

## アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

松 岡 崇 雄  
勝 田 恵 一

## Reaction Rates of Bromine from Air in Alkaline Solutions

Takao Matsuoka  
Keiichi Katsuta

Reaction rates of bromine from CO<sub>2</sub> free air at lower concentrations in alkaline solutions have been studied using a small perforated plate tower, and analyzed physicochemically.

The results are as follows :

## (1) Rate equation

$$\text{NaOH} : dx/dt = k_1 C_g$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : dx/dt = k_2 C_g [\text{Na}_2\text{CO}_3]^{1/2}$$

$$\text{NaHCO}_3 : dx/dt = k_3 C_g [\text{NaHCO}_3]^{1/2}$$

## (2) Instantaneous conversion degree of bromine

$$\text{NaOH} : H_1 = k_1 V/Q = \text{const.}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : H_2 = k_2 V(a^{1/2} - \frac{1}{2} k_2 C_g t)/Q$$

$$\text{NaHCO}_3 : H_3 = k_3 V(a^{1/2} - k_3 C_g t)/Q$$

Under our experimental conditions, when  $a < 0.628$  as NaOH,  $H_1 > H_2 > H_3$ .

## 1. ま え が き

Blowing-out Process による臭素製造工程では、発生塔において海水から空气中に抽出された臭素を吸収塔に導き、カセイソーダ溶液に吸収させるのであるが、NaOH は空气中の CO<sub>2</sub> および海水から遊離された CO<sub>2</sub> と反応してしまい Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、あるいはさらに NaHCO<sub>3</sub> に変化して行く。

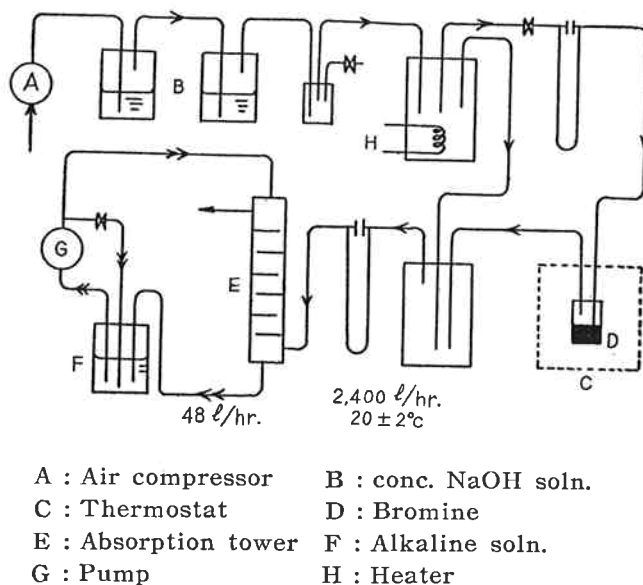
アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度については当社でも古く二、三の研究があるが、ここでは小型多孔板塔を用いて NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および NaHCO<sub>3</sub> 溶液による低濃度臭素ガスの吸収速度を比較検討し、速度論的に考察した結果を報告する。

## 2. 実 験 装 置

実験に使用した吸収塔は厚さ 5 mm の透明塩ビ板製の多孔板塔で 9×9×40cmH, 多孔板段数 6 段, 1 段の断面積, 7×9=63cm<sup>2</sup>, 孔数 27/段, 孔径 3 mmφ のものである。実験装置の概略を Fig. 1 に示した。

## 3. 実験操作および条件

コンプレッサー A で送られた空気を conc. NaOH



A : Air compressor    B : conc. NaOH soln.  
C : Thermostat       D : Bromine  
E : Absorption tower   F : Alkaline soln.  
G : Pump               H : Heater

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

溶液 B で 2 段に脱炭酸し 20°C に暖め、一部を恒温槽 C 中の臭素びん D に入れて 20°C の蒸気圧で気化させ、所定の濃度に空気で希釈した後、吸収塔 E の下部に導く。一方吸収用アルカリ溶液は吸収液溜 F からポンプ G を経て塔に循環灌液し F から経時的にサンプルを採取して、アルカリ濃度および吸収された臭素濃度の定

量を行った。

吹込ガス中の臭素濃度は、ガス流量と、実験前後における臭素びんD中の臭素の質量減とから計算した。

アルカリ溶液の定量はサンプルに 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加えて、BrO<sup>-</sup> を還元したのち H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 規定液で methyl orange を指示薬として滴定し、続いて同一サンプルについて Mohr 法による Br<sup>-</sup> の定量を行った。

なお、本実験では次の条件は固定して行った。

- ガス吹込速度 : 2,400 l/hr.
- ガス温度 : 20 ± 2°C
- 吸収液量 : 3.0 l
- 吸収液灌液量 : 48 l/hr.

4. 実験結果および考察

(1) NaOH 溶液による臭素ガスの吸収

(1) NaOH に関する反応次数の決定

NaOH 初濃度 a = 0.625 mole/l, 吹込ガス中の臭素濃度 C<sub>g</sub> = 4.3 × 10<sup>-5</sup> mole/l なる条件における吸収液中の NaOH および臭素濃度の経時変化は Tab. 1 に示すごとくである。横軸に反応時間、縦軸に NaOH および臭素濃度をとつて (臭素濃度の目盛は NaOH のそのの 2 倍にとつた) Tab. 1 をプロットしたもの

Tab. 1 (Exp. No. 1)

Time, hr.	Concentration, mole/l	
	NaOH	Bromine
0	0.625	0
1	0.568	0.028
2	0.508	0.061
3	0.448	0.092
3.5	0.418	—
4	0.390	0.124
5	0.330	0.157
6	0.263	0.195

Conditions :  
 C<sub>g</sub> = 4.3 × 10<sup>-5</sup> mole/l  
 θ = 18.1°C

が Fig. 2 である。

これからわかるように、NaOH の減少線と臭素濃度の上昇線は a/2 を軸としてほぼ対称であるから、

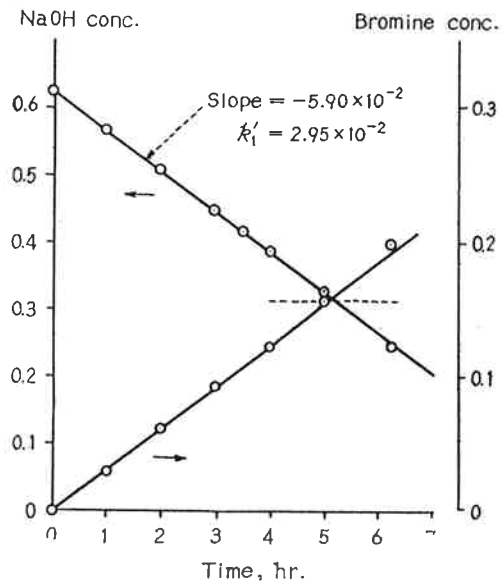
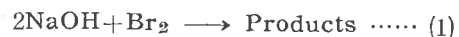


Fig. 2 Time vs. concentrations, Exp. No. 1

NaOH と Br<sub>2</sub> とは 2 : 1 のモル比で反応することが知られる。



したがって、反応開始時から任意時刻までの臭素の反応量を x mole/l とすれば、その時刻の NaOH 濃度は (a - 2x) で表わすことができる。(Mohr 法による吸収液中の臭素の定量は、反応生成物中に BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> が存在すれば単に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で還元しただけでは Br<sup>-</sup> にならないので実際より低値を示し、また一部で物理吸収が行われていれば高値を示すことが考えられるから、吸収液中の臭素の定量値はここでは参考とするに止めて、今後はすべてアルカリ濃度の変化から考察を進めることにする。)

吸収塔内で行われる(1)式の反応の速度 dx/dt を、均一系回分反応と同様に NaOH 濃度 (a - 2x), および吹込ガス中の臭素濃度 C<sub>g</sub> に支配されると考えてみる。

すなわち、

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(a - 2x)}{dt} = k_1(C_g)^{\alpha}(a - 2x)^{\beta} \dots\dots (2)$$

しかるに本実験では、吸収液は常に一定濃度の臭素と接触するから

$$\frac{dx}{dt} = k_1'(a - 2x)^{\beta} \dots\dots (3)$$

$$\text{ただし } k_1' = k_1(C_g)^{\alpha} \dots\dots (4)$$

とおくことができる。

t と NaOH 濃度すなわち (a - 2x) との関係は Fig. 2 に見られるごとく直線であるから、(3)式で β = 0 なることがわかる。すなわち、

$$\frac{dx}{dt} = k_1' = k_1(C_g)^{\alpha} \dots\dots (5)$$

アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

$k_1'$  は直線の勾配  $b$  から次式で求められる。

$$k_1' = -b/2 \quad \dots\dots(6)$$

Exp. No. 1 では,  $k_1' = 2.95 \times 10^{-2}$  である。

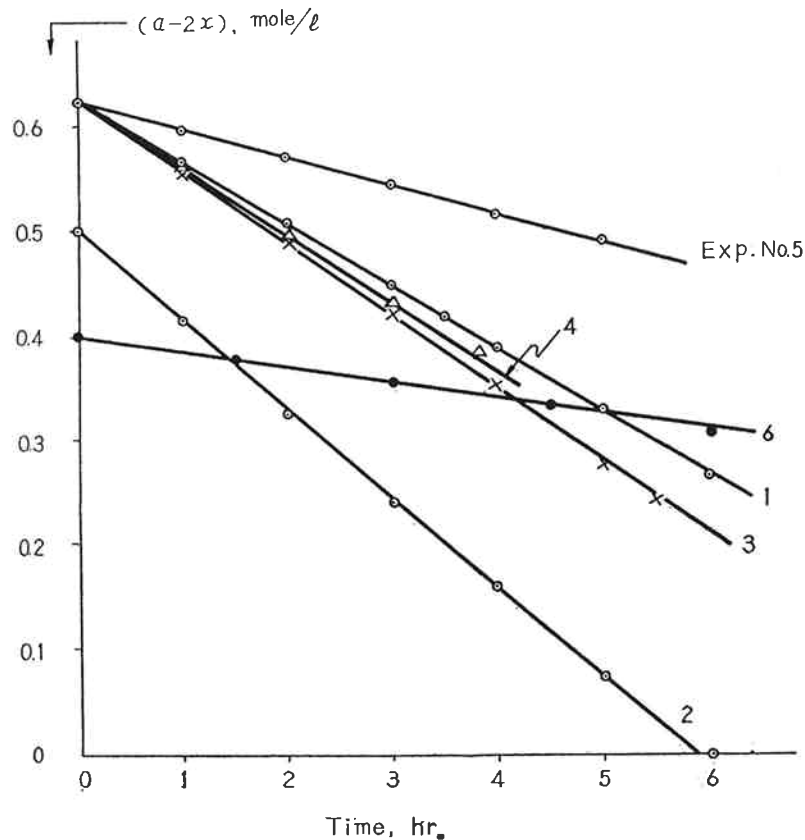
(2) 吹込ガス中の臭素に関する反応次数の決定

(5)式の  $\alpha$  を求めるため  $C_g$  を変化させて同様な実験を行い, その結果を **Tab. 2** に示した。また **Fig. 3**

**Tab. 2** Time vs. concentrations, reaction between NaOH soln. and  $Br_2(g)$

Time, hr.	Exp. No. 2		Exp. No. 3		Exp. No. 4		Exp. No. 5		Exp. No. 6	
	$a-2x$	$x$	$a-2x$	$x$	$a-2x$	$x$	$a-2x$	$x$	$a-2x$	$x$
0	0.499	0	0.625	0	0.625	0	0.625	0	0.400	0
1.0	0.415	0.040	0.558	0.031	0.560	0.031	0.597	0.014		
1.5									0.380	0.010
2.0	0.325	0.090	0.492	0.066	0.495	0.064	0.575	0.026		
2.5							0.562	0.033		
3.0	0.240	0.128	0.420	0.105	0.432	0.097	0.545	0.042	0.355	0.024
3.8					0.382	0.124				
4.0	0.160	0.173	0.352	0.141			0.515	0.058		
4.5									0.332	0.036
5.0	0.078	0.216	0.270	0.183			0.490	0.072		
5.5			0.245	0.198						
6.0	0	0.226*							0.305	0.052
	$k_1' = 4.25 \times 10^{-2}$		$k_1' = 3.41 \times 10^{-2}$		$k_1' = 3.25 \times 10^{-2}$		$k_1' = 1.35 \times 10^{-2}$		$k_1' = 0.75 \times 10^{-2}$	
	$C_g = 6.0 \times 10^{-5}$ $\theta = 21$		$C_g = 5.0 \times 10^{-5}$ $\theta = 20$		$C_g = 4.4 \times 10^{-5}$ $\theta = 20$		$C_g = 2.1 \times 10^{-5}$ $\theta = 18$		$C_g = 1.4 \times 10^{-5}$ $\theta = 18.5$	

\* Decomposed



**Fig. 3** Time vs. NaOH concentration, reaction between NaOH soln. and  $Br_2(g)$ , Exp. No. 1~6.

アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

には Exp. No. 1~6 における NaOH 濃度の変化状態を一括して示した。直線勾配がそれぞれ異なるので  $\alpha \neq 0$  は直ちに確認される。そこで、 $C_g$  vs.  $k_1'$  をプロットすれば Fig. 4 のような直線関係が得られるから  $\alpha=1$  である。

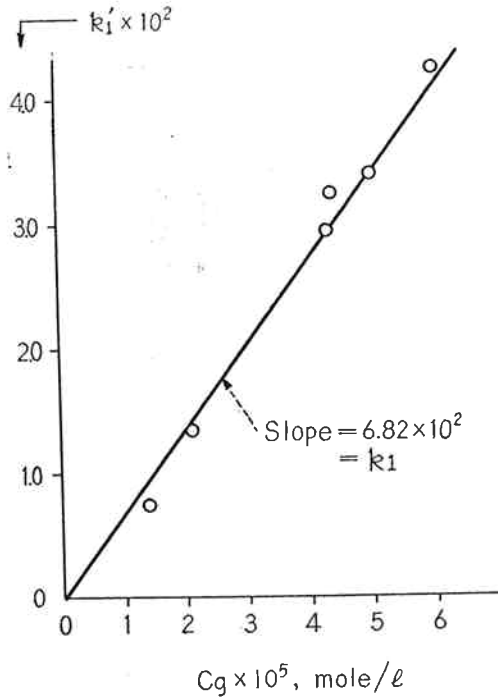


Fig. 4  $C_g$  vs.  $k_1'$ , Exp. No. 1~6.

$$dx/dt = k_1' = k_1 C_g \quad \dots\dots(7)$$

$$x = k_1 C_g t \quad \dots\dots(8)$$

この実験条件では、 $k_1 = 6.82 \times 10^2$  である。

(3) NaOH 溶液による臭素ガスの吸収率について  
まず臭素の吸収率として、吸収開始時から任意時刻  $t$  までに供給された全臭素量と吸収された臭素量の比、つまり平均吸収率  $\eta$  を考えると

$$\eta = xV/Ft \quad \dots\dots(9)$$

ここで  $V$  [l] は吸収液量 (吸収液の密度変化およびサンプリングによる液量の減少は微小であるから一定と考える)、 $F$  [mole/hr.] は臭素の供給速度であり、これはガス吹込速度を  $Q$  [l/hr.] とすれば

$$F = C_g Q \quad \dots\dots(10)$$

である。

$$(8), (9), (10) \text{式から} \quad \eta = k_1 V/Q = \text{const.} \quad \dots\dots(11)$$

が得られる。

次に時刻  $t$  における瞬間の吸収率を  $H$  とおけば

$$\frac{1}{t} \int_0^t H \cdot dt = \eta \quad \dots\dots(12)$$

であり、この場合は

$$H = \eta = \text{const.} \quad \dots\dots(13)$$

となる。

すなわち、NaOH 溶液による臭素ガスの吸収率  $H$  は、吹込ガス中の臭素濃度および吸収時間に無関係な定数値かか数となることがわかる。本実験の条件で計算すると、 $H = 0.852$  となる。

(2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液による臭素ガスの吸収

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に関する反応次数の決定

Exp. No. 7の結果を Tab. 3 および Fig. 5 に示

Tab. 3 (Exp. No. 7)

Time, hr.	Concentration, mole/l	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Bromine
0	0.313	0
1	0.282	0.026
2	0.256	0.051
3.5	0.218	0.090
4	0.205	0.100
5	0.183	0.119
6	0.163	0.137

Conditions :  
 $C_g = 4.3 \times 10^{-5}$  mole/l  
 $\theta = 18^\circ\text{C}$

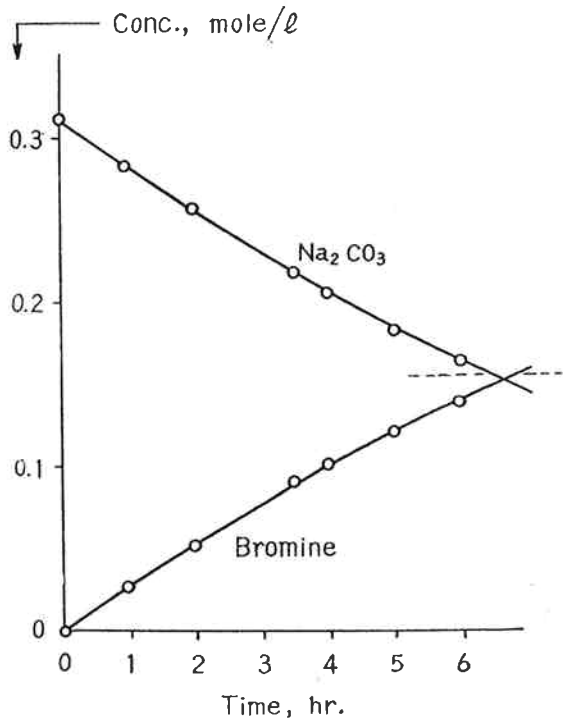


Fig. 5 Time vs. concentrations, Exp. No. 7

アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

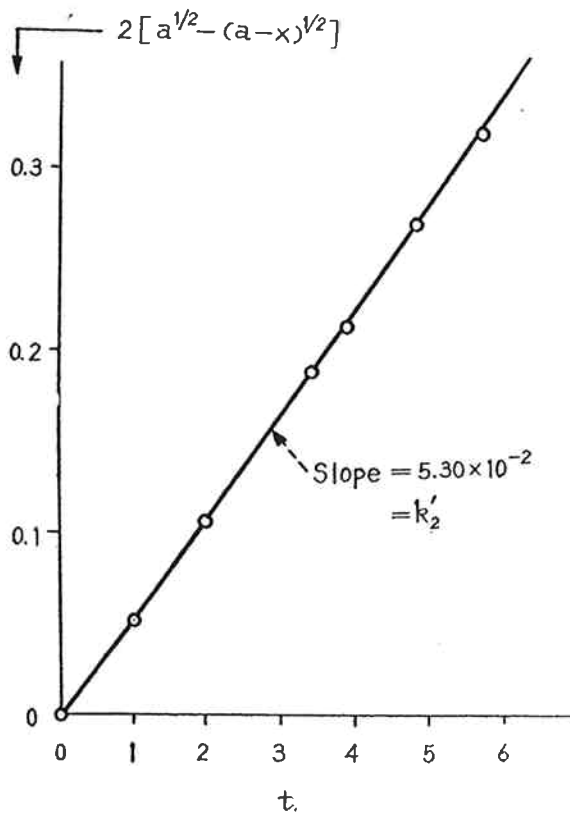
した。これから  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Br}_2$  の反応は 1 モル : 1 モルの反応であることがわかる。ゆえに

$$\begin{aligned} dx/dt &= -d(a-x)/dt = k_2(\text{Cg})^\alpha (a-x)^\beta \\ &= k_2'(a-x)^\beta \dots\dots(14) \end{aligned}$$

$\text{NaOH}$  の場合と異なり  $t$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度は直線的な関係ではないから、 $\beta \neq 0$  である。 $\beta$  を求めるため、まず  $\beta=1/2$  を仮定すれば(14)式の積分形は

$$2[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}] = k_2't \dots\dots(15)$$

となるから、(15)式の左辺を計算して  $t$  に対してプロットすれば **Fig. 6** のように直線が得られるので、 $\beta=1/2$  である。Exp. No. 7 では  $k_2'=5.30 \times 10^{-2}$  となる。



**Fig. 6** Determination of  $\beta$ , Exp. No. 7.

(2) 吹込ガス中の臭素に関する次数の決定

(14)式の  $\alpha$  を求めるため  $\text{Cg}$  を変化させて行った結果を **Tab. 4** に示す。

$\text{NaOH}$  の場合と同様に検討して  $\alpha=1$  が得られる。

$$\text{ゆえに } dx/dt = k_2 \text{Cg}(a-x)^{1/2} \dots\dots(16)$$

$$2[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}] = k_2 \text{Cgt} \dots\dots(17)$$

$k_2$  は  $\text{Cg}$  vs.  $k_2'$  の勾配から求められ、実験条件では  $k_2=1.216 \times 10^3$  である。

(3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液による臭素ガスの吸収率

(17)式を  $x$  について解くと

**Tab. 4** Time vs. concentrations, reaction between  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  soln. and  $\text{Br}_2(\text{g})$

Time, hr.	Exp. No. 8		Exp. No. 9	
	$a-x$	$x$	$a-x$	$x$
0	0.313	0	0.313	0
1	0.294	0.015		
1.5			0.303	0.009
2	0.283	0.028		
3	0.269	0.041	0.291	0.020
4	0.253	0.055		
4.5			0.280	0.030
5	0.239	0.068		
6	0.223	0.083	0.270	0.041
	$k_2' = 2.85 \times 10^{-2}$		$k_2' = 1.27 \times 10^{-2}$	
	$\text{Cg} = 2.2 \times 10^{-5}$		$\text{Cg} = 1.3 \times 10^{-5}$	
	$\theta = 18$		$\theta = 18.5$	

$$x = k_2 \text{Cgt} (a^{1/2} - \frac{1}{4} k_2 \text{Cgt}) \dots\dots(18)$$

(9), (10), (18)式から

$$\eta_2 = k_2 (a^{1/2} - \frac{1}{4} k_2 \text{Cgt}) V / Q$$

(12)式から

$$H_2 = k_2 V (a^{1/2} - \frac{1}{2} k_2 \text{Cgt}) / Q \dots\dots(19)$$

すなわち、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による臭素ガスの吸収率  $H_2$  は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  初濃度、吹込ガス中の臭素濃度、および反応時間のかん数であって、ことに吹込ガス中の臭素濃度については濃度が増加するほど、吸収率は低下する。

この実験のデータで計算すると

$$H_2 = 1.52a^{1/2} - 9.26 \times 10^2 \text{Cgt} \text{ となる。}$$

[3]  $\text{NaHCO}_3$  溶液による臭素ガスの吸収

結果を **Tab. 5** および **Fig. 7** に示す。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  の場合と全く同様に解析して次の関係が得られた。

$$dx/dt = k_3 \text{Cg}(a-2x)^{1/2} \dots\dots(20)$$

$$a^{1/2} - (a-2x)^{1/2} = k_3 \text{Cgt} \dots\dots(21)$$

$$H_3 = k_3 V (a^{1/2} - k_3 \text{Cgt}) / Q \dots\dots(22)$$

この場合も吹込ガス中の臭素濃度  $\text{Cg}$  が大になれば吸収率は低下することがわかる。本実験の条件では

$$k_3 = 7.36 \times 10^2$$

$$H = 0.92a^{1/2} - 6.77 \times 10^2 \text{Cgt} \text{ となった。}$$

アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

Tab. 5 Time vs. concentrations, reaction between NaHCO<sub>3</sub> soln. and Br<sub>2</sub> (g)

Time, hr.	Exp. No. 10		Exp. No. 11		Exp. No. 12	
	a-2x	x	a-2x	x	a-2x	x
0	0.625	0	0.618	0	0.618	0
1	0.565	0.030	0.593	0.012		
1.5					0.597	0.010
2	0.512	0.055	0.573	0.023		
3	0.470	0.077	0.550	0.034	0.587	0.015
4	0.420	0.102	0.530	0.045		
4.5					0.567	0.026
5	0.375	0.126	0.510	0.056		
6	0.335	0.146	0.495	0.064	0.557	0.031
7	0.295	0.171				
	$k'_3=3.58 \times 10^{-2}$		$k'_3=1.45 \times 10^{-2}$		$k'_3=0.73 \times 10^{-2}$	
	$Cg=4.7 \times 10^{-5}$		$Cg=2.2 \times 10^{-5}$		$Cg=1.2 \times 10^{-5}$	
	$\theta=18.2$		$\theta=20$		$\theta=18$	

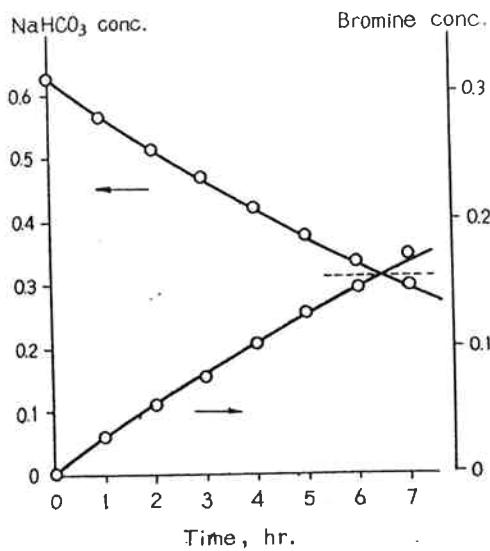


Fig. 7 Time vs. concentrations, Exp. No. 10.

であることがわかる。一例として  
 $a=0.6 \text{ mole/l}$  as NaOH  
 $Cg=10^{-5} \text{ mole/l}$   
 の場合の  $t$  と  $H$  との関係を示した。

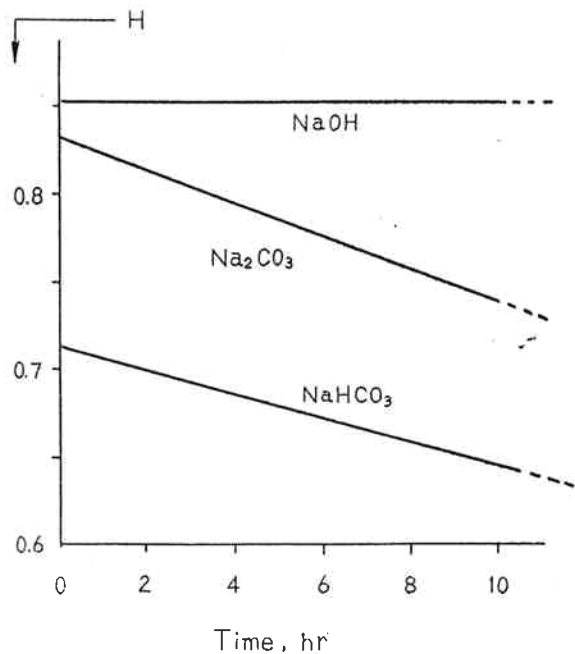


Fig. 8 Time vs. instantaneous conversion degree, calculated from our data, letting  $a=0.6$  as NaOH and  $Cg=10^{-5}$ , for example.

5. アルカリ溶液による臭素吸収率の比較

このようにして得られた臭素ガスの吸収率を一括して再び次に示す。

NaOH :  $H_1=0.852$

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :  $H_2=1.52a^{1/2}-9.26 \times 10^2 Cgt$

NaHCO<sub>3</sub> :  $H_3=0.92a^{1/2}-6.77 \times 10^2 Cgt$

これから、 $a < 0.628 \text{ mole/l}$  as NaOH では

$H_1 > H_2 > H_3$

アルカリ溶液による臭素ガスの吸収速度

## 6. むすび

アルカリ溶液と低濃度臭素ガスの反応速度についてまず実験データから速度式を決定し、これから臭素の吸収率を誘導した。一般的に言って、同一条件であれば吸収率は  $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$  である。

アルカリ初濃度がどの程度まで高くなった場合に、これらの式が成立しなくなるか、アルカリ混合溶液による速度式はどうなるか、これらの点に関しては次の機会に発表したい。

吸収塔の作製ならびに実験に協力された吉山正男君、渡辺幸治君に感謝する。

### 使用記号

- a Initial concentration of alkali, mole/l  
 C<sub>g</sub> Concentration of bromine in feed gas, mole/l  
 F Feed rate of bromine to the absorption tower, mole/hr.

- H Instantaneous conversion degree, cf. Eq. (12)  
 k Rate constant  
 k'  $k' = k(C_g)^\alpha$   
 Q Feed rate of bromine-containing air, l/hr.  
 t Time, hr.  
 V Volume of alkaline solution, treated as a constant, l  
 x Amount of bromine converted, mole/l  
 $\alpha$  Order of reaction with respect to bromine in feed gas  
 $\beta$  Order of reaction with respect to alkali  
 $\eta$  Average conversion degree, amount of bromine converted/ total amount of bromine fed  
 $\vartheta$  Final temperature of alkaline solution, °C  
 Subscript 1 : NaOH, 2 : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 : NaHCO<sub>3</sub>