

臭素工業の歴史と今後の動向

東洋曹達工業(株)

井沢正一^{**}

山口孝彦^{**}

まえがき

ハロゲン元素の一つである臭素 (bromine) の製造およびその利用は、同族元素の塩素にくらべてその工業的規模は小さいが、特異の性質を持つため、今日農薬、医薬、無機薬品、触媒などファインケミカル分野に無くてはならぬ元素としてその需要は増加し、わが国の生産および需要は1万 t/y の規模に近づき、世界で第6位の生産国である。

臭素の原料は天然かん水、製塩苦汁、海水などであるが、わが国では天然かん水で臭素を豊富に含むものはなく、製塩苦汁と海水が原料となる。

戦前にもっぱら製塩苦汁のみから少量生産されていたが、戦時中、航空燃料用アンチノック剤 (エチル液) 製造のため臭素の大増産が計画され、海水直接法の工業生産が昭和17年 (1942年) に開始された。戦後平和産業として再発足し、今日、海水直接法はわが国臭素需要の大半を賅ない、臭素工業としてその製造および利用技術は著しく発展している。

以下わが国の臭素工業の技術的發展の概要と需要の動向、将来の展望などについて述べる。世界的にはガソリン用アンチノック剤向け臭素の需要が、公害問題から急速に減る見通しが強い今日、海水利用工業としての臭素工業の再認識の一助となれば幸いである。

1. 臭素工業の歴史¹⁾

臭素はハロゲン族元素 (F, Cl, Br, I) 中第3番目に位置する元素で、沸点 58.8°C、比重 d_4^{15} 3.1396 の重い赤褐色の液体であるが、1825~1826年に Antoine Balard (仏) と Carl Löwig (独) により独立に発見された。Balard は海水苦汁 (ニガリ) を塩素処理して遊離した臭素を蒸留して得たが、Löwig は天然かん水を原料として塩素処理後、エーテル抽出で臭素を得た。

Balard は1826年パリの学士院に新物質として正式に報告、臭素発見の栄誉は若冠23歳の無名の青年 Balard に与えられた。Balard が初めて臭素を取り出したやり方は、今日も工業的に基本的製法として行なわれている。

Balard の発見後、臭素の化学は既存の塩素やヨウ素との類似性のため急速に進み、写真への利用 (1840年) が臭素を工業薬品とした。同時に医薬、染料用の応用も始まり、しだいに需要が開けてきた。この頃までは海水苦汁および各地の天然かん水から得られる臭素でヨーロッパの需要は賅われていた。

1858年 Stassfurt (独) のカリ鉱床が発見され、カリ塩採取時の母液が高い臭素の含有量を持ち、臭素資源として脚光をあび、1865年ごろ、これを原料とする工業的臭素製造が

* 昭和47年4月11日受理

** Shoichi Izawa, Takahiko Yamaguchi 東洋曹達工業(株) 研究所

A. Frank の手で始められた。

Frank 法は二酸化マンガンを硫酸で臭素イオンを酸化するバッチ法で、収率が悪く、1877年に塩素を使う連続法に彼自身の手で改良された。

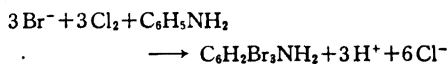
その後、R. Muller, H. Böckel, G. Borsch などの改良法が現われ、1907年 K. Kubierschky が装置およびプロセスの大幅な改良を行ない、かん水からの製造法としては Kubierschky のプロセスが今日も基本となっている。

こうしてドイツの Stassfurt カリ母液から生産される臭素が少量の米国産（天然かん水および苦汁よりの）と合わせて、世界の需要（数百 t/y）を賅ってきた。

米国ではドイツのようなカリ鉱床がなく、天然かん水および海水からの天日製塩苦汁が原料とされ、マンガ酸化法で1846年ごろから生産が始められていた。1889年 H. H. Dow (Dow Chemical Co. の創立者) は天然かん水の電解法による臭素製造を企て、1891年 Midland, Michigan で稀薄な天然かん水を電解し、遊離した臭素を空気で追い出す新しいプロセスにより臭素製造を始めた。この新プロセスが30年後に海水から直接臭素を採取する画期的プロセスに進展し開花した。

1921年 Midgely がモーター燃料ガソリンに対して四エチル鉛の混入が、そのアンチノック性を著しく改善することを発見した。同時にエンジン中で分解した酸化鉛の沈積を防ぐため二臭化エチレン (EDB) を添加する必要を生じ、四エチル鉛と EDB の混液をエチル液 (Ethyl fluid) と称してガソリンに添加使用が1924年ごろから始まった。これが臭素工業の大発展をもたらした。世界の臭素需要は1920年の500トンから1930年には5,000トンに達し、増大する臭素需要に対処するため海水からの直接抽出が計画された。海水中の臭素濃度は著しく低いので特別な方法が考えられねばならなかった。

1924年 Ethyl Gasoline Corp. (General Motors Co. と Dupont Co. との合併) は海水を塩素とアニリンで処理し、三臭化アニリンとして回収するプロセスを企業化するため、4,000トンの汽船 S. S. Ethyl 号を、海上に浮かべる工場として、大西洋上を巡航しながら操業し、数トンの三臭化アニリンを得たが収率が悪く、アニリンの損失も多く経済的でなかった²⁾。



一方では Dow Chemical Co. も1924年ごろから空気追出し法を海水からの臭素採取に応用すべく研究を重ね、1931年にはパイロットプラントの段階まで進み、1933年 Dow 社は Ethyl 社と合併で Ethyl-Dow Chemical Co. を設立し、直ちに Wilmington, North Carolina に日産7トンの海水直接法臭素工場が建設され、1934年半ばより操業が開始された。続いて Freeport,

Texas にも日産数百トンのプラントが建てられ、その後、英、仏、日本などでも海水法の工場が建設され、世界の臭素生産量の60~70%が海水法によるものとなり、需要の増大と共に海水化学工業として発展した。

最近、米国では天然かん水の資源開発が進み、かん水法臭素プラントが Michigan 州を主として発展し、コスト的に不利な海水法プラントは次々に休止され、かん水法が優勢となってしまった。

しかし英、仏、日本などかん水資源の期待できない国では依然として海水法が優勢である。イスラエルのみは死海の無尽蔵な資源を利用して臭素の増産に努力している。

2. わが国の沿革³⁾

明治の半ばすぎ染料、医薬、写真用などにしだいに臭素の使用が始まったが、原料がないので主としてドイツから臭化カリの形で輸入されていた。明治の終りには既に徳島県鳴門の富田製薬が苦汁より臭素を少量つくっていたそうである。

大正3年(1914年)第1次世界大戦がぼっ発するにおよんで薬品類が杜絶し、特にカリ塩類の欠乏のため資源として製塩苦汁が注目され、大正4,5年末にわかにかん水工業がおこり、塩化カリ、塩基性炭酸マグネシウムと共に臭素の製造が塩素酸カリを酸化剤とする回分式で行なわれた。しかし大正7年(1918年)秋、平和が回復し貿易が自由になると再び苦汁工業は衰退し、苦汁よりの臭素製造はほとんど中止された。

昭和6年(1931年)秋、満州事変がぼっ発し重工業の拡大となり、昭和7,8年ごろから苦汁を原料とする金属マグネシウム製造事業の誕生により苦汁工業は再び活況を呈し、苦汁からの臭素製造もしだいに塩素酸化による連続法で盛んに行なわれた。昭和12年夏、日華事変ぼっ発、昭和14年第2次世界大戦ぼっ発と戦時色が進むにともない、航空機用高オクタン価ガソリンの消費が急増し、アンチノック剤に要する二臭化エチレンの原料である臭素の需要が急増した。

昭和16年(1941年)4月、軍当局は臭素の大量生産方式として既に知られている Dow 社法により、海水から直接臭素を製造する海水法をソーダ業者に命令した。

同年6月東洋曹達工業(株)は海軍の命を受けて山口県富田(現在の新南陽市)の同社工場に隣接して月産能力60トンの臭素工場の建設に着手した。同年12月、日本は太平洋戦争に突入したが、翌17年2月東洋曹達は臭素の製造を開始し9月には月産86トンの生産ラインに達した。ついで三菱化成工業(現旭硝子)は同年6月同社牧山工場で小規模生産を開始、理研金属(現宇部化学工業)は宇部工場7月、鐘淵海水利用工業は長井工

表 1 わが国の臭素生産推移

年次(昭和)	生産量トン	(苦汁法)トン	(海水法)トン
17	488	154	334
18	912	166	746
19	1,078	182	896
20	585	113	472
25	465	175	290
30	1,386	293	1,088
35	1,951		
40	3,961		
41	5,097		
42	6,020		
43	6,330		
44	7,117		
45	9,532		
46	9,401		

注) 化学工業統計月報ほか

表 2 各種原料液の臭素含有量 [g/l]

海 水	0.065
Stassfurt (独) のカーナリット母液	2.5~4.5
ミシガン州(米)の天然かん水	1~3
オハイオ州(米)の天然かん水	4
死 海 の 海 水	4~4.5
製 塩 苦 汁(日)	2~4

場で11月、鐘淵紡績は高砂工場、18年7月、三井化学工業(現三井東圧)は大牟田工場、8月、日本曹達は愛知県田原工場、10月、保土谷化学は福島県小名浜工場、19年10月、それぞれ海水法プラントで操業を始め増産に努力した。その他外地にも台湾において新日本化学工業、鐘淵曹達の2社が終戦まで操業した。

最盛時の昭和19年の臭素の生産量は海水法で896トン、苦汁法182トン、合計1,078トンとなっており、東洋曹達の生産量が559トンで半分を占めていた。

昭和20年(1945年)8月15日の終戦と共に海水法臭素工場は全部休止した。東洋曹達のみ21年2月進駐軍の許可を得て生産を再開し、臭化エチル、臭化メチル、EDBなど臭素誘導体の需要の伸びに応じて設備の改善、増設により生産能力を逐年増加した。

苦汁法臭素工場は赤穂西浜塩業、塩野義製薬赤穂工場など約20社が終戦後もそのまま生産を続けたが、苦汁の集荷の問題から1工場当りの能力はいずれも小さく月産5~1トン位の能力しかなく、苦汁法の年間総生産能力は600~700トンで止まっていた。

昭和37年北陸製塩工業(富山県黒部)が海水法で800t/yのプラントを稼動、さらに38年旭硝子が牧山で360t/yの海水法プラントを稼動し、さらに39年900t/yに増強した。東洋曹達は増設を重ねて現在の生産能力は年産1万トンを越えた。

苦汁法各社もその後統廃合が進み、月産20トン近く

の工場もできたが苦汁法の総生産量は年産で600~700トンにとどまっていた。

わが国の臭素生産量の推移は表1のとおりである。

3. 製造プロセスの技術的進展¹⁾

臭素は地球上の水圏に臭化物の形で他の塩類と共存し、主なる工業原料になっているのは海水、塩湖、天然地下かん水および製塩苦汁などである。その臭素含有量は表2のとおりである。

海水中に臭素はMgBr₂、NaBrなど臭化物の形で溶存し、塩素に対する比はほとんど一定で0.00340(約1/290)であり著しく低く、海水15m³に約1kgの臭素が含まれていることになる。天然かん水、苦汁などは海水の50倍位の濃度にはなっているが、いずれにしても臭素は塩素にくらべて原料の濃度が低いため、その分離は塩素よりもコスト高である。

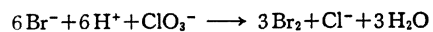
一般にこの臭素分離工程はつぎの2段階で行なわれる。

1. 溶液中の臭素イオンを酸化して臭素を遊離させる。

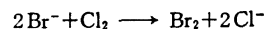


2. 遊離した臭素を溶液から分離捕集する。

第一工程の酸化剤としては初期のころ、二酸化マンガ、塩素酸カリなどがパッチ法で小規模生産に使われた。



電解酸化も(カーボン電極を陽極とし、臭化物が塩化物より低い電圧で分解するのを利用して)一時行われたが、その後塩素が安価に容易に得られるようになって塩素を使う連続法が工業生産方式となってしまった。



近年亜硝酸塩を触媒として酸素または空気酸化する研究もあるが実用性は疑問である。

第二工程で遊離した臭素を液中から取り出すのに水蒸気蒸留がまず行なわれ、ついで溶剤抽出、難溶性塩をつくる方法(三臭化アリンなど)が研究され、Dow式の空気追い出し法が実現した。近年イオン交換樹脂吸着分離法も研究されたが実用化されていない。

現在工業的に広く行なわれているのは水蒸気蒸留法と空気追い出し法である。原料かん水中の臭素濃度が0.1%以上と比較的高いときは水蒸気蒸留が適しているが、海水のように希薄なときは空気がより経済的である。水蒸気で追い出すときは臭素蒸気を直接冷却、凝縮すればよいが、空気の場合はアルカリ性液または還元性液などで捕集しなければならない。

変わった方法として近年イスラエルのDead Sea Bromine Co. では死海の海水を原料として、空気追い出し

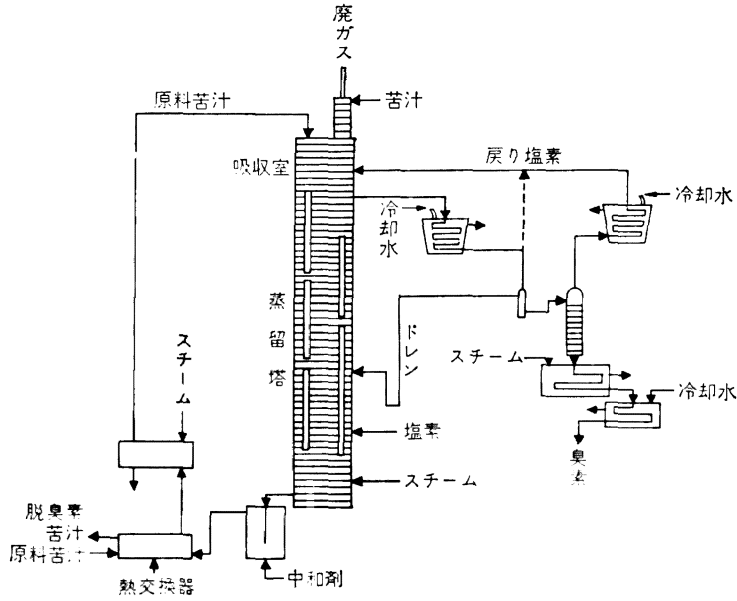


図1 Kubierschky 式 蒸 留 塔

法で発生させた臭素-空気混合ガスを -18°C に冷却した臭化ソーダ液と接触させ、臭素を多臭化物の形で吸収分離するプロセスを工業化している⁴⁾。

わが国でも大正から昭和の初めにかけては未だ塩素酸カリ、二酸化マンガンなどを酸化剤としてバッチ式で苦汁を処理していたが、昭和9~10年藤沢薬品は同社坂出工場で協和化学と協力してKubierschky式蒸留塔を組み立て、苦汁を原料として塩素を使う連続法の試験を始めた。塩野義製薬赤穂工場でも昭和11年同法のパイロット試験を行ない、昭和11年本プラントの運転を始め、苦汁法各社はいずれもKubierschky式連続法に急速に切りかわっていった。

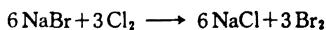
Kubierschky塔式の製造装置は花こう岩で組み立てられた蒸留塔形式(径0.8~1m, 高さ6~7m)で苦汁液を上から流し、下段から塩素を吹き込み、さらにその下から水蒸気を吹き込み留出した臭素蒸気は液化分離する。図1は同装置の概要を示す。

海水のように臭素濃度が著しく低い場合、大量の海水を処理しなければならないのでかん水の場合のごとく蒸留法ではやれない。Dowの着想による空気追い出し法がこれに対する解答であった。Dow法の詳細については文献に詳しく発表されているので概略だけ説明する⁵⁾。

Dow Chemical Co.ではそれ以前、臭素を1,300ppm含む天然かん水から臭素を採取していた。

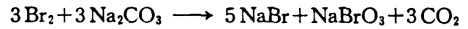
工程として

1. 塩素で酸化

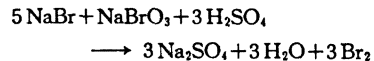


2. 遊離塩素を液中から空气中で追い出し

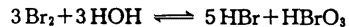
3. 臭素含有空気から炭酸ソーダ液で臭素を吸収



4. アルカリ性溶液を酸性化し水蒸気蒸留



これを海水に適用した場合、希薄な状態では海水を塩素酸化して遊離した臭素は次のごとく加水分解して再び海水中に溶解する。

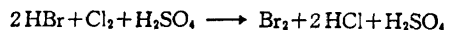
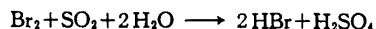


また海水はpH 7.2の弱アルカリ性であるので遊離臭素と反応して臭素酸塩を生じこの傾向を助長する。これを防ぐため海水をあらかじめ硫酸で酸性化しpH 3~4にしておく必要がある。海水のpHを3.5にするには海水1トンに対し98%硫酸0.12kgの添加が必要とされる。また海水中には微量の有機物などを含み、塩素ガスの吹き込み量は理論量の1.2モルが適当である。

以上のような説明を行ない海水より直接臭素の採取に成功した。

最初は空気で追い出した臭素蒸気はアルカリ液に吸収させたが、1937年Dow社は吸収プロセスを変えた。すなわち発生塔からの臭素を含んだ空気に二酸化イオウ(SO_2)を添加し、臭素を臭化水素に還元して水に吸収させ臭化水素酸溶液を得、これを蒸留塔に送り、再び塩素で酸化し臭素に戻し水蒸気蒸留するいわゆる SO_2 法である。

反応式は次のとおりである。



アルカリ吸収法にくらべ次の利点がある。

1. 吸収速度が大きく（吸収の場合の総括移動係数は1.5倍以上になる）吸収塔の高さは低くてよく、吸収液中の臭素濃度は200~300g/lと高くできるので、水蒸気使用量も少なくすみ蒸留の場合有利である。

2. 吸収液に炭酸ソーダ、かせいソーダなどのアルカリ液が不要である。

3. 蒸留時に中和用硫酸を加えなくてよい。

4. 廃液の塩酸-硫酸は原海水の酸性化に戻され、海水の酸性化用の酸の使用量が半減される。

欠点としてイオウから二酸化イオウを製造して使用しなければならない。また塩素使用量がアルカリ法の場合は理論量で1モルですむのが2モル使うことになる。

今日海水直接法としてはこのSO₂法が主流となっている。

4. 海水法プラント建設の経緯

海水直接法臭素プラントはスケールメリットが大きく臭素の大量生産に適したプロセスで、計装を完備した近代的オートメーション工場として操業されている。発生吸収塔/塔日産能力15~20トンが経済規模と考えられる。大量の海水を原料とするので立地的問題があり、またプラントの設計において最適化をねらうには元来化学工学的計算（しかも複雑で困難な）の助けを必要とするものである。

以下、昭和16年東洋曹達がこのプラントを建設した経緯を記してみた。

昭和16年戦時色が進んで行くにともない、航空機用高オクタン価ガソリンの需要が急増し、これに添加するアンチノック剤エチル液に配合するEDBの原料である臭素の急激な需要に対し、軍当局は苦汁法の増産に拍車をかけると共に、苦汁法だけでは限度があるので、急きょ海水直接法による製造を企画し（当時既にDow社の海水法プラントの記事が米誌に掲載されていた）ソーダ業界に命令してきた。

同年4月東洋曹達の岩瀬徳三社長は海軍省に出頭を命ぜられ、この計画を聞かされ工場建設を要請された。初め海軍では工場敷地を神奈川県長井に指定し、相模湾から海水を取り入れ東京湾に放水する計画をたてていたが、工事の困難が予想されこの計画は放棄された。

同年6月岩瀬社長は海軍に再度出頭を求められ建設をせまられた。7月山口県富田港（徳山港に隣接）に臨む東洋曹達の工場敷地に隣接する海面埋立地に建設が最終決定され、建設費は軍が負担することとなり、設計、建設、経営を東洋曹達で引き受けるかたちとなった。

設計能力は発生吸収塔4基で合計月産60トンと定められ、8月15日起工式を行ない建設に着工した。建設

担当は西川周技師ほか小林、和田、田中、山口の諸技師であった。工事は昼夜兼行、突貫工事で進められた。

昭和16年12月8日、日本は太平洋戦争に突入した。さらに建設工事の完了を急ぎ、翌昭和17年2月9日1号塔、2号塔の試運転に成功した。同日午前5時、発生吸収塔の臭素吸収ソーダ液をビーカーに取り、硫酸を加え赤褐色のガスの発生を確認、関係者一同涙を流して喜んだ。工事着手よりちょうど6カ月目であった。シンガポールが陥落した2月13日にさきだつこと4日であった。

かくしてわが国で初めて海水直接法臭素プラントは誕生したのである。塩は別として海水溶存元素を工業的に海水から直接抽出するいわゆる海水直接利用工業のわが国での嚆矢である（続いてマグネシウムの抽出がわが国でも始められた）。

発生吸収塔は最初から順調な運転が行なわれたが、臭素を吸収したソーダ液を処理する蒸留工場の方は操業に種々の支障があった。当初磁製の蒸留釜でバッチ式で行なわれたが、釜の破裂、釜の加温用油の噴出など種々の事故が起きた。その後、塩野義製薬赤穂工場の苦汁法臭素蒸留塔（Kubierschky式、花こう岩製）を導入、これに切りかえてから順調な操業となった。同年7月発生吸収第3号、第4号塔を完成、9月には月産86トンの生産を達成した。昭和18年さらに月産150トンの新プラントを増設することになり、増設工事中昭和20年8月終戦となった。

最初海水直接法プラントの設計および建設に際し、多くの技術的に解明しなければならない事柄があった。

1) 原料海水

第一に使用する海水の問題がある。海水中には65ppm前後しか臭素を含まないから原料として大量の海水を使用しなければならない。臭素生産能力日産2トンの場合抽出率70%と見て使用する海水は

$$\frac{2}{65 \times 10^{-6} \times 0.7} = 44,000 \text{ m}^3/\text{day} = 1,830 \text{ m}^3/\text{hr}$$

約2,000トンの海水を毎時汲み上げて流すことになる。工場敷地は排水と混合する恐れがあり、また1,500m東に富田川の放流があり、海水中の臭素濃度がしだいに減少する懸念があった。

徳山湾内の海水中の全臭素量は概算次のようになる。

湾内の海上面積	65.3km ²
水深0m~10mまでの部分の面積	29.9km ² （水深平均7m）
" 10m~20m "	32.1km ² （ " 13m）
" 20m以上 "	3.3km ² （ " 29m）
海水量	水量（m ³ ）
0~10mの部分	209,000,000
10~20m "	417,000,000
20m以上 "	96,000,000
計	722,000,000

この中に含まれる臭素量は46,930トンである。

1日2回の干満があるから（平均干満差2.7mとし

て) 湾内に入出する海水量は1日で

$$2.7 \times 65.3 \times 10^6 \times 2 = 352,620,000 \text{ m}^3$$

この中に含まれる臭素量は22,920トンとなる。

要するに徳山湾内には47,000トンの臭素が海水中にあり、23,000トンの臭素が1日に出入りするわけであり、一応心配ない。

海水の濃度はまた季節、天候の影響で変動するが、付近海水の塩素量は大体18.0~19.0g/lの間にあり、臭素として0.063~0.066g/lの間にあるものと思われる。

さらに潮流を調べ各所で海水を採取、臭素の分析を行ない、臭素工場敷地の東南約800mの海岸で仙島水道に面する護岸に海水取水口を設け、清澄海水を300IPポンプ3台で1日8万トンの海水を揚水、ヒューム管で1,500mはなれた臭素工場に送り、排海水は工場の西側に流すようにして、原海水と排海水との混合を防ぐように配慮された。

下記は使用海水の分析例である。[g/l]

Cl	SO ₄	Ca	Mg	Na	K	Br
18.68	2.63	0.417	1.24	10.33	0.395	0.065

2) 発生塔

臭素の発生塔は鉄筋コンクリート建てとし、1塔500kg/dayのもの4基をつくる基本計画がたてられた。発生塔は充填塔で内面に耐酸塗料を塗布する。硫酸で酸性化された後、塩素ガスを吹き込まれた海水が120IP(500m³/hr)のポンプで塔上に揚げられ塔内を分散落下する。200IPの排風機によって吸引された空気が塔の下方排海水の出口より逆に吸い込まれ、塔内で気液接触により海水中の遊離臭素を追い出し、臭素を含んだ上昇空気が発生塔を出て吸収塔に入る。

発生塔での臭素の発生効率には多くの要因によって変動する。まず海水のpHおよび塩素吹き込み比を適当に保つ必要がある。pH、塩素比が不適當であると、酸、塩素のロスをしたし臭素の収率も低下する。大量の海水に酸および塩素をよく混和しコントロールするための設計も容易ではない。当初は海水混和槽を地下に設け、ポンプで塔上に送ったが昭和18年5月にはこの混和槽を塔上に移した。海水のpH、塩素比を調べるための工業的に使用できるpH計、酸化還元計は当時未だ国産化されていなかった。ガラス電極によるpH計に着目し、計器メーカーと協力してその試作を大いに試みたが完成するに至らなかった。やむを得ず調査海水を時間ごとにサンプリングして、化学分析で調べるより仕方がなかった。(連続式pH計、酸化還元計が設置されたのは戦後ずっと後のことである。)

発生塔は一部化学変化を伴いながら、気液接触による気液平衡の複雑な組成のもと、刻々と変化して流下する海水をあつかう充填塔であり、その設計のためには本来、諸種の物理化学的データ、気液平衡データを必要と

し、塔高を定めるには移動単位数などの化学工学的計算が必要なわけであるが、もちろん当時は化学工学的手法も未だ進んでおらず、また短期間の建設をせまられていたため、パイロットプラントを省略し、簡単な基礎実験を行ないながら設計を進めた。

充填材に何をを使うかは発生塔の設計上大きな問題である。Dow Chemical Co.では発生塔の充填材として当初木製ブロックを使っていたが、これに対してさらにより材料はないか種々検討のすえ、岩瀬社長の着想で青竹の丸棒と定められた。竹は重量が軽く、急速に集めることもできる。径6cm長さ2mの青竹を1列にならべ、その上にこれと直角に青竹をならべ、発生塔1基に12万本の計算となった。この竹は耐久力に富み、その後10年間の使用にも耐えたほどである。発生塔の高さは22mと定められた。

排風機の計算は簡単な抽出実験の結果から空気量を計算し、海水に対する空気比は70倍として、各塔に200IP排風機(380m³/min)2台(別に予備2台)を設置、並列運転を行なうこととした。

3) 吸収塔

吸収塔は発生塔と一体となつてたてられた鉄筋コンクリート造りで、発生塔と隔壁で隔てられた構造となっており、外観的には発生吸収塔で1構造体と見なされるものである。鉄板のメッシュプレートで18段入れた段塔構造とした。当初は吸収液としてソーダ灰溶液を使ったが、これは後にはか性ソーダ液に変えられた。吸収塔内も気液の反応吸収の化学工学的取り扱いがなされるべきものである。

4) 蒸留塔

初めは磁製の釜でパッチ式操作としたがうまくいかず、Kubierschy式連続蒸留塔に変えたことは初めに記したとおりである。

5) 材料

臭素は極端に腐食性の大きい物質であり、また工程上も硫酸、塩素などを使用し、耐酸性の要求される部分も多く、装置材料に適當なものを選ばなくてはならぬ。ポンプその他ゴムライニングなど特殊な耐酸材料を用いねばならず、製品臭素に至っては磁器、鉛、ガラスなどしか使えず、蒸留塔も花こう岩を切り出し組立てて使用しても2年位しか寿命がないありさまである。コンスタントな運転のためにも材料の選択は大切であり、初めの頃は腐食で悩まされた。製品容器としては磁製びん(臭素25kg入り)を5,000本つくり運搬に供した。

なお臭素製造に使用する塩素については並行して建設中の電解ソーダ工場の工事が遅れているため、当初は外からポンペ入りの液体塩素を購入使用することになった。この電解ソーダ工場は月産能力200トンで翌昭和18年2月完成、3月からパイプラインで塩素も供給され

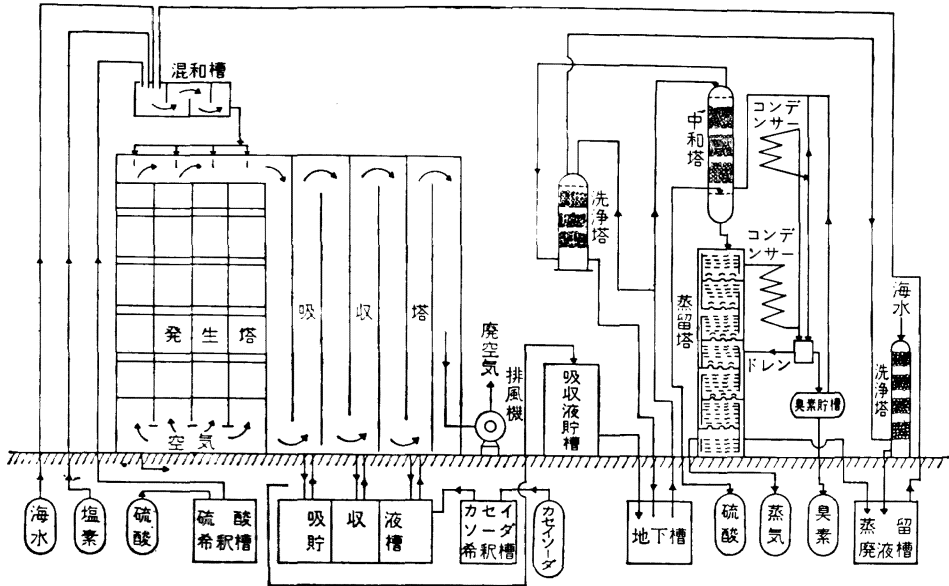


図2 海水法(ソーダ吸収法)フローシート

表3 海水法原単位(臭素トン当り)

		ソーダ吸収法
海水	[m ³]	22,000
硫酸	[トン]	4.40
塩素	[トン]	0.73
か性ソーダ	[トン]	1.10
蒸気	[トン]	2.00
電力	[kWh]	6,000

るようになった。

かくして建設、運転されてきた本工場も昭和20年8月の終戦と共に休止したが、その後再開し、また国有財産としての同工場設備一切は東洋曹達が払い下げを受け、名実共に同社の臭素工場としてつぎつぎと改良、さらに増設が進められた。

これらの増設に当ってはパイロットプラントを設置して化学工学的解明を行ない、現在一番新しい発生吸収塔は1塔で月産能力300トンを有し、塔高も低く設計され、充填材なども変え、大型海水ポンプ、排風機などを備え、電力原単位など昔にくらべて1/3以下に低下し、計装を完備し運転人員も大幅に減らして効率的運転を行っている。もともと海水法臭素製造の場合、臭素の発生効率は海水温度の影響を受け、冬期低温のとき収率が悪いのであるが、発電所の冷却に使用した温海水を原料海水の温度維持に混用し、冬期の効率低下を防ぐなどの配慮も行なわれている。

図2は海水法(ソーダ使用)臭素製造のフローシート

である。

表3はある条件下での推定原単位の一例である。平均原単位ではない。

5. 世界の生産および需要の概要

臭素の世界の総生産量は約23万トン前後と推定され、米国はその70%を占め、1971年の生産量は15万トン(前年比5%減)であった。英、仏は海水法で主として生産され、イスラエルは死海の海水を原料として安価に製造しており、その生産能力は14,500トンであるが、現在さらに5,500トンの増強計画を進めており、1973年に稼動すれば2万トンになる。イスラエルは国内需要が少ないので大部分を輸出に振り向けており、大型鉛張りコンテナで遠距離輸送を行なっている。

わが国の昭和46年の生産量は9,401トン(前年比1%減)であり、海水法が90%以上を占めている。海水法では北陸製塩工業が昨年6月より休止したので、東洋曹達(能力10,000トン)旭硝子(能力900トン)の2社のみとなった。

苦汁法では赤穂海水工業、錦海塩業、内海塩業など10数社あったが、塩業整備による統廃合でイオン交換膜製塩法7社として本年度再発足中であり、膜法製塩苦汁からの臭素製造が各社で進められているが製塩量1社15万トンとなっているので、臭素の生産には限界があり全部で推定1,500トンが限度と考えられる。

臭素の需要面では、世界的にはガソリンのアンチノック剤エチル液用EDBの消費が未だ70%近くを占めて

おり、ただわが国だけはエチル液を全量輸入に依存しているため、国内産の臭素は農薬（くん蒸剤としての臭化メチル、殺線虫剤としての EDB など）用にふり向けられるのが60%近くを占め、そのほかに無機薬品、医薬、染料中間体、触媒などファインケミカル分野に広く使用され、最近では難燃剤用の需要もしたいにふえている。わが国では今後とも臭素の需要は平均年率10%前後の伸びは期待してよいであろう⁶⁾。

6. 臭素工業の将来

臭素は海水を原料としていくらかでも生産可能であり、また海水淡水化の副産物として、あるいは原子力発電と結びついた経済的製造など検討が進められており、生産面では明るい見通しがある。例えば日産10万トンの海水淡水化プラントで、15万トンの海水を濃縮し、10万トンの淡水と5万トンの3倍濃縮かん水を得たとすれば、5万トンのかん水中には10トンの臭素が含まれていることになり、有利な臭素源となる。また原子力発電所の冷却用に使用した排海水は温度が上がっているので臭素採取用に利用すれば有利である。くふうしたいで臭素製造コストは下げられるであろう。

しかし需要面では大きな問題に直面している。ガソリンのアンチノック剤用の需要がこれまであまりに大き過ぎたため、エチル液が公害問題から使用を完全に規制さ

れると、世界的には臭素プラントの大部分が遊休してしまうことになる。ほかのプラントに転用する（海水から何か別の有用成分を抽出するなど）ことができれば別であるが、何か新しい大きな臭素の需要先を見出さねばならない。海水利用工業として臭素工業が存続するために新しい用途開発が待たれている。

む す び

以上臭素工業の歴史、技術的發展について述べてきたが、臭素の需要を喚起するためにも臭素価格の低下の実現に向って、さらに製造コスト切り下げのために技術的検討を押し進めるべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 無機化学全書, III, 163, 丸善(株)(昭33)
Othmer: Encyclopedia of chem. tech., III, 750 (1964)
Ulmann: Fncyk. tech. Chem., IV, 727 (1953)
Jolles, Z. E.: Bromine and its compounds Bennltd, (1966)
- 2) Stine, M. A.: *Ind. Eng. Chem.*, 21, 434 (1929)
- 3) 続日本ソーダ工業史, 577, 日本ソーダ工業会(昭27)
- 4) *Chem. Eng.*, 164, Sept.(1957)
- 5) Stewart, L. C.: *Ind. Eng. Chem.*, 26, 361 (1934)
- 6) 井沢, 角田, 大野: 化学経済, 78, Apr.(1972)