

アルカリ溶液による Br_2 および CO_2 ガス吸収

松 岡 崇 雄
 勝 田 恵 一
 武 藤 実

Absorption of Br_2 and CO_2 in Alkaline Solution

Takao Matsuoka
 Keiichi Katsuta
 Minoru Muto

A study has been made on the absorption of Br_2 from air in mixed alkaline solutions and that of Br_2 and CO_2 in alkaline solutions using a small perforated plate tower.

The results were as follows :

- (1) A simultaneous and independent absorption of Br_2 and CO_2 by NaOH was observed.
- (2) In NaOH , Na_2CO_3 mixed solutions, the selectivity for the absorption of Br_2 by NaOH was observed.

1. まえがき

アルカリ吸収法による臭素製造工程では、海水中の臭化物を塩素で酸化し、空気に抽出された臭素を吸収塔でカセイソーダ溶液により吸収する。海水は CO_2 約 80mg/l , Br^- 64mg/l , を含有し、塩素化海水から遊離抽出された酸性混合ガス (Br_2 , Cl_2 , CO_2) のアルカリ溶液による吸収は化学反応を伴い、吸収速度は拡散のほか反応速度に支配される。

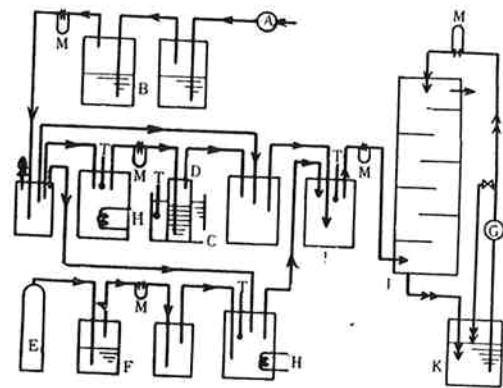
多くの場合、液相反応として被吸収成分はまずガス境膜を拡散通過して液に溶解し、液側で拡散するとともに反応が進行すると仮定し、拡散速度と反応速度の函数を導入して吸収速度を求める¹⁾。化学反応を伴う吸収速度を取扱う場合、吸収工程の律速段階となっている化学反応の反応次数より、Gauss の誤差函数を用いて吸収速度を求めることは、混合ガス吸収では困難である。

ここでは、先きにアルカリ溶液による Br_2 ガスの吸収速度が測定された実験用小型多孔板塔を用いて²⁾、アルカリ溶液による Br_2 , CO_2 ガスの吸収機構を速度論的に検討した結果を報告する。

2. 実験法

〔1〕実験装置

吸収塔は先きの報告²⁾で使用した塩ビ板製多孔板塔である。Fig. 1 に実験装置の概要を示す。



A : Air compressor B : Conc. NaOH soln.
 C : Thermostat D : Bromine
 E : CO_2 bomb F : Conc. H_2SO_4 soln.
 G : Pump H : Heater
 I : Mixing vessel J : Tower
 K : Alkaline soln. M : Manometer
 T : Thermometer

Fig. 1 Experimental apparatus.

〔2〕実験操作

conc. NaOH 溶液 (B) で脱炭酸した空気を二分し、一部は恒温槽 (C) 中の臭素発生瓶 (D) へ送り、一定蒸気圧で臭素を気化し、所定の濃度まで空気で希釈後、混合器 (I) へ送る。他の一部はポンペ (E) より得られた一定量の CO_2 ガスを所定の濃度まで希釈し、混合器 (I) へ送る。混合器 (I) で所定の濃度になった Br_2 , CO_2 ガスを吸収塔 (J) の下部へ導く。循環灌液する吸収液を吸収液溜 (K) より定時的

にサンプリングし、吸収液中の全アルカリ、NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ および溶解臭素濃度を定量する。被吸収ガス中の Br₂ ガス濃度は、臭素発生瓶 (D) へ送る空気量および実験前後の臭素減少量より計算により求め、CO₂ ガス濃度は流量計により測定する。

吸収液の分析は次の方法による。(1)臭素を溶解せぬ吸収液中の NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ の定量には Winkler 氏法および Warder 氏法を採用する。(2)臭素を溶解せる吸収液中の NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ の定量は、3% H₂O₂ で Br₂(aq.), BrO⁻ を還元後 Winkler 氏法, Warder 氏法により行い、臭素濃度は Mohr 氏法および辛酸ソーダ法により定量する。

吸収塔の操作は次の条件で行った。

ガス吹込速度 : 40L/min.

ガス温度 : 19±1°C

吸収液量 : 3L

吸収液灌液量 : 0.8L/min.

吸収液温度 : 19±1°C

3. 実験結果および考察

[1] NaOH, Na₂CO₃ 混合溶液による Br₂

ガス吸収

アルカリ初濃度 [NaOH]₀ = [Na₂CO₃]₀ = 0.200 mole/l, 供給ガス (CO₂ ガス含まず) 中の Br₂ ガス濃度, [Br₂] = 4.2×10⁻⁵ mole/l なる条件における, 吸収液中のアルカリ濃度および臭素濃度の経時変化を Tab. 1, Fig. 2 に示す。

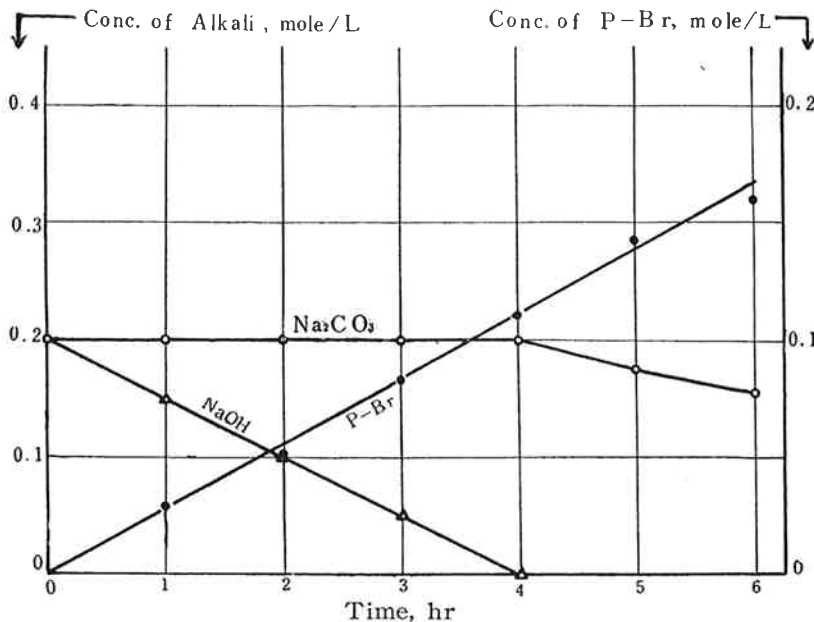


Fig. 2 Time vs. concentrations, reaction between NaOH, Na₂CO₃ soln. and Br₂(g), Exp. No. 1

これから Br₂ ガスは、まず混合溶液中の NaOH と撰択的に反応し、NaOH が完全に消費されたの

Tab. 1 Absorption time vs. concentrations of alkaline solutions, reaction between NaOH, Na₂CO₃ soln. and Br₂(g) (Exp.No. 1), Na₂CO₃, NaHCO₃ soln. and Br₂(g)(Exp. No. 2)

Time, hr.	Exp. No.1 [Br ₂] = 4.2×10 ⁻⁵ mole/l			Exp. No.2 [Br ₂] = 4.1×10 ⁻⁵ mole/l		
	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[P-Br]	[Na ₂ CO ₃]	[NaHCO ₃]	[P-Br]
0	0.200	0.200	0	0.100	0.400	0
1	0.150	0.200	0.029	0.090	0.370	0.022
2	0.100	0.200	0.056	0.080	0.345	0.046
3	0.052	0.200	0.084	0.065	0.335	0.069
4	0	0.200	0.112	0.055	0.300	0.091
5	0	0.175	0.143	0.050	0.270	0.111
6	0	0.155	0.160	0.040	0.253	0.131
7	—	—	—	0.035	0.225	0.147

ち、Na₂CO₃ との反応が進行する。アルカリ濃度の変化から、



$$-d[\text{NaOH}]/2dt = k_1[\text{Br}_2] \dots (2)$$



$$-d[\text{Na}_2\text{CO}_3]/dt = k_2[\text{Br}_2][\text{Na}_2\text{CO}_3]^{1/2} \dots (4)$$

(2), (4)式の数値恒数 k₁, k₂ を求めると、

$$k_1 = 6 \times 10^2, \quad k_2 = 1.2 \times 10^3$$

となり、アルカリ単独溶液による Br₂ ガス吸収速度式²⁾の数値恒数、k₁ = 6.82×10², k₂ = 1.216×10³ と

近似的に等しいゆえ、それぞれの吸収速度は NaOH, Na₂CO₃ 単独溶液の場合のそれに等しい。

[2] Na₂CO₃, NaHCO₃ 混

合溶液による Br₂ ガス吸収

同様に、Na₂CO₃, NaHCO₃ 混合溶液により Br₂ ガスの吸収を行った結果の一例を、Tab. 1, Fig. 3 に示す。

この場合は、Na₂CO₃ による Br₂ ガスの吸収と、NaHCO₃ による Br₂ ガス吸収が同時に進行する。また Na₂CO₃/NaHCO₃ モル比を種々変化させて検討したが速度恒数を計算できるようなデータは得られなかった。

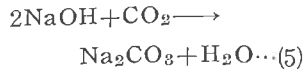
[3] NaOH 溶液による CO₂

ガス吸収

NaOH 初濃度 [NaOH]₀ = 0.460~0.530 mole/l 供給ガス中の CO₂ ガス濃度 [CO₂] = 0.91×10⁻⁴~

2.27×10⁻⁴mole/l, なる条件における吸収液中のアルカリ濃度の経時変化は, Tab. 2, Fig. 4 に示すごとくである。

NaOH 溶液による CO₂ ガス吸収の化学反応式および吸収速度の一般式は, 次式で表わされる。



$$\begin{aligned} -d[\text{NaOH}]/dt &= 2d[\text{Na}_2\text{CO}_3]/dt \\ &= k_3[\text{CO}_2]^\alpha[\text{NaOH}]^\beta \dots (6) \end{aligned}$$

吸収塔に入る CO₂ ガス濃度は一定で, NaOH 溶液は常に一定濃度の CO₂ ガスと接触するから,

$$k_3[\text{CO}_2]^\alpha = K_3 \dots (7)$$

とし, (6)式の速度式を

$$-d[\text{NaOH}]/dt = K_3[\text{NaOH}]^\beta \dots (8)$$

で表わす。(8)式の NaOH に関する反応次数 β を求めるため β=1/3 と仮定して導いた(8)式の積分式

$$[\text{NaOH}]_0^{2/3} - [\text{NaOH}]^{2/3} = 2K_3t/3 \dots (9)$$

(9)式に実験結果 (Tab. 2) を代入すれば, Fig. 5 に示すごとく, t と [NaOH]₀^{2/3} - [NaOH]^{2/3} とは直

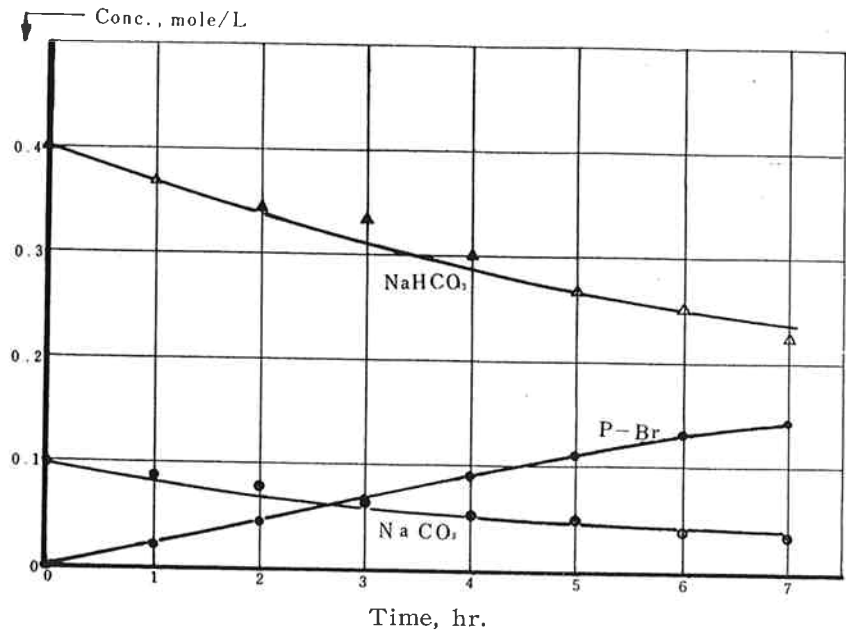


Fig. 3 Time vs. concentrations, reaction between Na₂CO₃, NaHCO₃ soln. and Br₂(g), Exp. No. 2

線関係となる。これより β=1/3 とし, Fig. 5 の各 CO₂ ガス濃度の直線の勾配より (7)式に従い, α=1, k₃=5.48×10² が得られる。したがって, NaOH 溶液による CO₂ ガス吸収の吸収速度式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} -d[\text{NaOH}]/dt &= 2d[\text{Na}_2\text{CO}_3]/dt \\ &= 5.48 \times 10^2 [\text{CO}_2][\text{NaOH}]^{1/3} \dots (10) \end{aligned}$$

Tab. 2 Absorption time vs. concentrations of alkaline solutions, reaction between NaOH soln. and CO₂ (g)

Time, hr.	mole/l							
	Exp. No. 3 [CO ₂]=0.91×10 ⁻⁴		Exp. No. 4 [CO ₂]=1.36×10 ⁻⁴		Exp. No. 5 [CO ₂]=1.82×10 ⁻⁴		Exp. No. 6 [CO ₂]=2.27×10 ⁻⁴	
	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]
0	0.526	0.011	0.460	0.058	0.530	0.007	0.552	0.013
1.00	0.463	0.042	0.472	0.051	0.453	0.045	0.438	0.070
1.99	0.416	0.066	0.414	0.081	0.374	0.085	0.346	0.116
2.95	0.351	0.099	0.355	0.110	0.297	0.123	0.254	0.162
3.90	0.309	0.120	0.296	0.140	0.223	0.161	0.183	0.198
4.84	0.281	0.133	0.230	0.173	0.156	0.194	0.114	0.232
5.75	0.249	0.149	0.166	0.205	0.111	0.216	0.067	0.251
6.65	0.211	0.169	—	—	0.066	0.239	0.016	0.281

[4] NaOH 溶液による Br₂, CO₂ 混合ガス吸収

NaOH 初濃度 [NaOH]₀=0.477~0.539mole/l, Br₂ ガス濃度 [Br₂]=3.38×10⁻⁵~3.81×10⁻⁵mole/l, CO₂ ガス濃度 [CO₂]=0.91×10⁻⁴~1.82×10⁻⁴mole/l, なる条件における吸収液中のアルカリ濃度お

よび臭素濃度の経時変化は, Tab. 3, Fig. 6 に示すごとくである。

(1) NaOH による撰択的Br₂ガス吸収

J. W. Riggle⁹⁾ は NaOH, Na₂CO₃ 混合溶液による Cl₂ ガス吸収で, 被吸収ガス成分中に CO₂ ガスが存在すれば, Na₂CO₃ 溶液による Cl₂ ガス吸

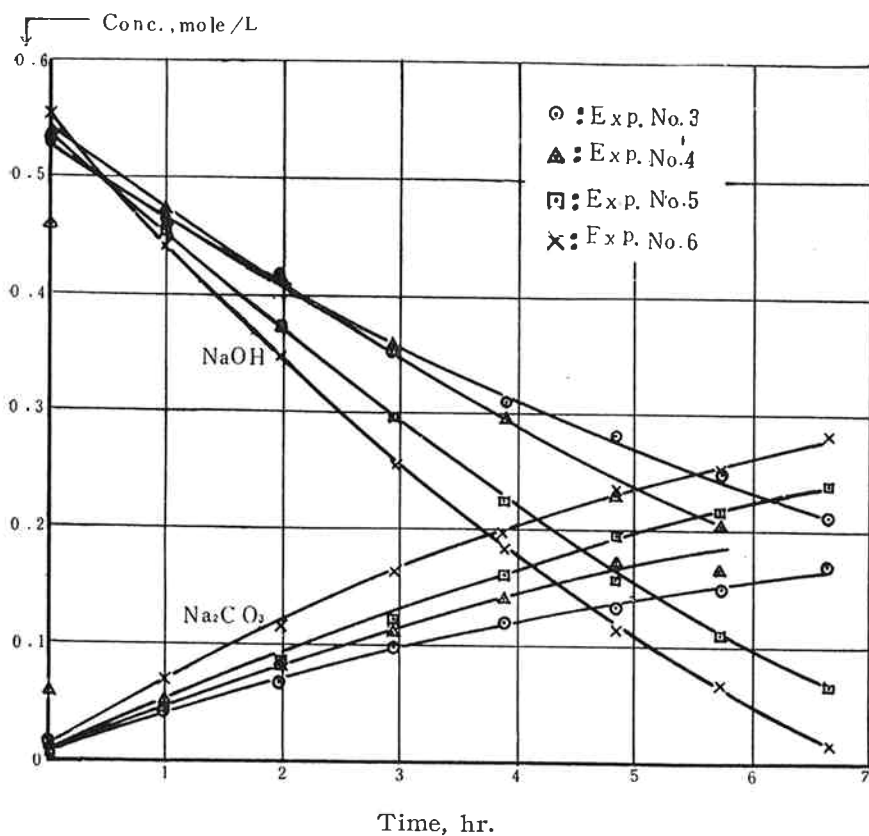


Fig. 4 Time vs. concentrations, reaction between NaOH soln. and $\text{CO}_2(\text{g})$

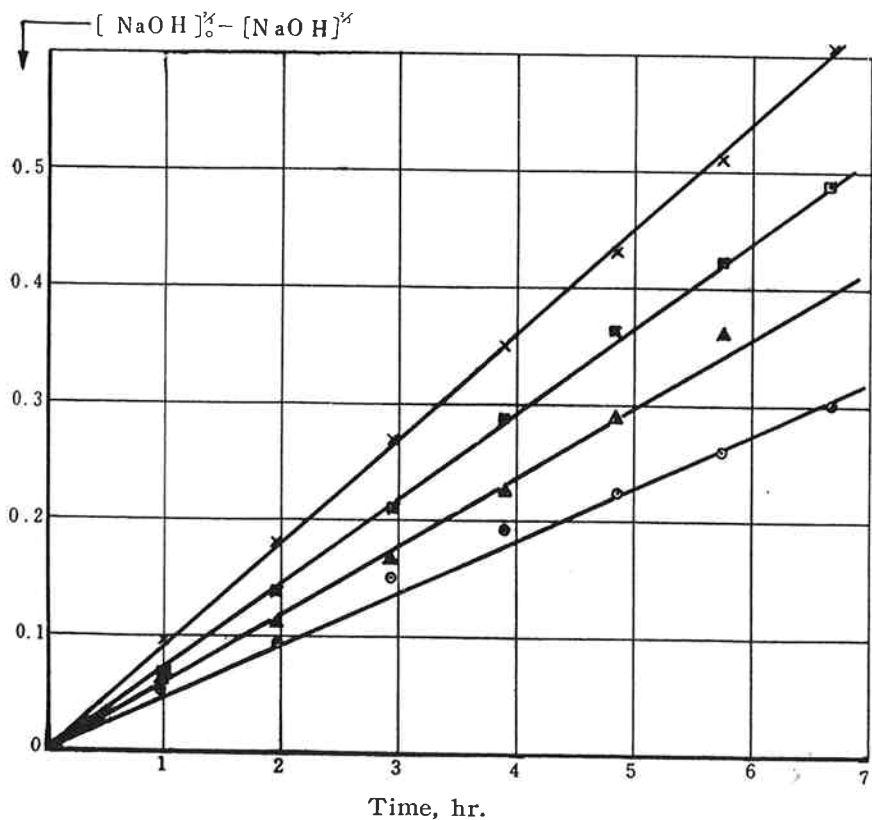


Fig. 5 Time vs. $[\text{NaOH}]_0^{1/2} - [\text{NaOH}]^{1/2}$, Exp. No. 3, 4, 5, 6

Tab. 3 Absorption time vs. concentrations of alkaline solutions, reaction between NaOH soln. and Br₂(g), CO₂(g)

Time, hr.	Exp. No. 7				Exp. No. 8			
	[Br ₂]=3.81×10 ⁻⁵ , [CO ₂]=0.91×10 ⁻⁴				[Br ₂]=3.38×10 ⁻⁵ , [CO ₂]=1.36×10 ⁻⁴			
	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[T-NaOH]	[P-Br]	[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[T-NaOH]	[P-Br]
0	0.539	0.016	0.570	0.004	0.477	0.032	0.540	0.002
0.50	0.485	0.030	0.545	0.012	0.395	0.061	0.516	0.014
0.99	0.425	0.046	0.517	0.026	0.365	0.066	0.496	0.026
1.48	0.370	0.063	0.495	0.039	0.310	0.081	0.471	0.038
1.95	0.340	0.065	0.471	0.051	0.260	0.095	0.450	0.047
2.42	0.182	0.133	0.448	0.063	0.221	0.103	0.426	—
2.87	0.263	0.077	0.417	0.079	0.150	0.145	0.441	0.071

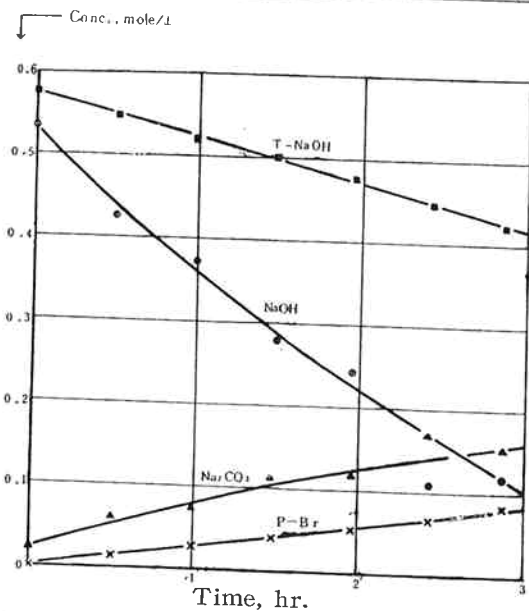


Fig. 6 Time vs. concentrations, reaction between NaOH soln. and Br₂(g), CO₂(g), Exp. No. 9.

Exp. No. 9			
[Br ₂]=3.73×10 ⁻⁵ , [CO ₂]=1.82×10 ⁻⁴			
[NaOH]	[Na ₂ CO ₃]	[T-NaOH]	[P-Br]
0.534	0.021	0.575	0.003
0.426	0.061	0.547	0.014
0.373	0.073	0.519	0.028
0.280	0.110	0.500	0.039
0.242	0.117	0.477	0.051
0.110	0.168	0.446	0.065
0.116	0.151	0.419	0.082

収は進行しないとしている。そこで NaOH による Br₂ ガス吸収の撰択性を検討する。

NaOH による Br₂, CO₂ 混合ガス吸収は, (1), (3), (5)式の反応にしたがって進行するとすれば, 各速度式は, (2), (4), (10)式で与えられている²⁾ NaOH, Na₂CO₃ 混合溶液による Br₂ ガス吸収と同様に, NaOH 溶液による Br₂, CO₂ 混合ガス吸収で, NaOH の存在する限り Br₂ ガスが NaOH により撰択的に吸収され

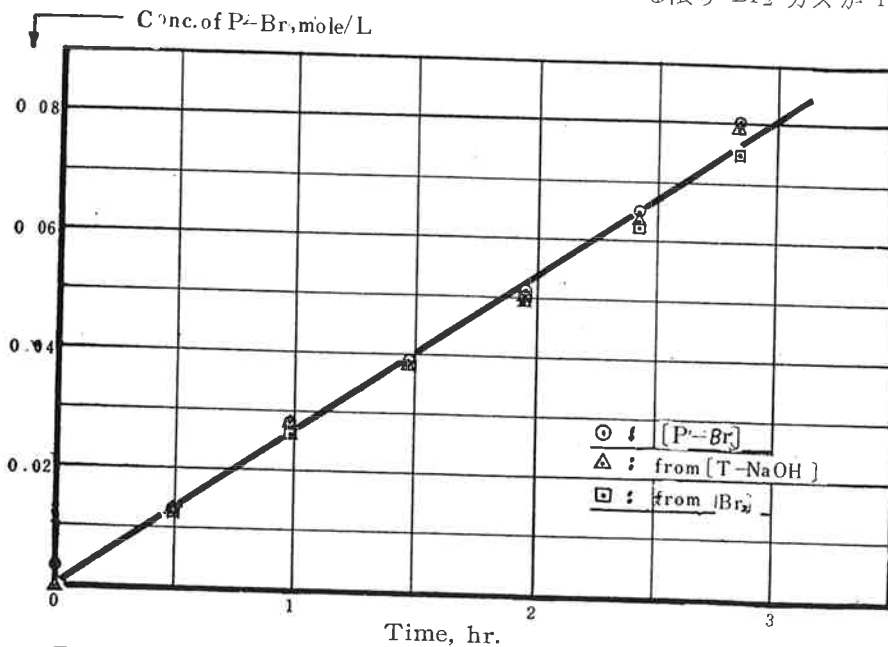


Fig. 7 Selective absorption of Br₂(g) by NaOH, Exp. No. 9.

れば, Br₂ ガス吸収は, (1) 式のみにしたがって進行し吸収液中の臭素濃度は(2)式にしたがって増加する。今 NaOH による撰択的吸収を仮定して求めた吸収液中の臭素濃度変化の計算値を実験値, (Tab. 3) と比較すれば, Fig. 7 に示すごとく実験誤差範囲内で一致する。すなわち, NaOH 溶液による Br₂, CO₂ 混合ガス吸収において, Br₂ ガスは NaOH により撰択的に(2)式にしたがって吸収され CO₂ ガス吸収により生成した Na₂CO₃ は NaOH が

存在する限り Br₂ ガスを吸収しない。

(2) NaOH による Br₂, CO₂ ガスの独立的吸収

NaOH 溶液による混合ガス吸収で, Br₂ ガスは(2)式にしたがい, CO₂ ガスは単独吸収の速度式(10)式にしたがって吸収が進行すれば, 吸収液中の NaOH 濃度の減少速度は次式で与えられる。

$$-d[\text{NaOH}]/dt = k_3[\text{CO}_2][\text{NaOH}]^{1/3} + 2k_1[\text{Br}_2] \quad \dots(11)$$

すなわち, 混合ガス吸収で Br₂ ガス吸収と CO₂ ガス吸収との間に独立性が保たれていれば, (11)式が成立する。

(11) 式を解き t を [NaOH], [NaOH]₀, [Br₂],

$$t = 1.5([\text{NaOH}]_0^{2/3} - [\text{NaOH}]^{2/3}) / (k_3[\text{CO}_2]) - 6k_1[\text{Br}_2]([\text{NaOH}]_0^{1/3} - [\text{NaOH}]^{1/3}) / (k_3^2[\text{CO}_2]^2) + 12k_1^2[\text{Br}_2]^2 \{ \ln(k_3[\text{CO}_2][\text{NaOH}]_0^{1/3} + 2k_1[\text{Br}_2]) - \ln(k_3[\text{CO}_2][\text{NaOH}]^{1/3} + 2k_1[\text{Br}_2]) \} / (k_3^3[\text{CO}_2]^3) \quad \dots(12)$$

[CO₂] の函数で表わせれば次のごとくなる。

(12)式の [NaOH]₀, [Br₂], [CO₂] に実験条件を代入し, NaOH 濃度の経時的变化の計算値と実験値 (Tab. 3) を比較した結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 より CO₂ ガス濃度の小なる範囲では, 混合ガス吸収は(11)式にしたがって進行する。CO₂ ガス濃度の大きな混合ガス吸収では, 吸収液中の Na₂CO₃ 濃度が大になり, 液境膜の粘度が減少し, 吸収速度は(11)式の数値より大になる。このことにより CO₂ ガス濃度の比較的小なる混合ガス吸収では Br₂ ガス吸収, CO₂ ガス吸収に独立性が保たれている。

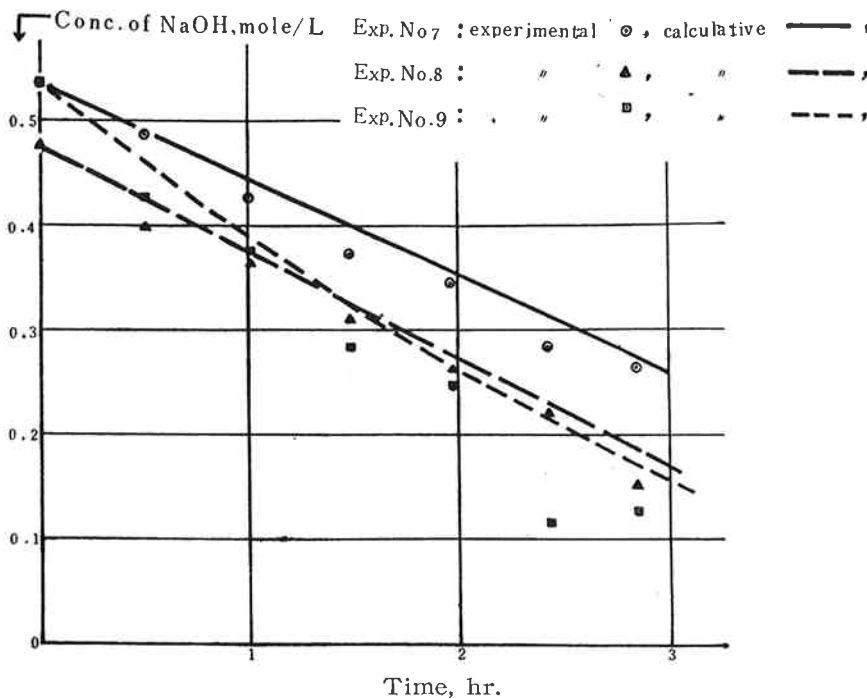


Fig. 8 Independent absorption of Br₂(g) by NaOH,

4. むすび

実験用小型多孔板塔を用いたアルカリ溶液による Br₂, CO₂ ガス吸収で, 次の諸点が明らかとなった。

(1) NaOH, Na₂CO₃ 混合溶液による Br₂ ガス吸収で, 吸収液中に NaOH が存在する限り Br₂ ガスは NaOH に撰択的に吸収され, NaOH の消失後 Na₂CO₃ による Br₂ ガス吸収が進行する。その場合の各吸収速度式は単独アルカリ溶液による Br₂ ガス吸収の速度式に等しい。

(2) NaOH 溶液による混合ガス吸収で, 吸収液中

の NaOH は被吸収ガス中の Br₂, CO₂ ガスを同時に, 独立的に吸収し, NaOH の吸収速度は Br₂ ガス, CO₂ ガス単独の吸収速度の和で与えられる。

(3) CO₂ ガス吸収によって生成した Na₂CO₃ は, 吸収液中に NaOH が残存する限り Br₂ ガスを吸収しない。すなわち混合アルカリ溶液による Br₂ ガス吸収と同様に, 混合ガス中の Br₂ ガスは NaOH により撰択的に吸収される。混合ガス吸収における NaOH による Br₂ ガス吸収の撰択性は, NaOH, Na₂CO₃ 混合溶液の Cl₂ ガス吸収²⁾と同じ傾向を示す。NaOH 溶液による酸性混合ガス吸収で, 各ガス吸収

速度に独立性が保たれるのは、液相反応が液境膜内において完結し、液境膜内拡散速度が反応速度より大きいことによるものである。

(4) 吸収が進行し NaOH が消失すると、溶液中の Na₂CO₃, NaHCO₃ による Br₂ ガスの吸収が同時に進行する。アルカリ溶液の炭酸化が進行し NaHCO₃ 濃度が大になれば、拡散係数が増大し吸収速度が液境膜内の拡散速度に支配される。したがって各ガス吸収速度の独立性が少なくなると思われる。

以上アルカリ溶液による低濃度 Br₂, CO₂ ガス吸収速度より、臭素製造におけるアルカリ吸収法の吸収機構の一部を検討した。アルカリ溶液による Br₂, Cl₂, CO₂ 酸性混合ガス吸収で、被吸収成分中のガス濃度、吸収液のアルカリ濃度、ガス速度、吸収液速度、および温度等により、その吸収機構が多少変化するものと考えられる。これらの点に関しては次の機会に検討したい。

使用記号

[Br₂] : Concentration of bromine in feed gas, mole/l

[CO₂] : Concentration of carbon dioxide in feed gas, mole/l

k₁, k₂, k₃ : Absorption rate constant

[NaOH], [Na₂CO₃], [NaHCO₃], [T-NaOH] : Concentrations of NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, and total alkali in alkaline solution, mole/l

[P-Br] : Concentration of bromine in alkaline solution, mole/l

t : Absorption time, hr.

α : Order of reaction with respect to carbon dioxide in feed gas

β : Order of reaction with respect to alkali

文 献

- 1) 八田 : 工化35, 1389 (1932)
工化35, 7 (1933)
- 2) 松岡, 勝田 : 東洋ソーダ研究報告4, No.1, 26 (1960)
- 3) I. W. Riggle and J. B. Tepe : Ind. Eng. Chem., 42, 1036 (1950)