

# 制定《工业溴化钙》化工行业标准编制说明

## （征求意见稿）

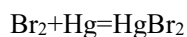
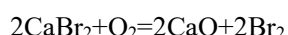
### 一、任务来源

根据工业和信息化部办公厅《关于印发 2023 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》工信厅科〔2023〕18 号要求在 2022 年完成《工业溴化钙》化工行业标准的制定工作，计划编号 2023-0363T-HG。本标准主要由江苏沃德化工有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等单位共同负责起草。由全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责技术归口。

### 二、目的和意义

溴化钙是一种无机盐，分子式为  $\text{CaBr}_2$ 。为无色斜方针状结晶或晶块，无臭、味咸而苦。相对密度 3.353（25℃）。极易溶于水，水溶液显中性，溶于乙醇、丙酮和酸，微溶于甲醇、液氨，不溶于乙醚或氯仿。可与碱金属卤化物形成复盐。有很强的吸湿性。主要用于石油钻井，也用于制造溴化铵及光敏纸、灭火剂、制冷剂等。随着我国逐步开始控制燃煤发电厂的汞排放，溴化钙作为一种重要的脱汞剂将有很大的需求。

溴化钙氧化脱汞技术是在电厂输煤皮带或给煤机里直接加入溴盐溶液，或将气态溴化物喷入锅炉尾部烟道。在炉膛及尾部烟道，溴离子氧化单质汞（ $\text{Hg}^0$ ）形成氧化态汞（ $\text{Hg}^{2+}$ ），SCR 装置可以加强单质汞（ $\text{Hg}^0$ ）和溴的氧化形成更多的氧化态汞（ $\text{Hg}^{2+}$ ），氧化态汞（ $\text{Hg}^{2+}$ ）溶于水从而被湿法脱硫装置所捕获，最终达到脱除目的。



溴化钙氧化脱汞技术成本低，由于目前绝大多数的电厂都装备了催化还原脱硝系统(SCR)、湿法脱硫装置(WFGD)，因此与 SCR、WFGD 系统协同脱汞，取得了非常好的效果。

我国溴资源丰富，产品出口具有价格低廉的优势。近年来，随着溴化钙生产技术的不断更新以及产品研制的不断深入，产品用途也更加广泛，最大的应用是用作海洋石油钻井的完井液、固井液和修井液，同时溴化钙也是光敏纸、制冷剂等的主要生产原料。目前国内外对工业氢溴酸的需求逐步增加，国内生产企业注意到了该产品的潜在市场，各企业加大了产品的开发和应用。由于目前我国尚未制定该产品的国家标准、行业标准，严重影响了产品的生产、技术、质量、服务等方面的发展。为使这一新兴领域（产品）的健康、规范地发展，以先进的技术和管理方法解决产品质量和安全性问题，形成良好的规范化生产管理，提高优良品质和安全保证，满足用户的需要。因此，急需制定行业标准以适应市场和生产的需求，推动我国溴化钙产业进一步得到稳步发展。

### 三、标准简要编制过程

#### 1、制定标准调研阶段（2023.5）

根据工业和信息化部行业标准制制定项目计划，要求在 2023 年完成《工业溴化钙》化工行业标准的制定工作。全国化标委无机化工分技术委员会相关项目负责人首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关单位发函，对制定《工业溴化钙》化工行业标准的有关问题及情况进行调查，并广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

#### 2、制定标准工作方案会阶段（2023.7~2023.12）

2023 年 7 月召开了制定《工业溴化钙》化工行业标准工作方案会，经过讨论初步确定了应制定的

指标项目及相应的试验方法等内容。根据讨论结果，工作小组提出了工作方案及工作进度，标准起草小组协商确定了标准的相关内容和试验方法。

### 3、制定标准起草阶段（2024.1~2024.6）

工作方案会后，有关企业根据进度安排进行了验证试验工作。2024年5月技术归口单位汇总了资料，并对资料进行了分析，确定了标准制定内容。在此基础上提出标准征求意见稿。

#### 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，2024年6月，标准制定小组根据前期工作情况，由负责起草单位起草了标准的征求意见稿及编制说明。向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上（[www.trici.com.cn](http://www.trici.com.cn)）公开征求意见。

## 四、行业概况

### 1、生产工艺

#### 1.氢溴酸法：

（1）将溴化钙水溶液预先投入到反应釜中，在搅拌条件下，按氧化钙与溴化钙水溶液的重量比为1：1~2的配比关系，将氧化钙投入到反应釜中，然后向反应釜中滴加重量为氧化钙的5.4~5.8倍的氢溴酸，滴加时间为1~2小时；滴加完毕后，在搅拌和温度70~100℃条件下，使氧化钙与氢溴酸反应1~3小时，得到料液A；

（2）在搅拌和温度80~90℃条件下，将重量为上述氧化钙的0.8~1.5倍的氢氧化钙加入到料液A中，然后在搅拌和温度80~90℃条件下向反应料液A中滴加重量为氢氧化钙的3~5倍的氢溴酸，滴加时间为1~2小时；滴加完毕后，在上述反应条件下使氢氧化钙和氢溴酸继续反应15~60分钟，得到料液B；

（3）检测料液B的酸碱度，若料液B的pH值为6~8，则对料液B进行活性炭吸附脱色，沉降池沉降，再经压滤、精滤后得到无色透明的滤液，该滤液即为溴化钙溶液产品，若料液B的pH值不在6~8范围内，则向料液B中添加氢氧化钙或氢溴酸调节酸碱度，使料液B的pH值在6~8范围内，然后对调节好酸碱度的料液B进行活性炭吸附脱色，沉降池沉降，再经压滤、精滤后得到滤液，该滤液即为油田钻井用溴化钙溶液。

2.溴化亚铁法：溴素与铁屑反应生成溴化亚铁，再与石灰发生复分解反应。其投料物质的量比一般为溴素：铁屑：水为1：0.5：1。将水盛于反应罐中加入铁屑并搅拌，在控温不超过40℃下滴加溴素，升温至沸生成溴化亚铁。然后在溴化亚铁溶液中分批加入消石灰至pH值为14，加热至沸进行复分解反应。反应完毕搅拌冷却，过滤除去Fe(OH)<sub>2</sub>，滤液加热脱色，再过滤、蒸发、浓缩、冷却即得二水溴化钙。

反应如下： $\text{Fe} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_2$

$\text{FeBr}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{Fe(OH)}_2$

3.液氨法：液氨法是以液氨、氧化钙、溴素为原料制备溴化钙。首先将水、石灰按比例投入反应釜中，再将液氨通入石灰乳中，然后在控温70℃以内搅拌下滴加溴素使之反应，反应液应呈强碱性。过滤后的滤液保持在碱性条件下升温逐出多余的氨。冷却静置，再用氢溴酸调至酸性，以除去溶液中的Ca(OH)<sub>2</sub>；加活性炭脱色，过滤液浓缩、冷却后得二水溴化钙。

反应式如下： $8\text{NH}_4\text{OH} + \text{Br}_2 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br}_2 + 4\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4\text{Br}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$

## 2、生产企业及规模

目前国内主要生产企业有江苏沃德化工有限公司及山东等地的相关企业。2023 年我国工业溴化钙产量约为近 28 万吨（含液体产品）。

## 五、标准编制原则

标准起草单位在标准编制过程中，本着以与实际相结合，促进技术进步，资源综合利用及科学性、规范性的制订原则。

### 1、符合性

近年来，随着我国工业溴化钙产量的规模化、生产技术先进、产品质量提升、规格品种的扩大。本次制定标准紧密结合现有生产实际状况，对标准的技术要求进行符合性的确定。以此达到充分满足国内生产、使用单位的需求。

### 2、先进性

通过本标准的制定，达到进一步提升我国溴化钙，尤其是工业溴化钙的产品品质，这对促进行业技术生产改造，维护行业稳定，促进行业健康发展具有重要的作用。

### 3、实用性

标准的内容便于实施，并且易于被国内同行业所引用和借鉴。

## 六、标准编制依据

- 1、根据目前国内的实际生产状况，并结合产品的应用情况；
- 2、相关企业的企业标准；

## 七、标准的主要内容确定

本标准按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定重新起草。

### 1、适用范围的确

本文件适用于工业溴化钙。该产品主要用作海洋石油钻井的完井液、固井液和修井液，也用于生产溴化铵及光敏纸、灭火剂、制冷剂、燃煤发电的脱汞剂等。

### 2、技术要求的确定

本标准的技术要求的确定主要依据市场应用情况而提出的。首先，由于目前国内溴化钙的生产工艺或途径不同，产品主要有固体和液体两种形态，且均有一定的市场需求。因此，标准中确定了 2 个类型，即固体和液体产品，其中液体产品根据产品质量要求的不同，又分为优等品和一等品，基本上囊括了大部分客户的使用需求。

目前，溴化钙主要用作海洋石油钻井的完井液、固井液和修井液；也是生产溴化铵及光敏纸、灭火剂、制冷剂的基本原料，另外，该产品还有其较为重要的用途，燃煤发电的脱汞剂。主要杂质项目的确定基本上是针对产品用途及生产过程中可能存在的一些物质而确定的，如氯化物、硫酸盐、重金属、铁的指标，这些指标与生产环节有关，氯化物、硫酸盐与生产原料溴化氢及氧化钙（氢氧化钙）有关；水分指标与溴化钙产品特性（极易吸水）有关，重金属及铁与整个生产系统的设备、管路有密切关系等。

指标参数的确定是依据目前下游企业对溴化钙产品的质量要求而确定的。

工业溴化钙分为两个类型，分型情况如下：

—— I 型为固体；

——Ⅱ型为液体。

工业溴化钙技术要求

项 目		指 标		
		I 型	Ⅱ 型	
			优等品	一等品
主含量(以 $\text{CaBr}_2$ 计)w/% $\geq$		98.0	52.0	52.0
氯化物(以 Cl 计)w/% $\leq$		0.5	0.1	0.5
硫酸盐(以 $\text{SO}_4$ 计)w/% $\leq$		0.05	0.01	0.05
水分 w/% $\leq$		0.5	-	-
水不溶物 w/% $\leq$		0.3	-	-
铁(Fe) w/% $\leq$		0.001	0.0005	-
重金属(以 Pb 计)w/% $\leq$		0.001	0.0005	-
浊度(NTU) $\leq$		-	6.0	-
pH	固体产品 (50 g/L)	6.0~8.0	-	-
	液体产品	-	7.0~8.5	7.0~9.0

### 3、测定方法的确定

溴化钙为典型的溴化物产品，新修订的 HG/T 3811-2023《工业溴化物试验方法》中囊括了工业溴化钙产品所规定的测定方法。

### 6、关于标志和随行文件、包装、运输、贮存

根据工业溴化钙产品的理化特性，规定了标志和随行文件应包括的内容及包装、运输、贮存的相关要求。

## 八、标准属性

该标准为基本工业原料的产品标准。不包括在相关规定中的强制性标准范畴内，故标准为推荐性标准。

## 九、标准水平

本标准依据国内对溴化钙的使用要求及生产企业的产品质量情况，确定了指标项目和参数，指标项目设置合理，充分满足了生产及使用的要求。试验方法采用了 HG/T 3811-2023《工业溴化物试验方法》行业标准中的方法，试验方法科学、准确。通过该标准的制定，填补了我国该产品质量标准的空白。综合分析，标准总体水平达到国内先进水平。

# 附件 1 标准对比

附表 1 标准指标项目对比

项 目	指 标					
	本标准		企标 1	企标 2	企标 3	企标 4
	I 型	II 型	规格 1	规格 2	规格 3	
氢溴酸(HF) w/% $\geq$	40	48	48	48	45	54
灼烧残渣 w/% $\leq$	0.01	0.02				
氯化物(以 Cl 计) w/% $\leq$	0.10	0.20	0.02	0.2	0.5	0.5
游离溴 w/% $\leq$	通过试验			0.1		
硫酸盐及亚硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计) $\leq$	0.02	0.02	0.01	0.5	0.02	0.02
磷酸盐(以 PO <sub>4</sub> 计) w/% $\leq$	0.02	0.02				
铁(Fe) w/% $\leq$	0.001	0.001				0.01
重金属(以 Pb 计) w/% $\leq$	0.01	0.01			0.01	

附表 2 产品质量月报

江苏沃德化工有限公司 溴化钙（出口级）近两年产品质量月报

指标名称	外观	主含量 w/%	氯化物 w/%	硫酸盐 w/%	铁 w/%	重金属 w/%	浊度 NTU	密度（20℃）	pH（10%）
溴化钙 出品级要求	无色透明液体	≥52.0	≤0.1	≤0.01	≤0.0005	≤0.0005	≤6.0	≥1.700	7.0~8.5
2023 年 3 月	无色透明液体	52.66	0.003	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.85	1.702	8.16
2023 年 4 月	无色透明液体	52.72	0.006	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.61	1.703	8.11
2023 年 5 月	无色透明液体	52.69	0.007	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.73	1.702	8.32
2023 年 6 月	无色透明液体	52.81	0.005	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.25	1.703	8.24
2023 年 7 月	无色透明液体	52.75	0.003	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.49	1.703	8.35
2023 年 7 月	无色透明液体	52.85	0.004	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.34	1.704	8.29
2023 年 8 月	无色透明液体	52.86	0.01	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.27	1.704	8.41
2023 年 9 月	无色透明液体	52.79	0.031	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.24	1.703	8.28
2023 年 10 月	无色透明液体	52.68	0.009	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.26	1.702	8.21
2023 年 11 月	无色透明液体	52.88	0.008	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.74	1.704	8.20
2023 年 12 月	无色透明液体	52.83	0.005	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.21	1.703	8.29
2024 年 1 月	无色透明液体	52.77	0.004	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.15	1.703	8.11
2024 年 2 月	无色透明液体	52.81	0.005	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.32	1.703	8.10
2024 年 3 月	无色透明液体	52.79	0.007	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.23	1.703	8.18
2024 年 4 月	无色透明液体	52.84	0.009	≤0.01	0.0003	≤0.0005	0.13	1.704	8.25
2024 年 5 月	无色透明液体	52.86	0.007	≤0.01	0.0004	≤0.0005	0.24	1.704	8.33

注：出口级对应行标中Ⅱ型优等品

江苏沃德化工有限公司 溴化钙（工业级）近两年产品质量月报

指标名称	外观	主含量 w/%	氯化物 w/%	硫酸盐 w/%	pH（10%）
溴化钙 工业级要求	浅黄色至无色透明液体	$\geq 52.0$	$\leq 0.5$	$\leq 0.05$	7.0~9.0
2022 年 9 月	无色透明液体	52.65	0.21	$\leq 0.05$	8.05
2023 年 3 月	无色透明液体	52.71	0.13	$\leq 0.05$	7.98
2023 年 7 月	无色透明液体	52.68	0.23	$\leq 0.05$	8.11
2023 年 10 月	无色透明液体	52.73	0.27	$\leq 0.05$	8.22
2023 年 12 月	无色透明液体	52.78	0.26	$\leq 0.05$	8.08

注：工业级对应行标中Ⅱ型一等品