法的优缺点，是根据各

国的工业的条件而确定的。下面对这些方法略作介绍，以分析其工艺的利弊。

1.蒸汽蒸馏法：

这一方法是1865年由德国人 A. Frank 在德国 stassfurt 矿区的制钾母液中制溴时，首次获得成功。这座世界上第一座提溴塔，其操作是间歇的。1906 年 K. Kubierscky 予以改进，提出了后人称之为“古氏法”的连续生产装置。继后又经过 Walter 和 Horst 两人对古氏塔作了重大改进，才成为今日众所周知的“改良塔”法。它是具有相当高的技术水平的水蒸汽蒸馏法。目前尚在应用该法提溴的国家有：法国、意大利、印度、东德、西德及以色列地区。

该法基本流程见图 1。

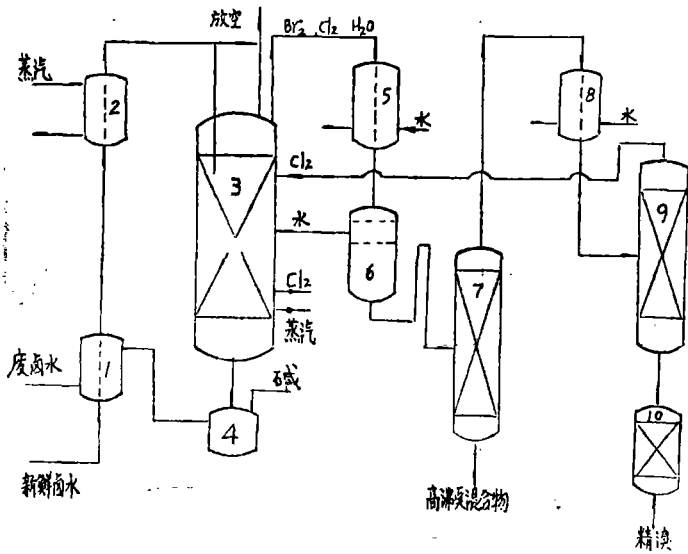


图 1 水蒸汽蒸馏法制溴的工艺流程[7]

- 1.热交换器； 2.热交换器； 3.蒸出塔； 4.中和器； 5.冷凝器；
6.倾注器； 7.蒸馏柱； 8.冷凝器； 9.提馏器； 10.干燥器。

本法的总收率可达95%左右或更高些。收率的高低主要取决于原料水中溴含量的多少。本方法的优点是收率高、操作简单、流程不复杂，生产成本最低。但是建厂时投资费用高，设备结构复杂，维修困难，劳动保

护条件差。同时为了供应大量蒸汽，必须附设蒸汽供应系统。本法对原料水的溴含量有一定的要求。经生产经验证实，浓度与蒸汽消耗量的关系如下：

含溴 5 ~ 7 克/立升的卤水，每吨溴需

耗蒸汽	36~40吨
0.5~3.5	80吨
1.5~1.6	120~150吨

基于上边原因,要获得全面推广应用就有了困难。

2. 空气吹出法:

本法最初出现在美国,主要原因是对二溴化乙烯需要量的急剧增加,而使工业上要求扩大溴的供应。原来的原料是以制盐苦卤为对象的,因此受到食盐生产的限制。如何开发新的溴源成为当时的重要问题。所以人们将注意力移到含溴仅 65 p.p.m. 的海水上。1924 年美国首次以形成三溴苯胺沉淀的方式

从海水中提出了溴,但因苯胺价格昂贵,操作手续复杂,回收率仅 50% 左右,所以该法未能推广应用。1934 年美国道 (DOW) 化学公司采用空气吹出——碳酸钠溶液吸收法从海水中提取溴的工艺正式投产。1937 年又提出了用二氧化硫溶液吸收的方法,同时完成了海水制溴工厂的自动控制设计。因此在三十年代后期溴加工的技术已有相当的水平了。继后,英、德、日等国就利用此法在较短的时间内在本国相继投产。这个方法的优缺点,随吹出设备、吸收设备、吸收液的种类等条件而有较多的变化,所以本文加以分类简述,以供参考。其基本工艺流程以日本

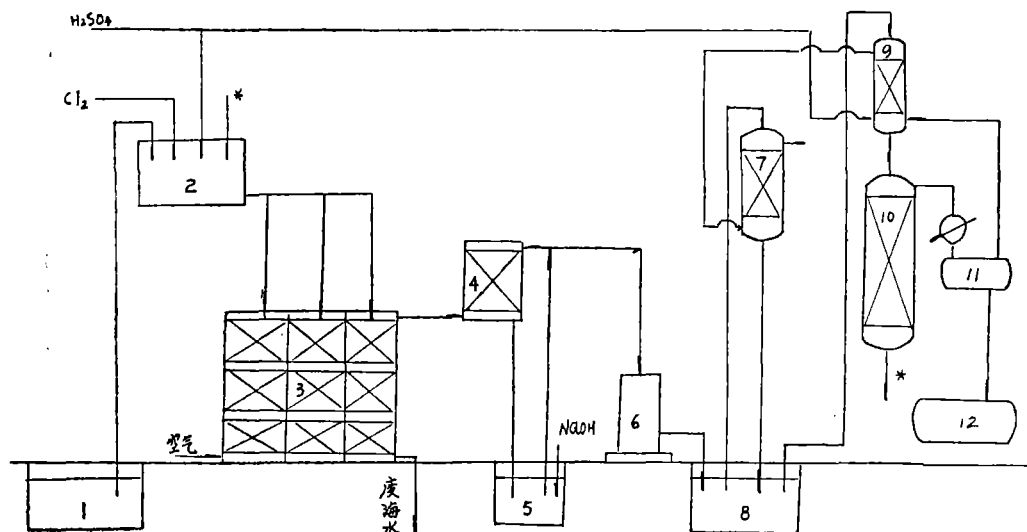


图 2 空气吹出法(NaOH 吸收法)工艺流程[5]

1. 海水贮槽; 2. 混合高位槽; 3. 吹出塔; 4. 吸收塔; 5. 吸收循环槽; 6. 贮槽;
7. 废气回收塔; 8. 贮槽; 9. 中和塔; 10. 蒸馏塔; 11. 水、溴分离器; 12. 溴贮槽。

曹达株式会社使用的为例。见图 2。

空气吹出法的基本流程,是将海水用无机酸酸化至 pH 3.0~4.0,然后通氯氧化,以使溴游离。再吹入空气,以解析海水中的游离溴,而得到空气—溴—氯的混合气体。这种混合气经处理脱氯后,可用吸收剂吸收,使游离溴以化合物形式固定。至一定溴浓度后,处理此吸收剂,即可得到纯度较高的精溴成品。这一方法的优点对溴含量较低的原料水(如海水)非常适宜。目前在美、英、西德、日、

苏、以色列(地区)作为海水提溴的主要手段。

下面简单阐述各种吸收法的原理与优缺点:

(1) 碱液吸收法:

吸收液采用 5~10% 的纯碱或烧碱溶液。此方法的总收率在 85% 左右,产品纯度 < 98%。其缺点是吸收液的利用率仅 60~70%,而且吸收液溴含量不能太高,否则会析出溴盐结晶,堵塞设备,所以吸收液的数量将比其他吸收方法多 47.5~80%。此外,富

溴吸收液还消耗硫酸。综上所述，此方法的生产成本就必然很高了。

(2) 二氧化硫吸收法:

该法反应迅速，吸收完全，所以流程可比碱吸收法简单，也便于自动化。由于以上原因，所以吸收液的溴浓度可大为提高，因而吸收液的量远比碱法为少。所需的酸，大部分可应用此法自身产生的酸来解决。这是该法的一大特点。本法的总收率可达95%。它的缺点是二氧化硫供应必须保证，而设备腐蚀较为严重。

(3) 铁屑(溴化亚铁)吸收法:

此法在苏联长期使用，主要是设备简单，铁屑来源较广，价格低廉，所以生产成本很低。但是操作是间歇的，机械化和自动化均有困难，劳动强度大。所以其他国家未见使用。

本法部分溴化亚铁作为产品之外，另一部分溴化亚铁仍然作为吸收剂应用。这种产品直接应用于制造乙基溴。若欲制取溴时，

在溴化亚铁溶液中通入氯气，并蒸馏之即可得溴。

本法存在的缺点较多，尤其是人工操作繁重，设备常因氧化铁渣出现，而产生过高的系统阻力，因此，动力浪费不小。在蒸发浓缩溴化亚铁时，设备腐蚀也相当严重。

(4) 溴化钠低温吸收法:

本法是利用溴化钠可与溴结合成多溴化物的特性作为基础的一种新方法。因为溴化钠溶液上溴的蒸汽压往往低于液相，当这类溶液冷却时，溴的蒸汽压将更低。因此，用它来吸收溴将十分完全。当这类溶液稍加热时，多溴化物即分解成溴与溴化钠，将气相冷凝后，即可分离得精溴。1956年以色列溴公司已予投产。其工艺流程见图3。本法可制得含氯仅0.01~0.02%的精溴，收率达90%。其缺点在于冷冻系统庞大，电能耗消多；而且原料液含溴浓度必须在1~1.2%，否则经济上不合理。

3. 其他方法:

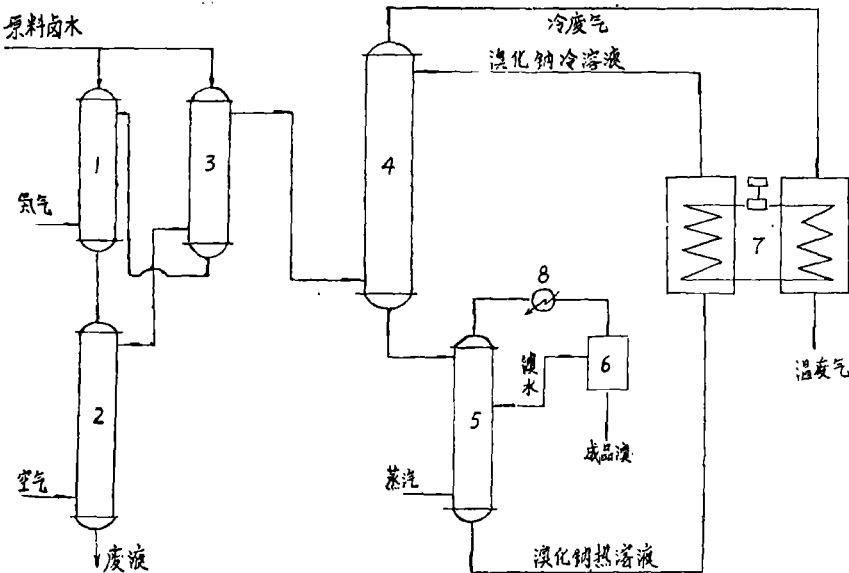


图3 死海咸水空气吹出法(溴化钠低温吸收法)流程示意图

- | | | | |
|-------|---------|--------|-------|
| 1.氧化塔 | 2.吹出塔 | 3.脱氯塔 | 4.吸收塔 |
| 5.蒸馏塔 | 6.溴水分离器 | 7.冷冻系统 | 8.冷凝器 |

其他方法与直接电解法、苯胺沉淀法等
都是早年投入过生产，而后予以废弃的方
法。如电解法1890年在美国首次投产，1912
年德国也予以投产。但在1934年后，因无法
与采用大型食盐水电解，同时生产烧碱与氯
的成本相比。再加以空气吹出法 的成功应
用。而卤水电解制溴时，本身因镁大量地复
盖在电极上，使电流效率很快下降，或隔膜
电极被堵塞，以及卤水中的硫酸盐产生副反

应，电流效率又进一步下降等原因，使生产
成本无法与空气吹出法相比拟，终于被淘
汰。但是直至今日，有关科研人员因溴的氧
化电位低，有利于电解，尚在进行工作^[9]。
苯胺法因生产成本高，操作复杂，产品含溴
量低以及回收率低等致命的原因，仅维持了
十年，而最后被淘汰了。

有关资料^[6]对某些方法作一简略的评
价，现列于表7。

表 7 某些溴的分离方法		
原 理	方 法	注 释
电化学法氧化液体中的溴化物。	通常用膜(如 Wunsche 工艺)或特殊的双极碳电极(如 Kossuth)工艺。	现在通常认为这种方法是不经济的，主要因为要处理巨大体积的咸水。
化学法氧化液体中的溴化物。	在酸性条件下，应用二氧化锰或氯酸盐。	这是生产溴的较早的工艺，现已过时。
用空气吹出法来解析溴的几种可用的固定方法。	i 与潮湿的铁屑，铵或亚铁溴化物溶液反应。 ii 溴与苯酚相互作用得三溴苯酚，而后溶于碱。 iii 溴与苯胺相互作用得三溴苯胺。 iv 溶剂分离，吸附在一种硅胶或活性炭或离子交换剂中。	不太用于制溴。而可用于制溴化物。是苏联发展的一种工艺。 产量很少，曾由美国乙基化学公司冒险试了一下。是专利报导中建议的一些方法。

六、新技术的研究

制溴的工业的方法种类繁多，但各具特色。如何选择将按各国资源情况与工业水平而定。但目前采用的方法还是有改进的潜力。因为工业方法是基于四大步骤之中，如何打破这个框子，而避免较多的手续，以制得溴产品，如何能合理使用储量不大而含溴量高的溴资源和如何降低生产成本，减少投资等新的问题，促使有关人员去做进一步的工作，也付出了不少的努力。虽然目前在国际上采用新法制溴的国家不多，但是不少资料指出，已取得了不少的成就。

如目前最为成熟的离子交换法提溴^[9]。这种方法的特点是：设备简单，操作简便，

易于机械化，自动化，且操作条件好，而对原料水溴含量没有严格的要求。该法已引起人们的重视。较为典型的如 Areston J. 等人(英国专利893,692 1962)指出，他们应用聚苯乙烯基离子交换树脂(如爱勃莱特IRA-400，道维克斯-1，第奥兰德-A-42，卡尔茨特 SBR，别姆吉特 S-1，第阿茨吉特 FF 等)来提取溶液中的溴化物与碘化物。提取溴时，采用氯式或溴式树脂。溴式树脂的交换容量为 6.23 当量溴/当量树脂。富溴树脂用有机溶剂(如苯胺乙醇溶液)，硫代硫酸钠溶液或亚硫酸氢钠溶液进行洗脱。法国专利 1,298.705 (1962)中指出，应用阴离子交换树脂从海水中提溴可连续操作，其吸附效果为树脂上每0.2~2.0分子的氯可吸附 1 分子的溴，交换时间最长为 120 分钟。R.F.Hein

在美国专利 3,037,845 (1962) 中提出被树脂交换后的溴如何回收的见解。同时他认为强碱性阴离子交换树脂交换溴的方式是卤化多溴离子(与树脂阴离子活性区综合)形成的溴结构。当在水存在下,化学计量的二氧化硫还原剂逆流通过树脂层,使溴分子还原成溴化物。这种溴化物溶液经氧化即可得溴。例,将含水 45% 的树脂 100 毫升(粒经为 50~100 目),与 3.2 毫升(含溴 9.96 克)的溴水所配制成的溴原料液一升混和,经 24 小时后,以过滤法滤出红色树脂,这时一升滤液中仅含溴 0.06 克,被树脂吸附的溴为 9.9 克。然后将红色树脂装入具有活塞的玻璃容器中,加入 100 毫升水,打开活塞,在 25℃ 下,以 646 毫升/分的速度通入二氧化硫气体。在通入约 0.06 克分子的二氧化硫之后,过 2.4 分钟,树脂就完全退色。R. F. Hein 在美国专利 3,174,828 (1965) 中认为在过量氯的存在下,也可用阴离子交换树脂来吸附溴。报告认为过量的氯与溴生成氯化溴 (BrCl) 这一反应在树脂法中将不易发生,因为部分氯分子会被树脂紧紧抓住,所以妨碍这一反应发生。他认为在树脂上形成的多卤化物成络合物形式 $\text{Br}_n \text{X}_m$ 。其中 $\text{X} = \text{Br}$ 或 Cl , n 与 m 为小整数,总和为奇数。富溴树脂用二氧化硫与水处理后形成溴化氢。它可用氯与蒸汽的方法来回收溴。形成的盐酸与硫酸的混合酸用来酸化原料水。美国专利 3,098,716 (1963) 提出了相似的方法。报告中提出的新措施是用过滤法,倾析法或离心分离法使母液与树脂分开,然后用水蒸汽吹除树脂上的溴。并提出一种新型的交换装置。美国专利 3,101,250 (1963) 认为季胺型阴离子交换树脂在 $\text{Cl}':\text{Br}' = 20:1 \sim 500:1$ 的卤水中,树脂以多氯化溴形式吸着卤水中的 Br_2 与 Br' 。形式为 $\text{Br} \times \text{Cl}'$, 其中 X 代表 Cl^- 或 Br^- , 也可为 Cl^- 与 Br^- 的混合物。富溴树脂可用萃取,蒸汽蒸馏,化学作用等方法制得有机或无机溴化物。

Leland, C. Schoenbeck 在美国专利

3,075,830 (1963) 中提出用流化床进行离子交换树脂连续吸附溴。原料水流速为 $0.02 \sim 0.2$ 升/分厘米²。已吸饱溴的树脂从交换柱下部取出。交换柱上部补加等量的新鲜树脂。而柱子的大部分区域为未饱和树脂的流态化区。离子交换树脂提溴的总收率为 85~95%。

有机溶剂萃取法应用于提溴为时较早。其应用原理是利用溴能溶于多种有机溶剂之中。如二硫化碳、四氯化碳、乙醇、乙醚、汽油、煤油、苯^[10-15]等等。这种方法的优点是对溴的选择性强,工艺设备简单,易于连续化,自动化。但在实际使用上也遇到了困难,即是溴对一些有机溶剂的侵蚀^[16,17]。例如在选用价廉易得的煤油作为萃取剂时,煤油中的不饱和烃会与溴反应而形成溴代烷烃类化合物。因而降低了溴的提出率。同时,由于被溴饱和了的煤油,其比重与卤水比重接近,就易在操作过程中形成胶体,而造成溶剂的大量损失。在采用价格较高的四氯化碳,二溴化乙烯、四溴乙烷等作溶剂时,它们的分配系数高,在水中的溶解度低,使用的潜力是存在的。但是对原料卤水溴含量有一定的要求,如小于 1 克/升的含溴量的卤水,就不宜采用此法。虽然这些溶剂的水溶解度仅万分之一至万分之十,但经过大量体积的卤水而被夹带掉的溶剂仍是相当可观,以至使生产成本相应提高。仍能引起人们很大兴趣的原因,是应用萃取法可以废除以往应用的较为精密、复杂的解吸、提取设备(如吹出塔、蒸馏塔、吸收塔等)。从而节省人力、物力、财力。所以这方面的研究工作仍在进行之中,以求早日实现工业化。1963 年 Wilmhurst, R. E.^[18] 对应用四氯化碳作溶剂,从经氯氧化的卤水中萃取溴,再将萃取物与乙烯接触,使溴转化成二溴化乙烯 (EDB) 的方法作了研究,并提出了成本估算,表明此法应用于工业上是极有希望的。1967 年 Ingham, J.^[19] 译述了以色列采矿工业有限公司提出的方法,认

为较有希望。该法提出的以四溴乙烷作溶剂, 萃出物用乙炔来处理, 即制得四溴乙烷(略称 TBE), 这是此法的特点。这样溶剂可自行供给, 循环应用。而且若在四溴乙烷中通入乙炔, 即可制得二溴化乙烯(EDB), 经分馏后, 可分馏出二溴化乙烯产品($C_2H_4Br_2$)。所以评述认为四溴乙烷是一种极有前途的化工产品。

为了革新典型的提溴工艺, 利用有机溶剂萃取法一举从含溴较高的卤水中将溴化物直接萃取出来, 然后以典型的分离方法从溶剂中分离出溴和金属元素。这种方法于1967年首次由以色列到采矿工业有限公司试验成功, 并在含溴较高的卤水中选择地将溴化镁萃取出来, 作为商品出售。该法在以色列 Sodom 的死海工厂中正式投产^[19,21,22]。据1969年的美国专利 3,449,088 中介绍, 一种具有从卤水中选择性地萃取出溴及金属能力的有机溶剂是乙二醇的衍生物或具有如下分子式的羟基聚醚: $[HO-(CH_2-CH_2-O)_nR]$, 其中 $n=1\sim 8$, R 为一个含有 4~20 个原子的羟基。报告认为可用的有异丁醚、己醚和二乙烯乙二醇的同位异丁醚、三丙烯乙二醇的甲基醚。直接可萃取出的溴化物有溴化锂、溴化镁、溴化钙。这个方法的实现, 其实际经济价值极高。因为它免除了以往繁复的提溴手续, 简化了设备, 从而取得了溴盐, 又能从中方便地复制纯溴。由于以上特色, 使生产成本也大为降低。此法有人称之为“液体离子交换树脂”法。

用催化法提取溴是一种崭新的提溴工艺^[23]。早在1939年 Geo. W. Hooker 在美国专利 2,163,877 中提出将含氧气体与溴化氢气体混和, 在 $325^\circ\sim 425^\circ$ 的温度范围内, 通过催化剂(是含有 Cu、Ni、Co、Tb、Mn、Ce 等金属)。这种热的反应气体可通过水来冷却, 则可使所含的溴经蒸馏, 冷凝后, 即可得到溴产品。这种方法的特点是去除氧化剂氯, 而代之以氧气或空气。使氯气无法供应时可以使提溴工艺正常进行。但是在数十年

前要进行此种工艺是不容易的, 所以仅停留在科研工作阶段。六十年代以来, 世界上有机化学工业与石油化学工业迅速发展, 使含溴化氢气体或烷基溴的气体成为工业付产物而大量出现, 若不加合理使用, 将是最大的浪费。因而催化法从含溴气体或液体中提溴又得以大量开展。1965年 William A. Harding, 等在美国专利 3,179,498 中提出可将 KNO_2 或 $C_4H_9NO_2$ (浓度 $< 10M$) 作为催化剂, 用氧气或含氧气体作氧化剂, 可将酸性溶液中大于 2.8 克分子的溴离子氧化成溴。同年的美国专利 3,260,568 也提出对预先脱水的含溴化合物(HBr 或烷基溴)的气体或液体与已加热至 $70^\circ\sim 300^\circ C$ 的吸附剂接触。这些吸附剂为难熔氧化物(Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 及其他)的络合物(如 Al、 Si^{+5} 、Be、 Fe^* 、Ga、 Sn^{+4} 、 Ti^{+4} 、Zn、Zr 的氯化物)。其过程的机理是一些含溴废料或有机溴化物分解时, 所生成的 HBr 气体和 Cl' 络合物会按以下方程式进行可逆取代反应: $Cl' + HBr \rightleftharpoons Br' + HCl$ 。用过的吸附剂用无水 HCl 气体再生。报告认为效率最高的是羟基氯化铝络合物。这是由于这种络合物中的 $AlCl_3$ 能在 $180^\circ\sim 275^\circ$ 时升华到络合物表面上的结果。它的制法与制备 $\gamma-Al_2O_3$ 粉末的方法相当。然后在 $300^\circ\sim 700^\circ$ 下燃烧, 以除去未化合的氯。

美国专利 3,273,964(1967) 同样提出了关于在脱氢溴化反应后所产生的烷基溴和含有溴化氢的杂质中以及烃链烯烃反应后所得到的杂质中所含的溴化氢中以催化法提溴的报告。报告认为可用镁、钙、锆以及周期表第四族付族元素的氧化物以 0.5~10:1 的比例, 与 0.1~15% 的氧化铈或氧化铜配制所得的物料作催化剂(如 $MgO:ZrO_2=0.5\sim 5:1$, $CuO 1\sim 10\%$), 在 $50^\circ\sim 450^\circ C$ 的温度范围下与空气中的氧气接触, 就可把 HBr 氧化成为溴。例如: 200 毫升(176.1 克)吸附催化剂, 粒度通过 14 筛目, 其中 $MgO:ZrO_2=1:1$, $CuO 5\%$, 成固定及的形态放置在一垂直

的管状反应器中。然后在 $250^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的空气中, 氧化异丙基溴。再通以氮气 (作循环载体用), 最后流出的溶液经一系列洗涤器, 最后用碱性溶液洗涤, 再生。这样提取的溴含量 $\leq 85.8\%$, HBr 的转化率 $\leq 95.3\%$ 。

美国专利 3,346,340(1967) 认为, 将在加热溴化碳氢化合物时所得的 HBr , 用 Ce 和 Cu 的氧化物做成的催化剂, 在 $30\sim 600^{\circ}$ 的温度下, HBr 的氧化率可达 99.7% 。这种催化剂是由 $2\sim 5\%$ 的 Cu 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的铈氧化物制成的。铈土催化剂用同样的方法配制。催化剂中的 OH^- 含量应小于 50 微克/克, 以防止挥发性金属溴化物生成。此外, 美国专利 3,353,916(1967) 又提出了用两段催化氧化法从溴化氢中回收溴的报告。报告提出, 将 HBr 和含 O_2 的气体 (空气) 以 $4\sim 2:5$ 的比例混和, 在 $225^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下进入第一氧化剂区段。该区段装的催化剂是在载体 (ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ThO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 或其混合物) 上的或无载体的铈、锰、铜、铁、镍、钴的氧化物或盐类。(如 ZrO_2 及其所载的 $1\sim 30\%$ Cr_2O_3), 反应后 $85\sim 99\%$ 的 HBr 氧化成溴。然后将残余气体在 $225^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 时, 送入第二氧化区段, 这里的催化剂是在载体上或无载体的铜的氧化物或盐类 (如 ZrO_2 载着 $1\sim 30\%$ CuO)。报告举例: 将 HBr 与空气以 $2:3$ 混合于 225°C 时进入第一段 (ZrO_2 载有 10% Ce_2O_3), 经过 3 小时后, 氧化率为 88% , 35 小时后为 99% 。残余气体进入第二段, 此段温度在 225°C , 催化剂是 ZrO_2 载有 3% CuO , 经处理后则可得溴成品。

1965 年法国专利 1,387,776^[24] 认为, 采用 CuCl_2 可以制得廉价的溴。方法是将含溴量 0.005% (或 $\geq 0.25\%$) 的卤水, 用 $30\sim 50\%$ 的含水 HCl 或无水 HCl 和含氧达 $50\sim 70\%$ 的空气在 $300^{\circ}\sim 700^{\circ}$ (或 $350^{\circ}\sim 500^{\circ}$) 时和 0.7 大气压下与载在硅胶、浮石、氧化铝、石棉、硅藻土上部铜的氧化物接触, 即得到含溴混合气, 经用 SO_2 与水处理, 最后再

用催化剂处理、加热, 即可得廉价的溴。美国专利 3,181,934(1965) 和澳大利亚专利 280,447(1968) 提出了相同的方法。至 1969 年美国专利 3,437,445^[25] 提出了新的见解, 认为用铜盐氧化 HBr 制溴时, 由于反应温度较高, 铜盐会挥发, 因而污染了溴成品, 还损失了催化剂。报告认为用石棉载的铂和钯作为催化剂为最佳, 其反应温度可在 $175^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 下进行, 而接触时间仅为 $5\sim 25$ 秒。

七、溴的贮存与转移^[6,7]

溴具有十分强烈的刺激性与腐蚀性, 对许多金属材料, 非金属材料有侵蚀作用。所以对溴的贮存和转移, 均应十分注意。

资料介绍对干燥的卤素可以用铅 (铅管) 或蒙乃尔合金制造的设备。而砖、花岗岩、水泥结构是便利的可制成大型柜器或其他各种容器。但是通常工业上经常遇到的情况是未经干燥的溴。这种含有水的溴对金属材料具有强烈的腐蚀作用。据断定, 湿汽在溴中存在时, 具有催化作用。据分析其原因, 大概是当水存在时, 溴即水解而形成溴化氢和次溴酸, 这样就部分地为金属表面的电化学反应予备了中间体, 从而加速在金属表面的侵蚀。因此在制溴工艺设备的材料选择方面相当重要, 否则会造成无法弥补的困难。

一般的制溴设备, 如蒸馏塔、吸收塔、吹出塔、冷凝器、分离器等均是由花岗岩、陶瓷、玻璃、瓦管器制作。但也有用塑料、钽金属、钛金属^[22] 来制作的。因为某些金属显著地可在干燥溴 (含水量 < 30 p.p.m.) 中, 而温度达到 100°C 时, 还具有抗蚀能力。这些金属有: 镍、镁、铂、铅、钽、软钢、铸铁。这些金属中的少数在湿汽存在时, 也有相似的抗蚀作用。

作为贮溴容器通常取用蒙乃尔合金、镍、铅等金属制造。或利用玻璃、陶瓷、以及某种塑料来制作容器。

在装船运输时, 通常要求用玻璃并,

蒙乃尔合金筒、铅、镍、或蒙乃尔—克拉特 (Monel-Clad) 合金制造的汽车罐或货车罐。

在应用溴时, 通常利用加压的经过干燥的氮气来完成溴的转移。

八、结 语

通过前面所介绍的内容, 初步认识了溴的工业生产及其应用, 从而也可看到溴在整个工农业发展方面的重要性。

目前溴在世界上的产量, 很大程度上还取决于二溴化乙烯的需要。虽然目前世界各国考虑到汽油燃料引起的大气铅污染, 但限于目前的技术水平, 尚未达到全部废弃铅抗震剂的程度。所以各国仍在大量制造二溴化乙烯。展望未来, 这方面的消耗必因汽车工业, 喷气式飞机制造工业的发展, 炼油技术都提高而大为减少。因此目前世界上新的有机溴工业正在大力发展, 农药、塑料 (某些合成纤维), 羊毛的耐燃剂^[26]、灭火剂、特效氧化剂、药品、中间体等方面都针对着溴的特性予以研究利用。这方面也有不少的报导。

综观溴的制法与新的技术发展, 种类繁多, 但若予采用, 必须因地制宜, 对本地区资源、工业条件、经济效果作周全考虑。因为各种方法均具有各自的特色, 也有不可克服的缺点。如目前除已采用蒸汽蒸馏法的工厂之外, 以海水为主的生产厂均以空气吹出法为主要手段。如以色列 1968 年年产已达 13,000 吨左右, 预期在七十年代初期达到年产 25,000~30,000 吨的规模, 成为世界上重要的产溴国家, 其全部产品几乎全供出口。其主要产品为二溴化乙烯、溴化铵、甲基溴和溴酸钠, 而不是以往单纯地出口溴元素。日本也是, 将以海水中制得的溴大量用于农药与增加出口, 并在多方面扩大溴的用途。目前在扩建制溴工厂, 同时建立了规模达 18,000 吨/年的二溴化乙烯的生产厂。东欧

各国原产溴量不多, 二溴化乙烯的供应全靠进口。但近年来, 由于二溴化乙烯的需要日益增大, 因而在扩大溴的生产能力, 以求满足上述需要。

溴的应用范围广泛, 几乎涉及所有方面。除以往多方面的用途之外, 近几年在聚脂纤维的抗燃剂方面有不少报导^[23~25], 由于聚脂纤维 (的确凉之类的合成纤维) 不能耐较高温度, 因而人们利用溴的抗燃特性, 制成多种有机或无机溴化物的抗燃剂, 来处理聚脂纤维, 以抗燃烧。随着工业的发展, 溴的新用途不断地发展^[27], 因而它的重要性也日益为人们所了解。正如井泽^[3]宣称的那样: 溴是必须发展的工业之一。

参 考 文 献

- [1] A. J. Balard Ann. chim. phys, 32(2)337 (1826).
- [2] 中谷治夫 硫酸と工业, 250~254 (1968).
- [3] 井泽正一 化学と工业, 17卷第10期 1157~64 (1964).
- [4] 井泽正一 化学工业, 36 卷 6 期 615~22 (1972).
- [5] 中谷治夫 化学工业, 19 卷 6 期 570~77 (1968).
- [6] J. C. Bailar等人 Comprehensive Inorganic Chemistry 2 卷 1136~1142 (1973).
- [7] Douglas M. Cansidine. Chemical and process technology encyclopedia 178~84 (1974).
- [8] 美国化学文摘
76卷 26 期 161720(1972).
80卷 8 期 43510(1974).
69卷 2 期 78772(1968).
以色列专利报告, 10390(1958).
法国专利报告, 1,493,735(1967).
- [9] 美国专利报告
3,098,716(1963)3.075*830(1963).

- 3,174,828(1965)3.037.845(1962).
3,101,250(1963)
美国专利报告, 893,692(1962).
法国专利报告, 1,268,705(1962).
- [10] 美国化学文摘, 38卷225页(1944).
- [11] Annibale Moreschi Giorn.Chim.
ind. appl; cate 8, 115~6(1926).
- [12] 法国专利报告, 982,241 (1951).
- [13] 美国化学文摘, 78 卷 24 期 152073
(1973).
- [14] 美国化学文摘, 71 卷 6 期 25207
(1969).
- [15] 美国化学文摘, 68 卷 10 期 41581
(1967).
- [16] В. И. Ксензенко, А. С. Стдс-
инвин «Технологид брома и
иода» 185~187.
- [17] C. Hanson Chem. & Ind.1,21期
669~81 (1969).
- [18] Wilmhurst. R. E. Australia
(South) Dept. of Mines. Min.
Rev. 118, 70 (1963).
或澳大利亚专利报告 280,736
(1968)
- [19] Ingham J. Chem. & Ind, 44期,
1863页 (1967).
- [20] 美国专利报告, 3,449,088(1969).
- [21] 美国化学文摘, 69 卷 26 期 10825
(1968).
- [22] «Бром и его производные» 46
~53页, 61~67页 (1974).
- [23] 美国专利报告, 2,163,877(1939).
3,179,498(1965).
3,260,568(1965).
3,273,964(1967).
3,346,340(1967).
- 3,353,916(1967).
- [24] 法国专利报告, 1,387,776(1965).
美国专利报告, 3,181,934(1965).
澳大利亚专利报告,280,447(1968).
- [25] 美国专利报告, 3,437,445(1969).
- [26] 中科情报馆藏目录,《化学化工、石
油», 11 期 44 页 馆藏号 4192253
(1972).
美国化学文摘,
81卷20期 121808,122641,171248,
121851,122683.(1974).
81卷22期 137010,137044,137539,
137105,137000.(1974).
81卷24期 153644,153646,153822,
153656,153816,154484.
81卷26期 171253,170578,170407.
82卷(1974) 5291, 5049, 4978,
17882, 31929, 44457,
44358, 44950, 44707,
59059, 59151, 59067,
58793, 73938, 73980,
73953, 73980, 86994,
87155, 87127, 87156,
87103, 87189, 87162,
87557, 87105, 99284,
99851, 99907, 99263,
99233, 99234, 99252,
99212, 99361, 99259,
99060(至本卷16期暂止)
Hatano, Iwase, kunio 等
日本专利报告, 74-102906(1974).
- [27] 美国化学文摘
81卷 24期 153766 (1974).
81卷 22期 137782 (1974).
- [28] 盐湖科技资料 第一辑26页(1975).