

臭素製造工程における塩素化海水よりの 発生ガスブロム比について

松 岡 崇 雄
武 藤 実

Bromine Ratio of Mixed Gas from Chlorinated Sea Water by Blowing Out with Air in Bromine Recovering Process

Takao Matsuoka
Minoru Muto

This work was undertaken to study the bromine ratio $\left(\frac{\text{Br}_2}{\text{Br}_2+\text{Cl}_2}\right)$ of mixed gas from chlorinated sea water by blowing out with air in Bromine recovering process.

The results obtained were as follows:

- (1) Bromine ratio in the gas phase depends not only on chlorine equivalent to bromide, but also on temperature and pH in the liquid phase.
- (2) Bromide in sea water is oxidized by chlorine and hypochlorous acid by the reactions: $\text{HClO} + 2\text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HClO} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$. But it was found that the efficiency of the oxidation reaction does not achieve 100%, when bromide alone considered.
- (3) A drop in the desorption velocity of halogen gases is caused by the dissociation equilibrium of $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$, $\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$, $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ in the liquid phase.

1. ま え が き

Dow 法に始る海水よりの直接臭素製造法は、 Cl_2 による Br^- 酸化にその基礎をおくが、¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 酸性下で Cl_2 ガスを溶解した海水、いわゆる塩素化海水を blowing out する場合には、 Br^- に対して Cl_2 添加量を厳密に当量もしくはそれ以下に規制しても、発生塔より出る酸性混合気体は必ず Cl_2 ガスを含有することが知られている。

海水中での $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ 酸化反応および気液平衡に基づく臭素発生機構に関する研究は近年ソ連で着手され、Stasinevich 氏等は、⁶⁾⁷⁾ 発生過程に BrCl 平衡⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ を考慮し、塩素化海水濃度の10倍以上の Br_2 , Cl_2 を溶解する NaCl 溶液よりハロゲンガス発生平衡および酸化反応平衡を研究した。

著者等は塩素化海水のごとき低濃度の遊離ハロゲンを溶解する Cl^- - Cl_2 - Br^- - Br_2 系溶液の気液平衡、特に遊離ハロゲンの液相平衡と気相への発生速度との関係、 Br_2 発生阻害反応平衡、発生ガスブロム比 $\left(\frac{\text{Br}_2}{\text{Br}_2+\text{Cl}_2}\right)$ について、主として速度論的に検討し塩素化海水の blowing out 機構を究明せんとするもので、本報告は

その実験結果の一部である。

2. 実 験 法

恒温槽内のガラス製発生瓶 (320mm×220mmφ) に、海水、 NaCl 溶液、水等各試料溶液 11 L を入れ、所定の温度に達した後、 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液で酸性化し、 Cl_2 ガス又は飽和臭素水を溶解後、ガラスフィルターを通して空気で blowing out し、溶液中の遊離ハロゲン、 Br^- 濃度の経時変化および発生混合気体中のハロゲン組成を測定する。溶液中遊離ハロゲン濃度は $\text{KI-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 法、 Br^- 濃度はギ酸ソーダ法¹²⁾ により定量する。発生混合気体中の Br_2 , Cl_2 ガスは $\text{N-Na}_2\text{SO}_3$ 溶液に吸収させ、残存する Na_2SO_3 を HNO_3 で中和、酸化処理し、加熱により NO ガスを除去しアルカリで中和後、 Br^- , Cl^- を $\text{N}/10\text{-AgNO}_3$ により電位差滴定法で定量する。なお吸収液中の未酸化 Na_2SO_3 を HNO_3 で酸化する場合、過熱による NOBr の発生は Br^- の誤差となるので留意する。¹³⁾

3. 発生ガスブロム比に及ぼす要因

Cl_2 による Br^- 酸化反応の標準自由エネルギー変化

は -13520 cal であり、その平衡恒数は 8.18×10^{11} となる。

$\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^- \quad \Delta G^0 = -13520 \text{ cal} \dots (1)$
 従って 1 気圧の Cl_2 ガスを Br^- 溶液に溶解すれば、溶液中平衡における $a_{\text{Cl}^-}/a_{\text{Br}^-}$ は $10^{4.95}$ 、すなわち溶液中に残存する Br^- は生じた Cl^- の約 10^5 分の 1 に過ぎないことになり反応は完結すると見なしてよい。そこで Br^- を含有する海水を pH 調整後 Cl_2 ガスを溶解し、約 10 分後に空気で blowing out した場合の通気開始よりある時間までに発生した全ハロゲンガス中のブロム比を、通気時間に対して Fig. 1 に点綴した。

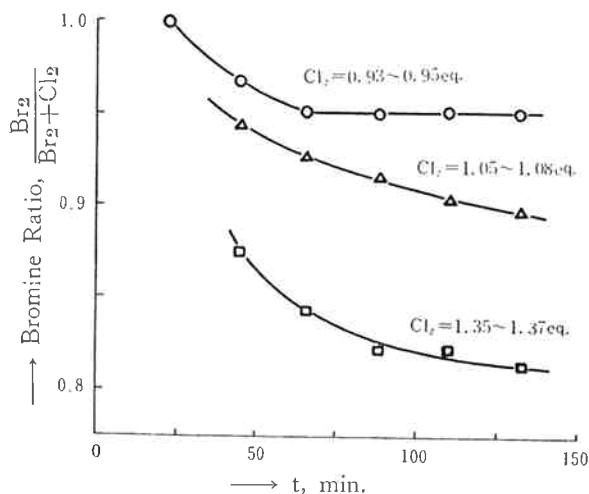


Fig. 1 Relation between Cl_2 equivalent to Br^- in sea water and bromine ratio of the mixed gas blown out at 20°C , pH : 3.5

この場合、同一空気比（任意時間までの通気量の液量に対する容積比）で通気速度を変化させたために生じるハロゲンガスの気相への移動率変化は比較的小さいことを予め認知したので、通気速度は 5 L/min とした。(1)式の反応が完結し酸化率が100%に達すれば、通気時間無限大の発生ガスブロム比は、各々 1.00 (Cl_2 : 0.93~0.95 当量), 0.92~0.94 (Cl_2 : 1.05~1.08 当量), 0.73~0.74 (Cl_2 : 1.35~1.37 当量) に収束する。実験結果ではこの理論値に収束することなく、 Cl_2 添加量が Br^- に対して 1 当量以下でも Cl_2 ガスを発生し、ガスブロム比は低下した。1.36 当量では逆にガスブロム比は増大した。

塩素化海水の気液平衡を、液相に加水分解のみを考慮して、液相遊離 Br_2 , Cl_2 およびそれと平衡にある気相 Br_2 , Cl_2 ガス分圧との関係に注目する。液相、気相ブロム比共に Cl_2 添加量、温度、pH の影響を受けることから、 Br_2 , Cl_2 の気液平衡恒数⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を用い、条件を (a) 海水中 Br^- 濃度を 64 mg/L とする (b) Cl_2 添加量を 1.2 当量とする (c) Br^- 酸化率を 100% とすると仮定し、液相ブロム比、平衡気相ブ

ロム比と海水温度、pH との関係を算出すれば、液相ブロム比、平衡気相ブロム比共に pH、海水温度が大なるほど増加する。⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾ この関係を実験結果 (Fig. 2, 3 参照) と比較すれば、平衡気相ブロム比に及ぼす pH の影響は比較的小さく、pH=3.0~4.0 では通気時間を大にすればほぼ一定ブロム比に近づく。海水温度の影響は逆の傾向を示し、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ではほぼ等しい値を示すが、 5°C 付近ではブロム比は増大した。

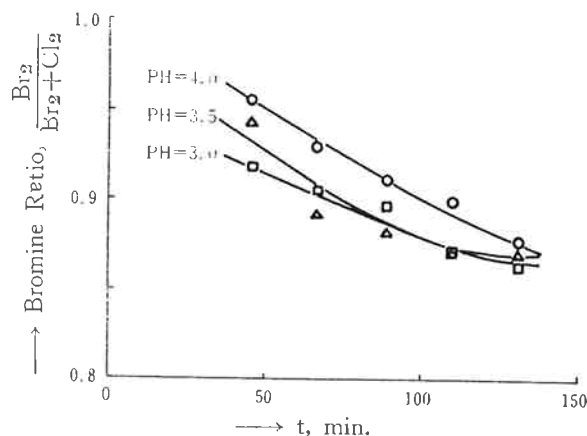


Fig. 2 Relation between pH of sea water and bromine ratio of the mixed gas blown out at 20°C , Cl_2 : 1.14eq.

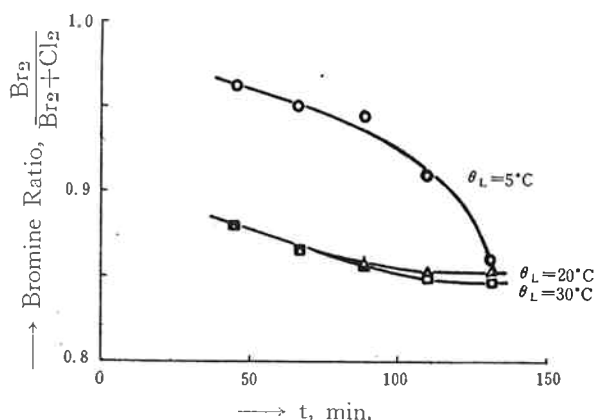


Fig. 3 Relation between temperature of sea water and bromine ratio of the mixed gas blown out at pH : 3.5, Cl_2 : 1.20eq.

この結果から塩素化海水より得られるガスブロム比は Cl_2 添加量、海水温度、pH に支配され、液相 Br^- 酸化率は 100% に達し得ず、ガスブロム比は加水分解と気液平衡より求めたそれとは異なることを認めた。この現象は Baratt 氏⁽⁹⁾ 及び Anwar-Ullah 氏⁽¹⁷⁾ の測定した BrCl 平衡の影響を示唆するもので、以下液相に平衡関係が存在する場合気相への発生速度の遅れを調べた。

4. 食塩溶液より塩素ガス発生

塩素化海水より臭素発生の物質移動機構を検討する

ため、Cl₂ ガスを溶解した NaCl 溶液を blowing out し、液相内加水分解平衡と遊離 Cl₂ の気相への移動速度との関係を求めた。半回方法による blowing out で、液相より気相への物質移動は乱流拡散に基き、液境膜抵抗支配として扱えば、遊離 Cl₂ の物質移動速度は

$$N_A = \frac{D_L \cdot c'}{Z_L \cdot C_{BM}} (C_{AL} - C_{A1}) \dots\dots\dots(2)$$

で与えられる。¹⁸⁾ Z_L は液速度、パイプの径、粘度、密度等の函数であるが、温度、圧力、通気速度一定で、液相内に泡出する空気をガラスフィルターを通して一定大きさの空気泡にすれば、近似的に dZ_L/dt=0 としよ。

(2)式の基礎式に二重境膜理論を適用し

$$N_A = -\frac{dW}{dt} = AK'(C_L - C_L^*) \dots\dots\dots(3)$$

上式に dW=V_LdC_L, AK'=V_LK を代入し、塩素化海水の遊離ハロゲンについて Henry の法則が成立することが確かめられているので、¹⁹⁾ C_L*=λC_G とおき、物質収支より -V_LdC_L=V_GC_Gdt とすると(3)式は

$$-\frac{dC_L}{dt} = \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} C_L = Z_t \cdot C_L \dots\dots\dots(4)$$

となり、液相遊離ハロゲン濃度の基礎速度式は1次式で表示される。時間を空気比 R=V_Gt/V_L に変換すれば

$$-\frac{dC_L}{dR} = Z_R \cdot C_L \dots\dots\dots(5)$$

となる。(4)(5)式の Z_t, Z_R は液相成分の気相への移動容易度を示すもので、総括発生速度恒数と定義する。すなわち総括発生速度恒数は次の性質を有する。

$$Z_R = \frac{2.303}{R} \log \frac{C_{L0}}{C_L} = \frac{V_L}{V_G} Z_t = \frac{V_L}{V_G} \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} \dots\dots\dots(6)$$

NaCl 溶液に Cl₂ ガスを溶解後、一定の通気速度で

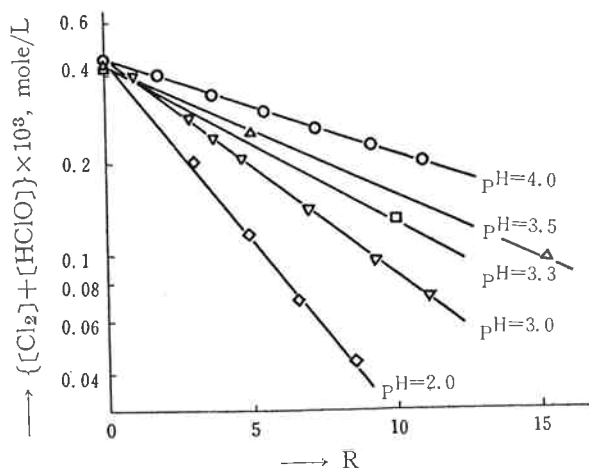
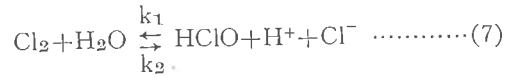


Fig. 4 Air ratio vs. concentration of active chlorine at blowing out of NaCl-Cl₂ system solution

blowing out した場合の液相遊離ハロゲン濃度の経時変化を実験的に求めると、Fig. 4 に図示したごとく1次式となり(4)(5)式の成立することが確かめられた。

この場合液相では溶解 Cl₂ の加水分解平衡が存在し、



液相遊離 Cl₂ 濃度の経時変化は、気相への移動速度と液相内加水分解速度との相対速度で決まる。

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} [Cl_2] - k_1 \left([Cl_2] - \frac{1}{K_b} \times [H^+][Cl^-][HClO] \right)$$

$$\text{但し } K_b = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{f_{Cl^-} \cdot f_{H^+} \cdot f_{HClO}}{f_{Cl_2}} \dots\dots\dots(8)$$

活性遊離塩素を、C=[Cl₂]+[HClO]、加水分解率を α として(8)式を C に関して表示すれば、

$$-\frac{dC}{dt} = \left\{ \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} - k_1 + \frac{k_1}{K_b} [H^+][Cl^-] \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} - \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right\} C \dots\dots\dots(9)$$

の速度式を得る。Fig. 4 より総括発生速度恒数は

$$Z_t = \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} - k_1 + \frac{k_1[H^+][Cl^-]}{K_b} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} - \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \dots\dots\dots(10)$$

となる。総括発生速度恒数は定義により時間に無関係に一定であるから、(10)式を t に関して偏微分し $\left(\frac{\partial Z_t}{\partial t}\right)_{H^+} = 0$ となるための必要十分条件として $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{H^+} = 0$ を得る。すなわち溶解 Cl₂ の気相への移動過程では、加水分解率 α は一定値を保ち、

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_1[Cl_2] - k_2[H^+][Cl^-][HClO] \dots\dots\dots(11)$$

で表示される速度は実験条件では非常に速く、blowing out 速度は液相 Cl₂ の気相への移動速度に支配されることを認めた。

次に総括発生速度恒数と pH, Cl⁻ 濃度との関係を検討する。加水分解率 α は一定値を保つから(10)式から総括発生速度恒数は

$$Z_t = \frac{K}{1+K\lambda\frac{V_L}{V_G}} - k_1 + \frac{k_1[H^+][Cl^-]}{K_b} \frac{\alpha}{1-\alpha} \dots\dots\dots(12)$$

となる。α は温度、H⁺ 濃度、Cl⁻ 濃度、添加 Cl₂ 量で決まるので、同一 Cl₂ 添加量に対する純水中 Cl₂ 加水分解率を α₁ とし、NaCl 溶液中加水分解率 α との比を β とすれば、

$$\beta = \frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{[H^+][Cl^-] + K_{11}}{K_{11}} e^{-\dots} \dots \dots (13)$$

NaCl 溶液中 Cl⁻ の活量係数を考慮して、加水分解達成率βを助変数とすれば、Cl₂ ガスの総括発生速度恒数は NaCl 溶液中の Cl⁻ 濃度、pH、Cl₂ の Ostwald の吸収係数、総括物質移動係数、Cl₂ の加水分解速度恒数、加水分解達成率等の函数で表示される。従って、H⁺ 濃度が大なる場合の総括発生速度恒数を Z_{1|α=0} とすれば、Z₁ - Z_{1|α=0} は溶液の pH、p[Cl⁻] = -log [Cl⁻] に関しては双曲線函数で表示される。

$$Z_1 - Z_{1|α=0} = \frac{k_1}{2} \left[\beta + \beta \tanh \left\{ \frac{2.303}{2} (pK_{11} + p(1-\beta) - pH - p[Cl^-]) \right\} - 2 \right] \dots \dots (14)$$

この関係は実験結果に認められ、pH、Cl⁻ 濃度の影響については Fig. 5, 6 に示すとき結果を得た。

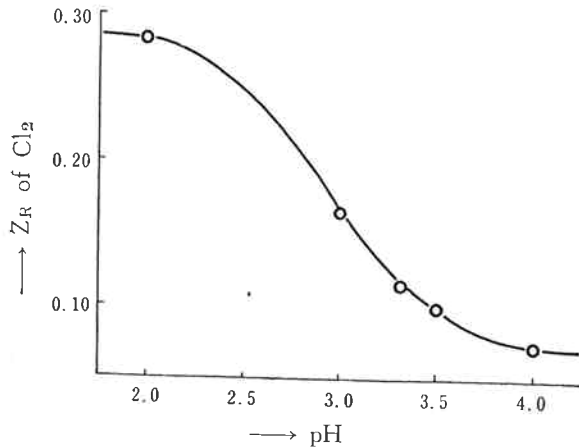


Fig. 5 Z_R of Cl₂ vs. pH in NaCl-Cl₂ system solution at 20°C, Cl⁻ : 0.507 mole/L

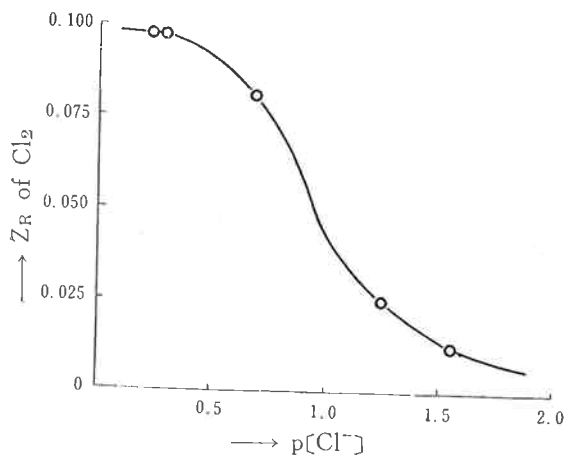


Fig. 6 Z_R of Cl₂ vs. p[Cl⁻] in NaCl-Cl₂ system solution at 20°C, pH : 3.5

Shilov氏²⁰⁾ の測定した k₁ = 540min.⁻¹ (17°C) を用いて(14)式より加水分解達成率を試算すれば β ≒ 1 を得る。このことは、Cl⁻ 溶液に溶解した Cl₂ ガスは水に溶解した Cl₂ の加水分解率に近いところまで加水分解し、blowing out では液相加水分解率αは一定値を保

ち、溶液中の H⁺、Cl⁻ に促進され Cl₂ が気相へ移動することを示す。

5. 塩素による臭素イオン酸化

海水中で(7)式に従い加水分解により生成した HClO と Br⁻ の酸化反応を検討する。水又は NaCl 溶液に Cl₂ を溶解後、Cl₂ 当量が 1.2 になるよう NaBr を添加かくはんする。次に pH を調整し溶液を blowing out した。その結果を Fig. 7 に示す。

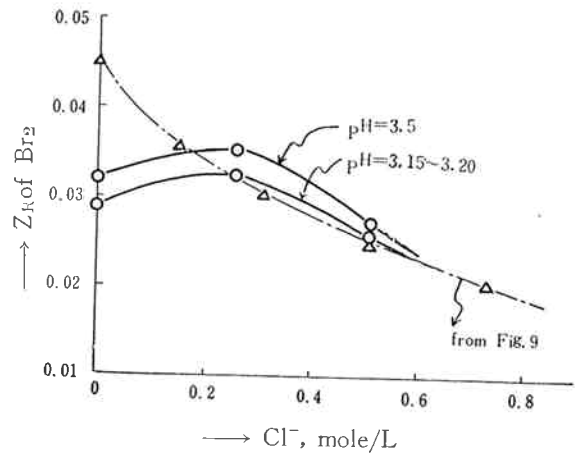


Fig. 7 Z_R of Br₂ vs. concentration of Cl⁻ in NaCl-HClO-Br⁻ system solution at 20°C

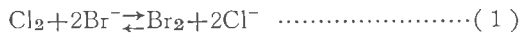
NaCl 溶液に Cl₂ ガスを加水分解させ、生成した HClO により Br⁻ を酸化遊離し、遊離 Br₂ を気相へ blowing out した場合の Br₂ に関する総括発生速度恒数は、NaCl 溶液に溶解した遊離 Br₂ の総括発生速度恒数にほとんど等しいことを認めた。これは、NaCl 溶液中の HClO による Br⁻ 酸化反応速度が、海水のごとく Cl⁻ 濃度の大なる溶液では Cl₂ の酸化反応速度と同様速いことを示す。しかし、後で述べる Cl⁻ の遊離 Br₂ 発生阻害を考慮すれば、Cl⁻ 濃度の小なる溶液での HClO による Br⁻ 酸化反応速度は、Cl⁻ 濃度の大なる溶液のそれに比して遅くなる。これらの現象を次のように考察した。塩素化海水の多成分系を Cl₂、Cl⁻、HClO、ClO⁻、Br₂、Br⁻、HBrO、BrO⁻、HBrO₃、BrO₃⁻ の系と考えれば、各成分間の酸化還元系のうち、Br₂|BrO₃⁻、Br⁻|BrO₃⁻ の反応速度は一般に遅いので徐々に反応が進行する系を除き臭素発生工程のごとく短時間に酸化反応を行なう場合には、BrO₃⁻ の酸化還元は無視してよい。又 BrO⁻、ClO⁻ はその解離恒数より酸性海水では無視した。各成分間の酸化還元系の近似的な見かけの電位と pH との関係²¹⁾ を求めると、3.3 ≤ pH ≤ 7.5 の pH 領域では Cl₂ は安定成分として存在し得ず、液組成は HClO-Cl⁻-Br⁻ の 3 成分系となる。従ってこの pH 領域の酸化還元系は主として次の反応に支配される。



反応が進行し Br^- 濃度が 0 になれば



なる反応が理論上進行し始めるが、 Br^- 酸化率が 100% に達し得ない塩素化海水の場合は、(16) 式の反応は実際上進行しない。pH ≤ 3.3 の pH 領域では液組成は Cl_2 - HClO - Cl^- - Br^- の 4 成分系で、酸化還元系は次の反応に支配される。



海水酸性化により遊離 Cl_2 が安定成分として存在し始める境界点を pH で表示すれば、(上の例は境界点 pH=3.3) 一般に Cl^- 濃度の増加に伴い境界点は pH 大なる方向へ移動するため、塩素化海水の場合の境界点は pH=3.3 より大きく、(1) 式による酸化反応の関与する割合は大になる。

6. 液相平衡と発生ガスプロム比

塩素化海水中で Cl_2 , HClO により酸化遊離した Br_2 と Cl^- , $\text{Cl}_2(\text{aq})$ との液相平衡について検討する。 NaCl 溶液に飽和臭素水を添加溶解後 blowing out し、 Br_2 に関する総括発生速度恒数を Cl^- 濃度, pH, 温度との関係で求め、Fig. 8, 9, 10 に図示した。

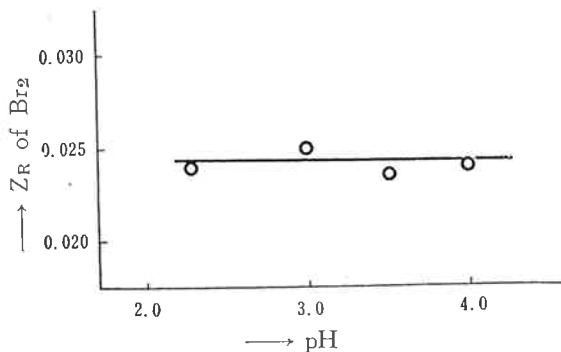


Fig. 8 Z_R of Br_2 vs. pH in NaCl - Br_2 system solution at 20°C, Cl^- : 0.507 mole/L

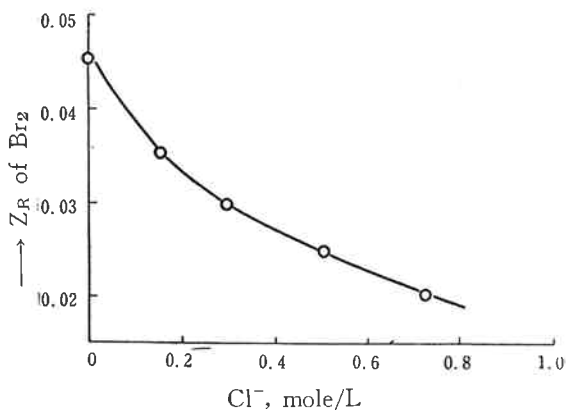


Fig. 9 Z_R of Br_2 vs. concentration of Cl^- in NaCl - Br_2 system solution at 20°C, pH : 3.5

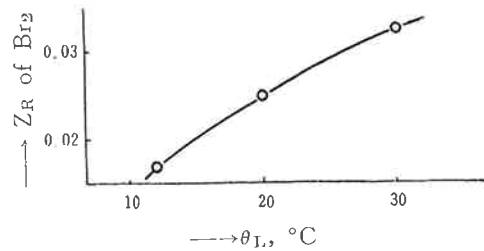
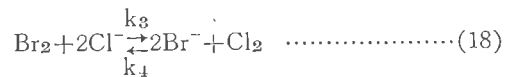


Fig. 10 Z_R of Br_2 vs. temperature of NaCl - Br_2 system solution at pH : 3.5, Cl^- : 0.507 mole/L

NaCl 溶液中に溶解する遊離 Br_2 の発生速度は $\text{pH} \leq 4$ では H^+ 濃度の影響を受けないので加水分解は無視し、もし液相遊離 Br_2 と Cl^- との反応平衡を



とすれば、液相遊離 Br_2 濃度の減少速度式は

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{K_{\text{Br}}}{1 + K_{\text{Br}}\lambda_{\text{Br}}\frac{V_L}{V_G}} [\text{Br}_2] - k_3[\text{Br}_2][\text{Cl}^-]^2 + k_4[\text{Br}^-]^2[\text{Cl}_2]_0 \exp\left(-\frac{K_{\text{Cl}}}{1 + K_{\text{Cl}}\lambda_{\text{Cl}}\frac{V_L}{V_G}}\right) \dots (19)$$

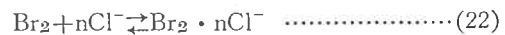
となる。液相全臭素濃度を $C_T = [\text{Br}_2] + \frac{1}{2}[\text{Br}^-]$, 遊離 Br_2 の残存率を $\gamma = [\text{Br}_2]/C_T$ とし、実験結果より Br_2 の発生速度が 1 次式であることより、 Br_2 に関する総括発生速度恒数

$$Z_1 = \frac{K_{\text{Br}}}{1 + K_{\text{Br}}\lambda_{\text{Br}}\frac{V_L}{V_G}} - k_3[\text{Cl}^-]^2 + k_4[\text{Cl}_2]_0 \frac{(1-\gamma)^2}{\gamma} C_T \exp\left(-\frac{K_{\text{Cl}}}{1 + K_{\text{Cl}}\lambda_{\text{Cl}}\frac{V_L}{V_G}}\right) + \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \dots (20)$$

を得る。定義より $(\partial Z_1 / \partial t)_{\text{Cl}^-} = 0$ であるための必要条件を(20)式に代入し、近似的に

$$Z_1 \approx \frac{K_{\text{Br}}}{1 + K_{\text{Br}}\lambda_{\text{Br}}\frac{V_L}{V_G}} - k_3[\text{Cl}^-]^2 \dots (21)$$

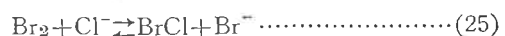
を得る。同様の方法で Br_2 - Cl^- 系に次式の液相平衡が存在すれば、



総括発生速度恒数は次のごとき一般式で表示し

$$Z_1 \approx \frac{K_{\text{Br}}}{1 + K_{\text{Br}}\lambda_{\text{Br}}\frac{V_L}{V_G}} - k_5[\text{Cl}^-]^n \dots (23)$$

(23) 式を用いて実験値 (Fig. 9) に Cl^- の活量係数²²⁾ を補正し $n = 0.935$ を得た。(Fig. 11 参照) 従って Cl^- 溶液中遊離 Br_2 の気相への発生速度に律速なる液相平衡は



のいずれかの平衡に基づき、溶液中 Cl^- は遊離 Br_2 の気相への発生を阻害することを認めた。

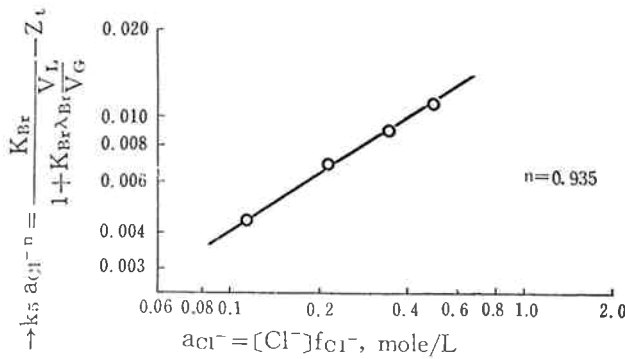


Fig. 11 a_{Cl^-} vs. $k_5 a_{\text{Cl}^-}^n$ at the blowing out of NaCl- Br_2 system solution

又 Cl^- - Br^- 混合溶液中溶解 Br_2 の発生で、溶液中 Br^- も次式に従い Br_2 発生を阻害する。(Fig. 12 参照)

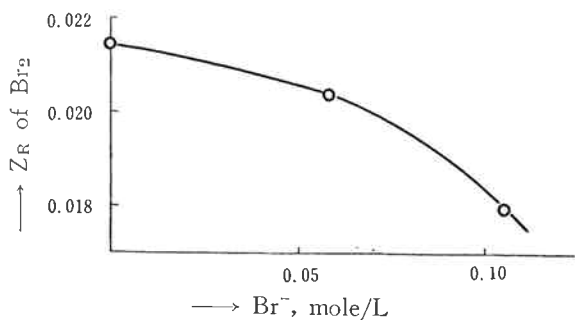


Fig. 12 Z_R of Br_2 vs. concentration of NaCl-NaBr- Br_2 system solution at 20°C , pH : 3.5

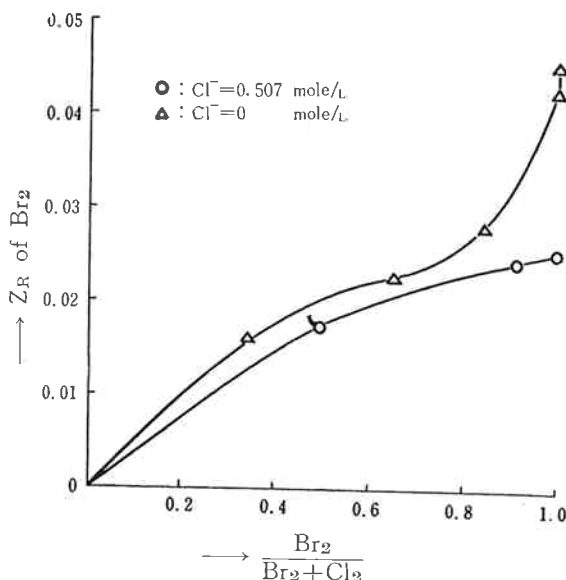


Fig. 13 Z_R of Br_2 vs. initial bromine ratio in liquid phase in NaCl- Br_2 - Cl_2 system solution at 20°C

次に 0.507 mole/L NaCl 溶液又は蒸溜水に Cl_2 ガスを溶解、pH 調整後飽和臭素水を添加し、blowing

out により Br_2 に関する総括発生速度恒数を、blowing out 前液相ブロム比との関係において測定した。その結果 blowing out 前ブロム比の低下に従い Br_2 の総括発生速度恒数は低下し、遊離 Br_2 は気相へ発生し難くなることを認めた。(Fig. 13 参照)

これは、遊離 Br_2 を溶解する液相に Cl^- , Cl_2 を含有する溶液を blowing out すれば、液相に (24), (25) 式の平衡が存在するのみならず、



の平衡が存在し、気液分配平衡恒数比が $H_{\text{BrCl}}/H_{\text{Br}_2} = 0.30 \sim 0.40$ で、⁽⁴⁾ 溶解度の異なる BrCl が安定成分として液相に溶存するため、 Br_2 の気相への発生が抑制されることを示すものである。従って、これまで数学的に検討してきた blowing out 機構を外挿して、遊離 Cl_2 , Br_2 を溶解する NaCl 溶液を blowing out した場合、発生ガスブロム比を決定する遊離 Cl_2 , Br_2 の発生速度式を、次のごとく求めた。

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{K_{\text{Cl}}}{1 + K_{\text{Cl}}\lambda_{\text{Cl}}\frac{V_L}{V_G}} [\text{Cl}_2] - k_7[\text{Cl}_2][\text{Br}_2] + k_8[\text{BrCl}]^2 \dots\dots\dots(28)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{K_{\text{Br}}}{1 + K_{\text{Br}}\lambda_{\text{Br}}\frac{V_L}{V_G}} [\text{Br}_2] - k_7[\text{Br}_2][\text{Cl}_2] + k_8[\text{BrCl}]^2 - k_6[\text{Br}_2][\text{Cl}^-] \dots\dots\dots(29)$$

但し(29)式には加水分解による影響は含まれていない。臭素製造におけるごとく、海水中 Br^- を酸化し空気へ blowing out する場合は、 Br^- 酸化率は100%に達し得ず、未酸化又は過剰遊離 Cl_2 は遊離 Br_2 とより溶解度の異なる BrCl を生成し、遊離 Br_2 の気相への発生を阻害し、発生ガスブロム比を低下又は増加させる。従って、海水への Cl_2 添加量が大なるほど BrCl 生成率は大になるが、当量以下でも BrCl を生成し発生ガスブロムは低下する。又 BrCl は低温で安定であるため、⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾ 海水温度が低い場合に BrCl の影響を受ける。(Fig. 3 参照)

7. むすび

(1) 塩素化海水 blowing out による発生ガスブロム比へ及ぼす要因は Cl_2 添加量、pH、海水温度であることを確認し、海水 blowing out 工程の反応機構、気液平衡を検討するために、遊離ハロゲンの気相への発生容易度を示す総括発生速度恒数を定義し、液相に平衡が存在する溶液中遊離ハロゲンの気相への発生速度を表わす基礎式(4), (5), (6)式を導いた。

(2) 液相に反応平衡を伴うガス発生速度を検討するため、食塩水より溶存 Cl_2 が気相へ発生する機構を速

理論的に検討し、この概念をもって、 Br^- 酸化、塩素化海水 blowing out における液相平衡と発生ガスプロム比を検討し、次の結論を得た。

(3) 海水に溶解した Cl_2 は(15), (17), (1)式に従い Br^- を酸化するが、いかなる Cl_2 添加量に対しても Br^- 酸化率は100%に達し得ず、未酸化又は過剰 Cl_2 は遊離 Br_2 と(2)式により BrCl を生成し、又海水中 Cl^- , Br^- は(24), (25), (26)式により遊離 Br_2 の気相への発生を阻害する。発生ガスプロム比は Cl_2 添加量に支配されるが、液相平衡遅れの影響を受け、 BrCl の安定性を支配する温度の影響を受ける。

使用記号

- a : activity [mole/L]
 A : area of interface contact [cm^2]
 C : concentration of active free chlorine [mole/L]
 C_T : concentration of total bromine [mole/L]
 c' : concentration [mole/L]
 C_{AL} , C_{Ai} : average liquid phase concentration of A, liquid phase concentration of A at interface [mole/L]
 C_l , C_{l0} , C_l^* : concentration in liquid, initial concentration in liquid, concentration in liquid at equilibrium state [mole/L]
 C_g : concentration in gas [mole/L]
 C_{BM} : logarithmic mean of C_{B2} and C_{Bi} [mole/L]
 D_L : diffusivity [cm^2/min]
 f : activity coefficient [-]
 H_{Br_2} , H_{BrCl} : distribution constant of Br_2 , BrCl [-]
 K , K_{Br} , K_{Cl} : $K = \frac{A}{V_L} K'$
 K' : mass-transfer coefficient [mole/min. cm^2]
 K_B : equilibrium constant of reaction, $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$
 K_h : equilibrium constant for hydrolysis
 k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 , k_7 , k_8 : reaction velocity constant
 N_A : diffusion rate of A [mole/min. cm^2]
 n : order of reaction with respect to Cl^- [-]
 R : air ratio, $R = \frac{V_G}{V_L} t$ [-]
 t : time [min]
 V_L , V_G : volume of solution [L], air velocity through solution [L/min.].
 W : $W = V_L C_l$ [mole]
 Z_L : distance in the direction of diffusion. [min]
 Z_L , Z_R : over all gas desorption coefficient in time, air ratio [1/min.], [-]

- α , α_l : degree of hydrolysis of chlorine in NaCl-soln., water [-]
 β : $\beta = \frac{\alpha}{\alpha_l}$ [-]
 γ : $\gamma = \frac{[\text{Br}_2]}{C_T}$ [-]
 θ_l : temperature of solution [$^{\circ}\text{C}$]
 λ , λ_{Br} , λ_{Cl} : Ostwald absorption coefficient of Br_2 , Cl_2 [-]
 $[]$, $[]_0$: concentration, initial concentration [mole/L]

文献

- 1) L. C. Stewart : Ind. Eng. Chem., 26, 361 (1934)
- 2) 永井 : 工化, 47, 33 (1944)
- 3) G. U. Hougenthon : J. Soc. Chem. Ind., 65, 324 (1946)
- 4) M. E. Pozin, M. L. Shabasheva and S. D. Gol'denberg : Zhur. Priklad. Khim., 22, 467 (1949)
- 5) F. F. German : Khim. Prom., 171 (1956)
- 6) D. S. Stasinevich : J. Appl. Chem. (U.S.S.R.), 31, 701 (1958)
- 7) D. S. Stasinevich : ibid., 31, 844 (1958)
- 8) G. S. Forbes and R. M. Fuoss : J.A.C.S., 49, 142 (1927)
- 9) S. Baratt and C. P. Stein : Proc. Roy. Soc., A 122, 582 (1929)
- 10) H. G. Brauer and E. Victor : Z. Electrochem., 41, 508 (1935)
- 11) L. G. Cole and G. W. Elverum : J. Chem. phys., 20, 20, 1543 (1952)
- 12) J. Haslam and G. Moses : Analyst., 75, 343. (1950)
- 13) 松岡, 武藤 : 東曹社内研究報告, (1961)
- 14) 萩沢 : 理研彙報, 22, 287 (1943)
- 15) Adams and Edmonds : Ind. Eng. Chem., 29, 447 (1937)
- 16) 石川, 木幡 : 理研彙報, 23, 157 (1944)
- 17) S. Anwar-Ullah : J.A.C.S., 54, 1176 (1932)
- 18) R. E. Treybal : "Mass-transfer operations" (1955)
- 19) 松岡, 勝田 : 東曹社内研究報告 (1960)
- 20) E. A. Shilov and G. V. Kupinskaya : Compt. Rend. (U.S.S.R.), N.S. 2, 222 (1935)
- 21) G. Charlot : "L' analyse qualitative et les reactions en solution" (1957)
- 22) 亀山 : "電気化学の理論及び応用 (中)"
- 23) R. O. Griffith, A. McKeoun and A. G. Winn : Trans. Faraday Soc., 28, 101 (1932)