

美国溴产品近况和前景

郭如新

(天津碱厂 天津 300450)

摘要: 对美国近年来有关溴及其产品的生产研发情况进行了评述。包括原料资源, 生产厂家, 装置能力, 近期统计资料, 消耗构成, Albemarle's 真空提溴技术, 国际合作项目, 溴系阻燃剂, 溴系杀生剂, 完井液和重点含溴农药等, 并展望了发展前景。

关键词: 溴; 溴衍生物; 美国; 评述

中图分类号: TQ124.51 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2006)01-0066-07

1 简史

美国在100多年前(1901年)即从密西根、俄亥俄、宾夕法尼亚和西弗吉尼亚多处制盐生产的卤水中提取溴, 总量达245 867 kg, 当时主要供医药、摄影、分析和化学研究方向的需要。随着溴应用领域的不断扩展, 如冶金(提取金)、消毒用药剂和苯胺染料方面的需求日增, 到1918年产量增加到783 426 kg。到了1921年, 自二溴乙烷被用来做为四2基铅汽油抗爆剂以来, 对溴的需求量持续增长, 1924年产量达到922 519 kg。同一年Du Pont公司在一条吨位为4 200 t、名称为“U. S. Ethyl”号的流动舱船上进行了用三溴苯胺沉淀法从海水中直接提取溴并取得成功。但由于收率低, 沉淀剂损失大而未能工业化。1925年Dow化学公司在Midland发现富溴卤水, 并开始用这一原料进行生产, 到1930年已生产溴1 350 t。1931年Dow化学公司采用空气吹出——碱吸收法从海水提溴的中间试验成功, 并很快工业化。1950年在阿肯色州发现富溴卤水, 其含溴量为4 000 ~

5 000 mg/L, 是正常海水含溴量的70倍。1965年开始从阿肯色州的卤水生产溴, 从此阿肯色州很快成为美国溴生产基地^[1]。到2002年美国溴生产能力达到 34.9×10^4 t, 实际产量突破 22.5×10^4 t, 居世界第一位。

2 资源、产量和有关统计资料

据2003年1月美国地质调查局提供的资料, 包括阿肯色和密西根两州在内的地下卤水溴资源总量为 $1\ 100 \times 10^4$ t^[2]。

1996年以来, 美国溴产量见表1。

表1 1996~2002 美国溴产量($\times 10^4$ t)			
Table 1 USA bromine annual output from 1996 to 2002, 10^4 ton			
年代	产量	年代	产量
1996	22.7	2000	22.8
1997	24.7	2001	21.2
1998	23.0	2002	22.5
1999	23.9	2005(预计)	23.6

美国溴工业统计资料见表2。

收稿日期: 2005-04-16

作者简介: 郭如新(1933-), 男, 天津碱厂技术开发部工程师。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 美国溴工业统计资料^[3]

Table 2 Statistics of the USA bromine industry

项 目	1997	1998	1999	2000	2001	2002
产量($\times 10^4$ /t)	24.7	23.0	23.9	22.8	21.2	22.5
产值/($\times 10^8$ 美元)	1.98	1.62	2.13	2.06	1.59	2.23
进口量($\times 10^4$ /t, 溴及溴化物)	1.10	1.00	1.00	0.90	2.00	1.00
出口量($\times 10^4$ /t, 溴及溴化物)	1.40	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00
表观消耗量/($\times 10^4$ /t)	24.4	23.5	23.8	22.8	21.4	22.5
价格/(美元/t)	802	700	870	900	670	992
从业员工(/人)	1700	1700	1700	1700	1700	1700

3 生产厂家、生产能力^[3]

美国溴生产企业有 3 家, 即: Albemarle Corp., Great Lakes Chem. Corp. 和 Dow Chemical Co. 2002 年生产能力见表 3。

表 3 美国溴生产厂家、生产能力

Table 3 USA bromine producers and their production capacities

州及公司名称	厂 址	能力($\times 10^4$ t/a)	原料
阿肯色			
Albemarle Corp.	Magnolia(a)		
Albemarle Corp.	Magnolia(b)	14.0	地下卤水
Albemarle Corp.	Maryville	1.2	地下卤水
Great Lakes Chem. Corp.	South		
Great Lakes Chem. Corp.	El Dorado	9.3	地下卤水
Great Lakes Chem. Corp.	West	5.9	地下卤水
Great Lakes Chem. Corp.	Newell *	2.5	地下卤水
密西根			
Dow Chemical Co.	Ludington	2.0	地下卤水
合 计		34.9	

* 该厂于 1999 年年终关闭。

4 消耗构成^[4]

5 Albemarle's 双段真空提溴技术^[5~7]

由于科学技术的不断进步, 随着年代的推移, 美国不同时期溴的消耗构成变化很大。上个世纪 70 年代以前一段时间, 美国溴总产量的 70%~80% 用于生产溴乙烷, 直到 1974 年美国环保局宣布禁用含铅汽油。到了 1981 年用于生产溴乙烷的耗溴量已下降到 35%~40%。到了 90 年代下降为 2.7×10^4 t, 仅占溴总产量的 15%, 1999 年此项消耗为零。取而代之的是溴系阻燃剂的崛起, 由 80 年代的 25%, 上升到 2002 年的 46%, 美国不同年代的溴消耗构成和消耗量见表 4~5。

多年来美国在提溴工艺方面进行了多项研发活动, 其中具有代表性的是 Albemarle 公司开发的连续双段真空工艺 (continuous two-stage vacuum process)。该项技术研发工作始于 1984 年 6 月, 并于 1988~1989 年间分别获得了美国专利和欧洲专利。经过不断改进后的第二代真空溴塔于 1998 年 9 月在公司所属的位于 Magnolia 地方的 Columbia 安装。2000 年 7 月同一装备也在公司所属的位于 Maryville 地方的 Union 新建溴厂中应用。目前 Albemarle 公司在阿肯

色州的 3 座溴厂中均采用了这项专利技术。

该项技术在 Kirk-Othmer^[14]《化工大全》中仅有简单的介绍。国内朱建华等^[15]曾建议把这项技术用在四川平落坝气田富溴卤水的提溴工艺上。

该项技术由真空蒸馏塔和二级蒸汽回收闷发室组成,真空工艺具有回收率高,连续高效,节省水蒸汽和氯气消耗量,从而可降低溴的生产成本并可减少气体排放量的优点。工艺流程见图 1。

表 4 美国不同年代溴消耗构成

Table 4 Bromine consumption pattem of USA in different years

消耗领域	1981		1990		1999	2002
	× 10 ⁴ /t	%	× 10 ⁴ /t	%	%	%
溴乙烷	7.6	40	2.7	15	—	—
阻燃剂	5.6	25	4.8	27	27	46
无机溴化物	3.8	20	0.9	5	—	5
农用化学品	0.9	5	2.7	15	15	9
石油完井液	—	—	1.8	10	10	20
石油添加剂	—	—	—	—	15	—
水处理杀生剂	—	—	0.9	5	5	9
出口	—	—	1.2	7	—	—
其他	1.9	10	2.9	16	28	5
合计	19.8	100	17.9	100	100	94 [*]

* 在 2002 年消耗构成中,医药制剂 4%、橡胶助剂 2%。

表 5 1985~2001 年美国溴消耗量(kt)

Table 5 Bromine consumption capacities of USA from 1985 to 2001, kt

年份	阻燃剂	完井液	杀生剂	农用化学品	石油添加剂	其他	合计
1985	48.0	18.0	6.7	17.2	32.0	20.3	142.2
1990	73.0	21.8	9.8	23.3	14.0	32.9	174.8
1993	79.9	12.2	7.7	29.5	10.9	32.5	171.8
1996	89.8	54.0	15.9	28.5	—	36.5	224.7
2001	76.7	67.2	17.0	13.0	1.5	37.6	213.0

该技术的先进性主要表现在通过真空工艺系统,使主反应塔压力维持在 41 000 ~ 83 000 Pa,最好是 48 000 ~ 62 000 Pa,当温度为 66.99℃的卤水进入此塔,无需加热,即可达到该压力下溴的沸点,因此可大量减少水蒸汽用量。水蒸汽仅用于从卤水中带出的溴蒸汽,此时塔内温度约为 82 ~ 99℃。尽管氯气氧化反应可在低温下进行,但一般的水蒸汽蒸馏法必须将卤水加热到 110℃,以便将溴吹出,在此温度条件下,将会发生副反应并消耗部分氯气,氯气的消耗量可能是理论量的 1.4 倍。该技术的反应是在负压下并于较低温度条件下进行,由于可避免副反应的发生,故可节省约 12%的氯

气。

主反应塔顶部的温度受冷却卤水控制,混合气体中的水蒸汽含量被降至最少,可减少流程中的循环量。塔内呈负压状态,有利于提高氯氧、溴及水蒸汽的回收率。此外,该过程连续进行,原料卤水通入主反应塔上部、氯气和蒸汽分别进入主反应塔中部和下部,以逆流方式先氯化、后经蒸汽吹出,并从塔顶部蒸馏出含溴、氯和水蒸汽的混合汽体,塔底部排出提溴后的卤水。

该技术适合于含溴卤水的典型组成为溴 2~6 g/L(以溴化钠计),氯化钠 200~250 g/L,氨 150~200 mg/L,硫化氢 100~300 mg/L,碘化

钠 10~20 mg/L。该技术适合于从含溴油气田卤水中溴素的提取。

与传统的水蒸汽蒸馏法相比, 该技术具有如下一些特点:

- (1) 蒸汽消耗可降低 60%~75%;
- (2) 氯气消耗可降低 12% 以上;
- (3) 连续高效, 溴塔的工作能力大幅度提高;
- (4) 节省维修费用;
- (5) 料液循环量少;

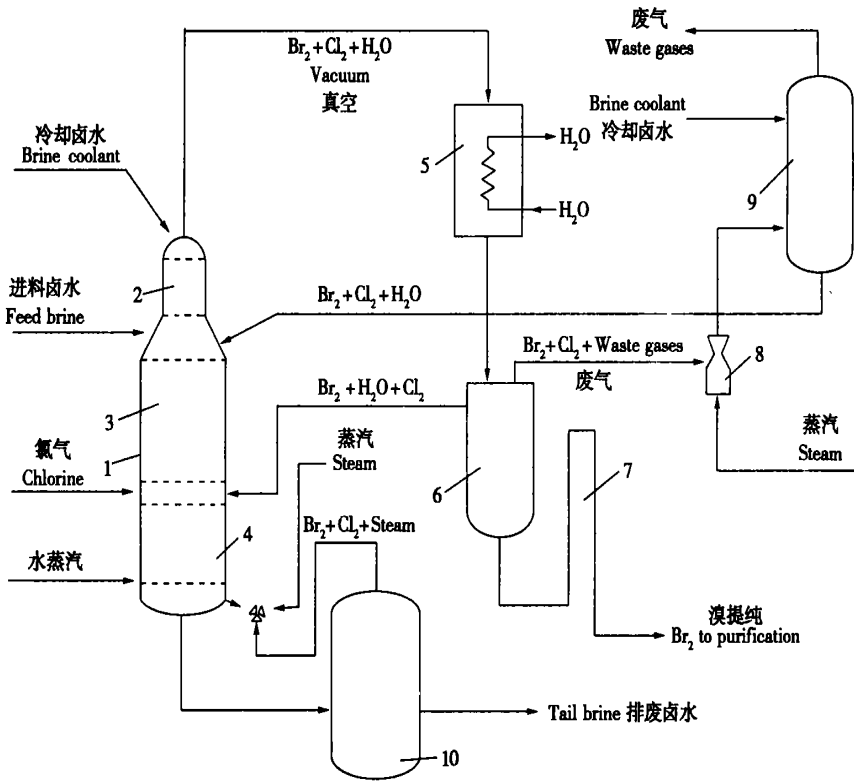


图 1 两段真空蒸汽吹出法提溴工艺流程图

Fig. 1 Schematic of a two-stage vacuum Bromine streaming-out process

1. 反应塔; 2. 精馏段; 3. 反应段; 4. 吹出段; 5. 冷凝器; 6. 分离器; 7. 密封环; 8. 喷射泵; 9. 气体吸收器; 10. 贮罐

- (6) 减少向大气中排放的气体数量;
- (7) 玻璃钢结构溴塔具有低成本、检修和维修工作量小以及有较好的耐腐蚀性能。

6 国际合作

美国 Albemarle 和 Great Lakes Chemical 与国外有多项合作项目, 这些项目是:

- (1) 2000 年 Albemarle 公司与约旦阿拉伯钾盐公司和死海工业公司共同投资组建约旦溴公司(Jordan Bromine Co. JBC) 总投资额为 1.5×10⁸ 美元。地址在 Safi。产品包括溴 50 kt/a, 溴

化钙 30 kt/a, 四溴双酚 A 37.5 kt/a, 以及溴化钠和氢溴酸。与之配套工程有氯气 30 kt/a, 氢氧化钾 49 kt/a, 计划到 2003 年中期投产^[8]。

- (2) Albemarle 公司与法国有两个合作项目, 一项是与设在 Thann 的一家企业合作生产无机溴化物如溴化钠、溴化钾、溴化铵, 以满足欧洲市场对照相化学品, 天然气和石油工业以及水处理方面的需求。投资重点放在生产过程连续化、改进包装和扩大生产能力诸项。已于 2001 年 9 月完成。另一项合作是在法国 Port de Bouc 与 Atofina 公司的项目, 拟建一 1 200 t/a 的溴衍生物工厂, 主要生产溴酸和溴酯(Bromo es-

ter) 这些产品可做为生产药物中间体的原料。第二步再进行精细溴化学品的生产, 包括超纯氢溴酸 10 t/a, 制药工业用烷基溴化物、二溴化物和芳香族溴化物。总投资为 $1\,400 \times 10^4$ 美元, 已于 2002 年投产。

(3) 2001 年 Great Lakes Chemical 收购了英国 Associated Octal Co. 在 Awlch 溴厂的业务。

7 溴产品简况

7.1 阻燃剂

2002 年全世界溴系阻燃剂总产量突破 30×10^4 t, 同年, 美国溴总产量 22.5×10^4 t 中的 40% 以上用于阻燃剂生产。由此可见, 溴系阻燃剂是单体溴的最大用户。鉴于大多数溴阻燃剂的诸多优点, 在全球范围内仍会得到广泛的应用。今后 5 年增长率为 3%~4%。

2001 年美国用来生产溴系阻燃剂的耗溴量为 7.67×10^4 t, 由 Great Lakes Chemical (30 个品种, 占世界总量的 31%), Albemarle (20 个品种, 占 23%) 和 Ferro (3 个品种, 现已并入 Albemarle) 等 3 家公司生产, 品种繁多, 功能各异, 几个主要大品种是四溴多酚 A、十溴联苯醚、溴代环氧树脂和溴代聚苯乙烯等, 几乎可满足不同类型、多种高聚物的阻燃需要。

鉴于溴系阻燃剂可能给环境带来的影响, 美国一些州已立法禁用五溴和八溴联苯醚, 禁令生效期为 2008 年 1 月 1 日。这样就为开发其他品种阻燃剂代用品留下了足够充裕的期限。

关于美国溴系阻燃剂的近期情况可参阅文献^[9-10]

7.2 溴系杀生剂

在溴系杀生剂研发和生产方面美国居世界领先地位。2003 年美国生产溴系杀生剂的厂家有 Albemarle, Great Lakes Chemical, Lonza, Nalco, Calgon, Clearon 和 Dow Chemical Co. 品种有活性溴 ($\text{NaOCl} + \text{NaBr}$), 二溴二甲基海因, 溴氯二甲基海因, 氯化溴, 溴胺基乙烷磺酸盐以及氯化异氰脲酸与溴化钠的复合体等。其中以活性

溴、海因类药剂和氯化溴应用最广。近年来为适应不同领域发展的需要, 各公司相继推出了换代产品, 如 Stabilized BrCl (Albemarle), Bromicide, LiquiBrom 100 (Great Lakes), Stabroex, Sta Br Ex S770 (Nalco), Dantobrom PG (Lonza) 和 Towerbrom (Calgon)。应用范围不断扩展, 大有取代氯系药剂的趋势。例如 Bio-lab Inc.^① 所生产的 Bromicide 和 Lonza 公司的 Dantobrom 就是两种专门用于造纸厂工艺过程中粘泥杀生处理药剂, 两者均已通过美国 FDA 的认证。关于美国溴系杀生剂近 20 年来的应用进展和近期动向见文献¹¹⁻¹³。

7.3 溴化钙、溴化锌

溴化钙、溴化锌多用做石油和天然气工业的完井液, 近几年约占美国溴消耗量的 20% 左右。Tetra Technologies Inc. 是美国这两种产品的主要生产公司, 其在阿肯色州的 Magnolia 既有溴化钙生产厂, 又在同一州 Memphis 西部设有用电镀厂排出的含锌物料和廉价氢溴酸生产溴化锌的工厂。2000 年 Tetra Technologies Inc. 收购了 Dow Chem. 设在 Ludington 的装置, 溴盐生产规模日趋扩大, 目前是美国规模最大的溴化钙、溴化锌生产厂家。

7.4 含溴农药

美国生产、应用的含溴农药品种较多, 功能各异。现仅就氰胺公司开发的溴虫腈 (chlorfenvapir) 和 chevron 公司开发的二溴磷 (naled, dibrom) 简述于后。

溴虫腈是一种广谱高效, 具有胃毒和一定的触杀、内吸作用, 对虫害防治效果卓越, 对作物安全, 是一个极具特色的高效杀虫杀螨剂。该品种已在美国等多个国家登记上市, 2001 年获得美国环保局的批准。目前溴虫腈在全球农药市场上的销售额已达 1×10^8 美元。

二溴磷于上个世纪 50 年代中期由美国 Chevron 公司开发, 至今已有 50 多年的历史。由于二溴磷既是杀虫杀菌剂又是杀螨剂, 并具触杀和胃毒作用, 也具有一定的熏蒸作用。多

① 是大洲公司的子公司。

年来在农业、植保和驱虫灭蚊等领域获得了广泛的应用。是一种经得起时间考验的高效、低毒、低残留有机磷系含溴农药。正因为如此, 2003 年二溴磷被世界卫生组织列为推荐使用的农药品种。到目前为止有关二溴磷多方面的研发工作仍在美国相关机构进行。

关于溴虫腈和二溴磷在美国的研发与应用近况可参见文献^[16-17]。

8 结束语

从 1950 年在阿肯色州南部发现高浓度富溴地下卤水, 到 1965 年建立第一座溴厂, 从此改变了美国溴生产的原料路线。1990 年美国全部 7 座溴厂中属于 Albemarle 和大湖两家公司的 6 座溴厂都建在阿肯色, 占美国溴生产总能力的 94.3%。因此前 Dow 化学公司设在 Midland 和 Freeport 的两座大型溴厂由于经济原因而先后关闭。

为数众多的无机和有机溴衍生物的生产也就地进行, 其中溴系阻燃剂约占全球总产量的 54%(BSF, 2000), 杀生剂、石油工业用完井液以及其他无机溴化物的生产也都具相当规模。大量单体溴就地消耗使公司整体运做更为经济。由于美国市场容量较大, 出口量很小(此点与以色列不同), 这就为美国溴及其衍生物产品生产的发展提供了更大的空间。

凡拥有丰富资源的国家和地区, 一旦开始对这种资源进行开发, 则开发利用这种资源的技术往往也在不断提高且比较先进。在阿肯色州利用富溴卤水无论是溴提取工艺还是在深加工产品的生产上都具世界领先地位, 这从它们有多项技术出口, 合资经营和收购业绩上也说明了这一点。

它们近期的研发成果, 除有大量的专利文献发表外, 经常在不同的国际阻燃剂会议、美国阻燃化学品协会(FRCA)年会上交流。有关溴系杀生剂方面的成果在国际水会(IWC), 全国腐蚀工程师协会(NACE)和冷却塔学会(CTI)年

会上发表, 为我们提供了一个了解近识的平台。

参考文献:

- [1] Lyday, P. A. "Bromine" in U. S. Geological Survey Minerals Yearbook[M]. 2000. 15. 1—15. 10.
- [2] Anon U. S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries [M]. January, 2003. 41—42.
- [3] Lyday, P. A. "Bromine" in U. S. Geological Survey Minerals Yearbook[M]. 1997, 14. 1—14. 7; 1998, 14. 1—14. 10; 1999, 14. 1—14. 10; 2000, 15. 1—15. 10; 2001, 14. 1—14. 10.
- [4] Davenport, R. E. "Bromine" in Chemical Economics Handbook [M]. CEH Product Review SRI International. April, 2003.
- [5] Lesher, K. C. and Henry, H. W. Continuous two-stage vacuum process for recovering bromine[P]. U. S. Patent; USP 4, 719, 096. 1988—01—12.
- [6] Lesher, K. C. and Henry, H. W. Continuous vacuum process for recovering bromine[P]. U. S. patent; USP 4, 725, 425. 1988—02—16.
- [7] Lesher, K. C. Henry, H. W. Energy-efficient continuous, subatmospheric process and apparatus for the recovery of bromine from bromine-rich brines[P]. E. P.; EP 300, 085. 1989—01—25.
- [8] Kendal, T. Fertilizers bear fruit[J]. Industrial Minerals, 2000, (11): 51—53.
- [9] Nicols, J. Flame retarding plastic-bromine[A]. Introduction to Flame Retardant[C]. FRCA, 2001. 49—62.
- [10] Hardy, M. Polybromodiphenyl oxide flame retardants[J]. Organohalogen Compounds, 2000, 47, 41—44.
- [11] Bartholomew, R. D. Bromine-based biocides for cooling water systems[A]. FACT Proceedings of the 1998 International Joint Power Generation Conference[C]. 1998. 827—838.
- [12] Moore, R. M. et. al. Use of a new bromine-based biocide in a medium-sized cooling tower[A]. Official Proceedings of the International Water Conference[C]. 58th. 1997. 487—495.
- [13] Nalepa, C. and Shelton, D. Development of self-activated bromine biocides[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2004, (2): 17—18.
- [14] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. 4th ed. Vol. 4, 1992. 548—551.
- [15] 朱建华, 马淑芬, 刘红研. 溴素生产应用现状分析及展望[J]. 矿产综合利用, 2004, (2): 36—41.
- [16] 徐尚成, 蒋木庚. 溴虫腈的研究与开发进展[J]. 农药 2003, 42(2): 5—8.
- [17] Ham, et al. Efficacy of Dibrom, Trumpet and Scourge against four mosquito species in Louisiana[J]. Amer. Mosq. Control Assos, 1999, 15(4): 433—436.

Present Situation and Prospect of Bromine and Its Derivatives in USA

GUO Ru-xin

(*Tianjin Soda Works Tianjin, 300450*)

Abstract: This article gives a review on the production, research and development of bromine and its derivatives in USA. It covers resources of raw material, producers, apparatus capacities, current statistics data, pattern of consumption, Albemarle's vacuum process, international co-operations, brominated flame retardants, Br-based biocides, drilling fluids for petroleum and main brominated pesticides, as well as the future prospect.

Key words: Bromine; Br-derivatives; Review; USA

全国唯一的研究盐湖科学和技术的专业性学术期刊 欢迎订阅《盐湖研究》

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A4 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年 32.00 元。刊号: ISSN1008—858X; CN 63—1026/P。邮发代号: 56—20。全国各地邮局均可订阅。联系电话: 0971—6301683。

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部已完成 2000 年—2003 年《盐湖研究》的合订本装订工作。合订本共计 3 册,每册仅收取工本费 90 元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话: 0971—6301683。