

亜硫酸法による海水より臭素の製法

——第一報、発生臭素ガスの吸収——

片 山 寿 次

海水より直接臭素の製法は従来 Dow 社法で行われている。即ち海水に酸を加えて P_{II} を約 3.5 とし塩素と多量の空気を送って発生塔で臭素を遊離し、これを吸収塔でアルカリ液に吸収させた臭素液を次の蒸溜塔で硫酸を添加し蒸溜する工程により臭素を吸収率良く製造されているが、近年 Dow 社は遊離した臭素に亜硫酸ガスを加えて吸収塔で水に吸収させた臭化水素液を次の蒸溜塔で塩素を添加し蒸溜する改良法で、その操業も殆んど自動制御によって行われて臭素の収率は更に増大されたと報告している。この改良された方法による利点はガスの吸収が迅速であり、かつ濃い吸収が迅速であり、かつ濃い吸収液が得られるから小規模の吸収塔の建設が済み、従って生産コストが低下される。又副成の混酸を海水の酸性化に利用し、所要酸の節約を行う等の点を述べている。

本報は亜硫酸法と従来法により発生臭素ガスの吸収について比較実験を行ったのである。

吸収塔に追出される過程に亜硫酸ガスを加え吸収塔で水に吸収され臭化水素と硫酸の溶液を生成する、この吸収液は臭素濃度が 200~300g/l になる迄吸収塔に循環し後蒸溜塔に送液する。この吸収液の吸収率と液濃度、吸収時間の関係及び冬期、夏期に於ける混合ガス温度と吸収液温度が吸収率に及ぼす影響等について実験室的な装置により従来法とその結果を比較した。発生塔の臭素ガス濃度は約 1 p.p.m. であるが、かかる希薄な濃度を用いて結果を得るには長期間を要するため 5.0 p.p.m. 或は 2.5 p.p.m. を用い実際濃度の場合を推考した。

吸収操作は塔式を変えて横型吸収塔とし臭素—亜硫酸—空気の混合ガス流は循環する吸収液と向流で吸収液面に接しつつ吸収が行われるようにして実験の目的を達した。

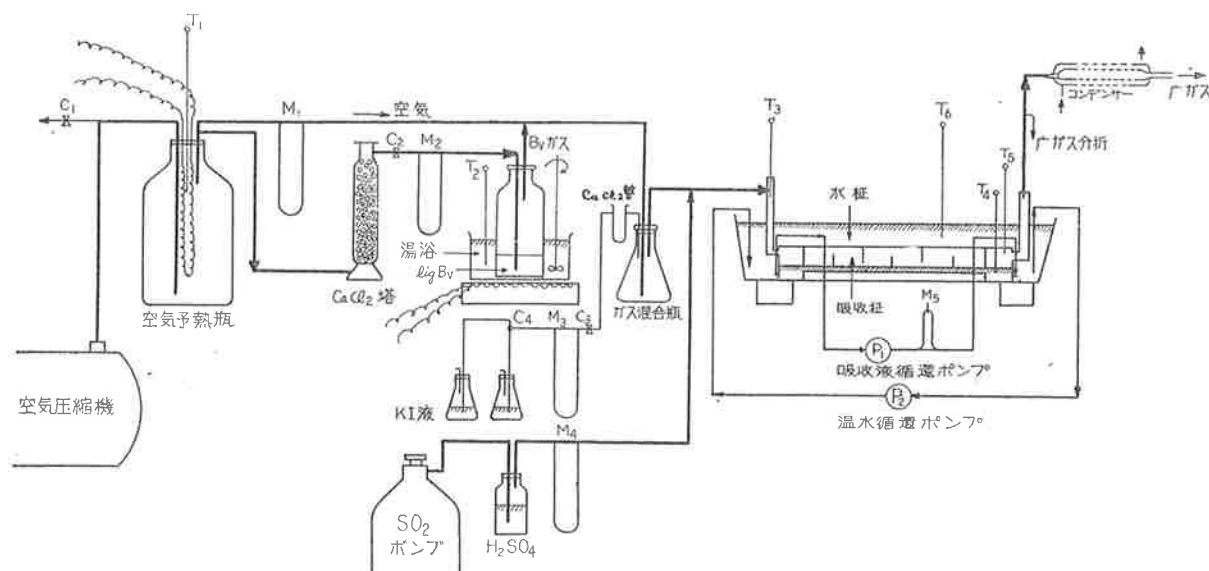
吸収液の蒸溜実験については第 2 報として報告する予定である。

I 緒 言

臭素発生塔で海水中の臭素が遊離され空気流により

II 実験装置

実験装置は第 1 図の如く空気、臭素、亜硫酸混合ガ



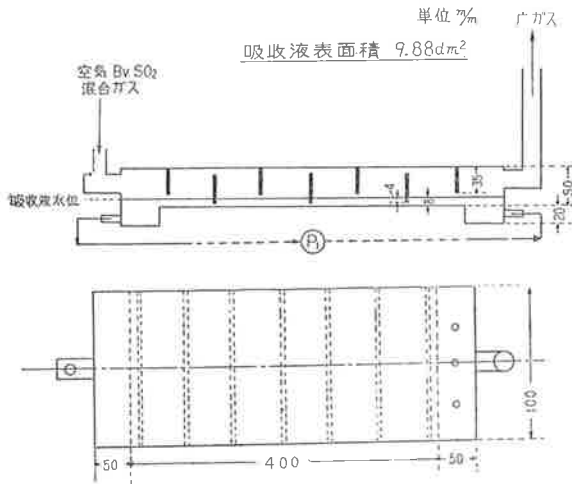
第 1 図 実験装置

の発生装置と混合ガス吸収装置の部分よりなる。

混合ガス発生装置は空気圧縮機で常に 30l/min の空気を送風するようコックで調節する。空気予熱瓶中のニクロム線の加熱で所定の恒温を空気に与える、臭

素の発生には 25°C 恒温湯浴中の 1 l 細口瓶に液体臭素を入れ一定の空気を瓶底に吹込み常に所定の臭素を発生させ、空気と臭素は混合し混合瓶の一管より KI 液をもって臭素ガス濃度を測定する。亜硫酸ガスはポ

ンプより減圧調節弁を経て臭素ガスと混合反応し吸収
 柱に入る。吸収柱は第2図の如く2%厚さのビニール



第2図 ガス吸収柱

板で製作し柱内に7枚のパズル板がある。吸収液の循環量は液柱差により大体一定に出来た、吸収柱は循環ポンプで所定温度に保温する大型バット中に沈める。廃ガス管の枝管よりガス分析を行う。図中のコック C₁ は送風空気圧の調節、C₂ は所定の臭素量の発生に吹込む空気の調節、C₃ は臭素濃度を測定するガス量の調節 C₄ は三又で KI 液への切換え等の各コックである。流量計 M₁ は水銀柱にして空気送量、M₂ は水柱で臭素発生の空気量、M₃ は塩水柱で臭素濃度の定量 M₄ は亜硫酸飽和水柱で亜硫酸量の各流量計である。T₁ は予熱温度、T₂ は臭素発生湯浴温度、T₃ は混合ガス入口温度、T₄ は吸収液温度、T₅ は廃ガス温度、T₆ は吸収柱用湯浴温度等の測定に用う。

III 実験操作

本法による実験には吸収柱に水 1.5l 又従来法による実験には現場使用のアルカリ液 (24g NaOH/l) の

濾液 1.5l をいれバット中に沈める。吸収液循環ポンプを始動し、M₅ の液差を 50m/m になるようポンプの回転を調整し 350cc/min の循環量とする。吸収柱中のパズル板のうち3枚の下部は吸収液面下約 4m/m 浸っているためガスは上り次室に流れ更に二室を経て廃ガス口に排出される。吸収液温の 11°C には水道 30°C には水柱に蒸気を吹込み恒温に保つ、空気送風量は使用圧縮機の最大容量 30l/min で所定温度に予熱して一定量の臭素ガスと混じ更に亜硫酸ガスと混じ反応する。臭素ガス濃度は30分毎に臭素量に対して 1.1mol 比に混ざる吸収液の分析は10時間或は5時間毎に吸収柱より液の 5.0cc をとり 50cc に稀釈しこれより適量を取り臭素は Volhard 法により硫酸は $\frac{N}{10}$ アルカリ液、又残アルカリは $\frac{N}{10}$ 酸液にて分析した。比重は比重瓶により 15°C で測定した。

廃ガスの分析は2ケの小フラスコに $\frac{N}{10}$ 硝酸銀及び $\frac{N}{10}$ 沃度の 10cc 宛をとり水 50cc 宛を加えこれに 5l 定容瓶を一連に連結した廃ガス 3l を吸引採取し常法により定量する。

IV 実験結果と考察

実験は第1表の如き条件により各吸収時間の液濃度を測定した。その結果は第2~第6表の如し。

第1表 実験条件

実験番号	方法	混合ガス風量 (l/min)	臭素濃度 (ppm)	ガス温度 (°C)	吸収液温度 (°C)	吸収液量 (l)
No. 1	SO ₂ 法	30	5.0	20.6	11.0	1.5
No. 2	従来法	30	5.0	20.5	11.0	1.5
No. 3	SO ₂ 法	30	2.5	20.5	11.0	1.5
No. 4	従来法	30	2.5	20.5	11.0	1.5
No. 5	SO ₂ 法	30	5.0	35.0	30.0	1.5

第2表 実験 - 1 の結果

吸収時間 (hr)	Br ₂ 濃度 (g/100cc)	H ₂ SO ₄ 濃度 (g/100cc)	比重 (15°/4°c)	廃ガス中の Br ₂ (ppm)	廃ガス中の SO ₂ (ppm)	使用 Br ₂ 総量 (g)	吸収 Br ₂ 総量 (g)	吸収率 (%)
10	50.6	3.25	1.049	tr	nono	90	76.0	84.4
20	10.18	6.62	1.107	//	//	180	152.7	84.8
30	15.30	9.92	1.162	//	tr	270	229.5	85.1
40	20.00	13.10	1.212	//	//	360	300.0	83.3
45	22.25	14.95	1.232	//	//	405	334.0	82.5
50	24.00	16.00	1.255	//	0.10	450	360.0	80.1
55	25.95	17.17	1.275	—	—	495	389.0	78.7
60	27.55	18.89	1.296	0.24	0.16	540	414.0	76.7
70	30.25	20.45	1.317	—	—	630	454.0	72.1

第3表 実験 - 2 の 結果

吸収時間 (hr)	Br ₂ 濃度 (g/100cc)	残アルカリ濃度 (g/100cc)	比重 (15°/4°)	廃ガス中の Br ₂ (ppm)	使用 Br ₂ 総量 (g)	吸収 Br ₂ 総量 (g)	吸収率 (%)
0	0.027(Cl)	2.41	1.027	—	—	—	—
5	1.94	0.88	1.040	1.24	45	29.2	64.7
10	3.36	0.132	1.048	3.40	90	50.4	56.2

第4表 実験 - 3 の 結果

吸収時間 (hr)	Br ₂ 濃度 (g/100cc)	H ₂ SO ₄ 濃度 (g/100cc)	比重 (15°/4°)	廃ガス中の Br ₂ (ppm)	廃ガス中の SO ₂ (ppm)	使用 Br ₂ 総量 (g)	吸収 Br ₂ 総量 (g)	吸収率 (%)
10	2.88	1.83	1.028	none	none	45	43.2	96.2
20	5.78	3.67	1.057	//	//	90	86.7	96.3
30	8.66	5.34	1.092	//	//	135	130.0	96.3
40	11.62	7.36	1.125	//	tr	180	174.2	96.8
50	14.49	9.21	1.156	//	//	225	217.2	96.7
60	17.42	11.08	1.187	//	//	270	261.5	96.8
70	19.76	12.73	1.214	//	//	315	296.2	94.2
80	22.62	14.50	1.246	//	//	360	339.3	94.2
90	25.50	16.00	1.272	//	//	405	382.5	94.4
100	28.22	17.75	1.296	tr	//	450	424.0	94.2

第5表 実験 - 4 の 結果

吸収時間 (hr)	Br ₂ 濃度 (g/100cc)	残アルカリ濃度 (g/100cc)	比重 (15°/4°)	廃ガス中の Br ₂ (ppm)	使用 Br ₂ 総量 (g)	吸収 Br ₂ 総量 (g)	吸収率 (%)
0	0.027(Cl)	2.41	1.027	—	—	—	—
5	0.958	1.47	1.032	0.688	22.5	144	63.8
10	1.94	0.80	1.041	0.735	45.0	286	63.6
15	2.63	0.40	1.045	1.32	67.5	39.6	58.7
20	3.35	0.176	1.046	1.26	90.0	50.3	55.8

第6表 実験 - 5 の 結果

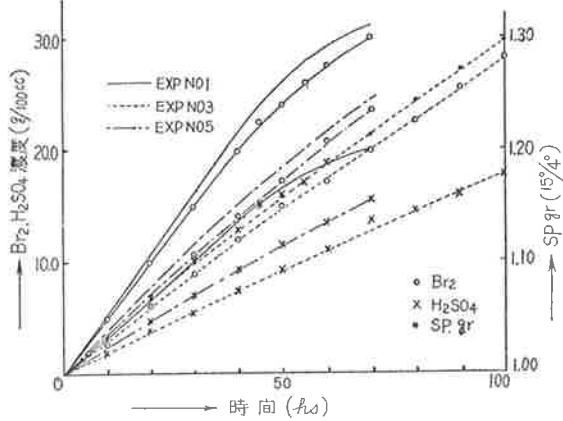
吸収時間 (hr)	Br ₂ 濃度 (g/100cc)	H ₂ SO ₄ 濃度 (g/100cc)	比重 (15°/4°)	使用 Br ₂ 総量 (g)	吸収 Br ₂ 総量 (g)	吸収率 (%)
10	3.74	2.32	1.032	90	55.9	62.2
20	7.22	4.68	1.075	180	108.2	60.2
30	10.73	6.94	1.120	270	161.1	59.8
40	14.17	9.22	1.153	360	212.5	59.1
50	17.72	11.58	1.185	450	265.8	59.1
60	20.30	13.52	1.220	540	312.0	57.8
70	23.60	15.63	1.250	630	354.0	56.2

本法の実験結果を吸収時間と液濃度について図示すれば第3図の如く、従来法については第4図の如し、

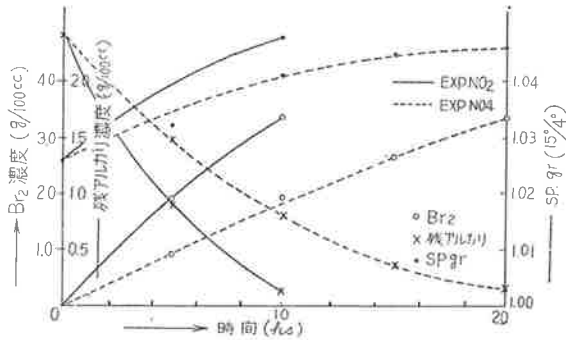
実験—3を実験—1の臭素ガス等濃度に代えて比較すれば第5図の如し、両法の各実験の結果を吸収時間と

吸収率について図示すれば第6図の如し。

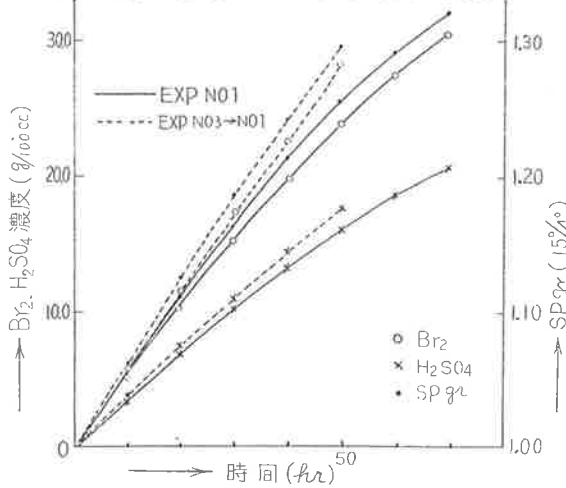
臭素ガス濃度 50P.P.m 或は 2.5p.p.m. 混合ガス温



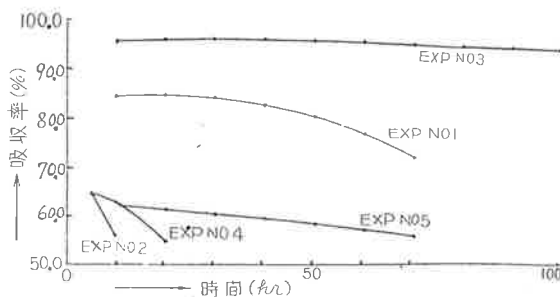
第3図 本法による吸収時間と液濃度



第4図 従来法による吸収時間と液濃度



第5図 臭素ガス濃度を等濃度に換算対
比した吸収時間と液濃度



第6図 吸収率と吸収時間

度 20.5°C, 吸収液温度 11.0°C の条件の場合を考察すると, 本法は実験当初の吸収率は約84%で30時間後にいたり次第に減少し始め 70時間後約 66%に低下する。従来法は当初5時間は約62%で10時間後約56%に低下する。これらの吸収率は当初において約20%の差がみられる。更に本法の 2.5p.p.m. の場合は数十時間約98%の吸収率を維持している。

このことは吸収塔に吸収液の長時間の循環もその吸収率の低下を来さないで, 濃い吸収液を得る結果とみることが出来る。

臭素ガス濃度 5.0p.p.m. と 2.5p.p.m. についての吸収率は 5.0p.p.m. の等濃度に換算し対比した場合前者の約84%に対し後者は約96%である。吸収率低下の時間は大体同時間とみられるが 2.5p.p.m. の場合の如く急速な低下の傾向はない。この結果より現場の臭素ガス濃度の如く約 1p.p.m. の希薄な場合は更に吸収率は良好となり吸収時間も長時間持続出来るものと考えられる。

次に混合ガス温度 35°C 吸収液温度 30°C の如き夏期の状態における臭素ガス濃度 5.0p.p.m. については吸収率は当初約62%で徐々に吸収率の低下をみる。従つて冬期と夏期の季節的な混合ガス温度差を150°C 吸収液温度差を20°C とすれば 吸収率は寒期は暑期に比し約22%の好収率を得ると考えられる。

本法の優れた条件として高濃度の吸収液を得るために吸収率と吸収時間の関係を察知し臭化水素の濃度を約 240gBr/l に調整しつつ吸収を行うことが必要だと考えられる。

V 結 言

Dow 社の従来法を改良した亜硫酸法について実験室的の装置によって, 両法の吸収時間と液濃度の関係及びその吸収率をもとめた。発生臭素ガス濃度は現場の濃度より濃いものを用いたが, 結果から濃度と吸収率について推考することが出来た。温度が吸収率に及ぼす影響も大であるから混合ガス温度及び吸収液温度の季節的な温度によってその吸収率をもとめ本法と従来法を比較検討した結果は次の如し。

吸収率は実験当初において本法は約84%で30時間持続するが従来法は5時間で既に62%でその吸収率及び時間的な面でも本法の優位がみられガスの吸収が迅速で濃い吸収液が得られた。

発生臭素ガス濃度が現場のような希薄濃度となれば本実験で得た結果以上の良好な吸収率を考えることが出来る。

温度が吸収率に及ぼす影響については冬期, 夏期の混合ガス温度と吸収液温度の差により約22%の収率の差がみられた。