

天然ガス鹹水中のヨウ素の液相吸着 (第1報)

Liquid-Phase Adsorption of Iodine in Natural Gas Brines (I)

大 芦 嘉 雄・河 添 邦 太 朗

1. 緒 言

ヨウ素の液相吸着に関する研究は吸着剤として活性炭¹⁾およびカーボンブラック^{2),3)}等を用いて I₂-KI 溶液について行なわれているが、その吸着平衡については比較的濃厚な I₂-KI 溶液について行なわれ、希薄な溶液については、あまり研究されていないように見受けられる。

一方わが国におけるヨウ素の生産は世界第2位を占め、千葉県がその主生産地であり、全国生産量の90%以上を占めている。そしてその生産方法としてはいろいろあるが、最も多く行なわれている方法は、天然ガスと同時に採取される地下鹹水に鉍酸を加えて酸性とし、酸化剤を加えて鹹水中のヨウ素を遊離させ、活性炭によって吸着し、ついでこれを活性炭より抽出し濃縮精製する方法である。したがって鹹水におけるヨウ素の活性炭による液相吸着平衡を調べることは、その濃度が非常に希薄であることとともに、活性炭法によるヨウ素の製造の合理化にも役立つと思われる。

本研究では千葉県茂原地区の地下鹹水を硫酸酸性で塩素水で酸化し、活性炭に吸着させて吸着等温線を求めて解析し、理論式と対比して二三の結果を得たので報告する。

2. 実 験

(1) 供試鹹水の組成および使用活性炭

地下鹹水の組成を第1表に示す。

第1表 鹹水分析値

成 分	単 位	分析値	備 考
I ⁻	mg/l	96	
Br ⁻	mg/l	118	
HCO ₃ ⁻	g/l	0.95	
Cl ⁻	g/l	15.7	
KMnO ₄ 消費量	g/l	0.9	FeSO ₄ ・7H ₂ O として計算
pH		7.8	
ガス水比		15.9	

使用活性炭

商品名 ツルミコール GL-30

粒度 100~150 メッシュに粉砕したもの。

上記活性炭を恒温乾燥器中で、110°C で 24 時間乾燥し、重量が一定となったことを確認し、試料とした。また粒度はさらに細かい方が平衡到達時間が短くなるが、後の分析操作を考慮して、液と比較的分離しやすい粒度である 100~150 メッシュを選定した。

(2) 吸着量の測定

1000cc の三角共栓付フラスコに上記の供試活性炭を

一定量精秤し、これに pH を 3 に調節し、塩素水で I₂ を遊離させた地下鹹水を 1000cc 加え密栓して (栓には指サックをはめて I₂ の揮発を防いだ) 恒温槽付マグネチック・スターラーにより一定時間攪拌した後、活性炭と鹹水を分離し、液中の I₂, I⁻ および IO₃⁻ の濃度を測定し吸着量を計算した。その際過剰用アダプタを備えたピペットを用いて液を採取し、これに CCl₄ を加えて I₂ を抽出し 1/100N のチオ硫酸ソーダで滴定し、その抽出残液を亜硝酸ソーダを加えて I⁻ を I₂ とし同様に CCl₄ で抽出して滴定し、最後にその残液を還元して IO₃⁻ を I⁻ とし同様の方法で滴定し、それぞれ I₂, I⁻ および IO₃⁻ の濃度を測定した。

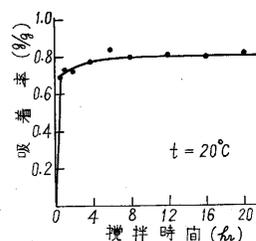
ここに注意すべき点はマグネチック・スターラーで攪拌中に液中の遊離した I₂ は一部揮発して上部デッドスペースの気相中に移行するので、この量を測定するために 1000cc の三角共栓付フラスコに 1000cc のヨウ素を酸化した鹹水のみを加え密栓し、同一温度で同一時間攪拌し、その後液中の I₂, I⁻ および IO₃⁻ を測定し、初濃度との差を揮発した I₂ の量とし、ブランク・テストとして補正した。

さらに遊離した I₂ は鹹水に含まれる還元物質等により I⁻ に還元される^{4),5)}ので I₂ のみの変化から吸着量を算出すると誤差になるので I⁻ および IO₃⁻ の濃度変化も考慮して吸着量を算出した。

(3) 吸着等温線の温度範囲および平衡到達時間

茂原地区の地下鹹水の水温は年間を通じて 16°C から 23°C くらいであるから、吸着等温線の温度範囲としては 15°C および 25°C の二種類について求めた。

つぎに平衡到達時間は従来行なわれていた濃厚な I₂-KI 溶液の吸着の場合には、攪拌時間は 15 分でほとんど平衡に達し、1 ないし 2 時間攪拌すれば完全に平衡に到達するが^{2),3)}、本実験のように希薄な溶液の吸着の場合には予備実験により、

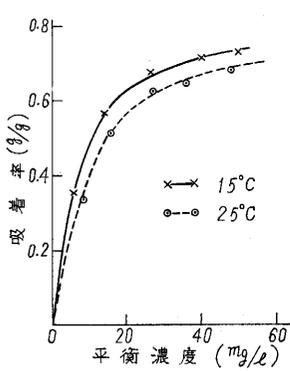


第1図 攪拌時間と I₂ 吸着率との関係

4 時間でも平衡に到達しないことが判ったので、液温の平均温度である 20°C の場合について 20 時間にわたり一定時間間隔に吸着量を測定し、平衡到達時間を調べたが、その結果は第1図の通りである。これによれば 6 時間でほとんど平衡に到達し、8 時間で完全に平衡に到達している。したがって今後の実験における攪拌時間は 10 時間で行なうことにした。

3. 実験結果および考察

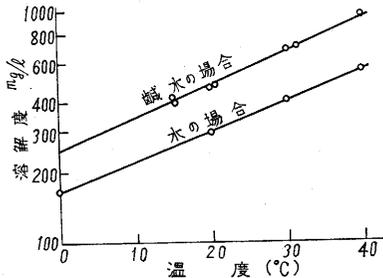
(1) 吸着等温線および比濃度—吸着率曲線



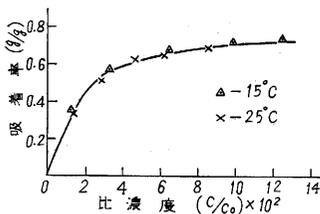
第 2 図 吸着等温線

液温が 15°C および 25°C の時の吸着等温線を第 2 図に示す. この場合前述のようにブランク・テストを行ない, その補正をした吸着率を示している. 一方縦軸に吸着率をとり横軸に比濃度 (平衡濃度/溶解度) をとった場合に, 従来のデータ³⁾では各温度における測定値は近似的に一つの曲線上にプロットされることが判明している. すなわち各温度における吸着等温線の変化は温度による溶解度の変化が主原因とされている.

本実験の場合にもこのような比濃度—吸着率の関係が成立するかを調べるために鹹水に対する I₂ の溶解度を実測し, その結果を第 3 図に示す. この実測値を使用して求めた比濃度—吸着率曲線を第 4 図に示す. これによればやはり比濃度と吸着率の関係は I₂-KI 溶液の場合と



第 3 図 I₂ 溶解度曲線



第 4 図 比濃度吸着率曲線

同様に成立し, 一本の曲線で近似できることが判明した. すなわち本実験の場合にもやはり液温上昇により吸着率が低下し, その原因としては溶解度の増加

が一つの大きな原因と考えられる. しかしこの場合も前例³⁾と同様に完全な一つの曲線にはならないで, 近似的に成立するのである. したがって 25°C と 15°C の平衡曲線を求めて, その中間の温度の平衡曲線を第 3 図および第 4 図を用いて算出した場合には当然誤差を生ずるわけである. そこでその誤差の程度およびその解析を溶解熱について一つの仮定を設けて第 2 図と吸着熱および溶解熱より計算し検討してみる.

吸着熱については Clausius-Clapeyron の式が成立し, 二つの温度における等温吸着線が求まれば各吸着率における微分吸着熱を求めることができる. すなわち

$$\log \frac{C_1}{C_2} = \frac{E_A}{4.57} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

ただし C₁, C₂ および T₁, T₂ はそれぞれ液温 t₁, t₂ °C における平衡濃度および液の絶対温度であり E_A は微分吸着熱 cal/mole である.

これに対して溶解熱と温度との関係を示す式として同様に Clausius-Clapeyron の式が成立すると仮定する. すなわち

$$\log \frac{C_{01}}{C_{02}} = \frac{E_S}{4.57} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

ただし, C₀₁, C₀₂ はそれぞれ液温 t₁, t₂ の時の溶解度を表わし, E_S は溶解熱 cal/mole を表わす. この仮定は Othmer の研究¹⁰⁾ともよく近似する.

(1) 式と (2) 式の比を求めると,

$$\frac{\log C_1/C_2}{\log C_{01}/C_{02}} = \frac{E_A}{E_S} \quad (3)$$

となる. すなわち溶解熱が Clausius-Clapeyron の式を用いることができる場合には比濃度—吸着率曲線は吸着熱と溶解熱が等しいときに完全に一つの曲線に合致する.

さてヨウ素の溶解熱が (2) 式に従うかどうかを調べるために水に対するヨウ素の溶解度⁹⁾ (第 3 図) より計算し 18°C における溶解熱 5000 cal/mol (化学便覧) を用いて比較してみると, 15°C と 25°C の間で 5010 cal/mole となりよく一致する. これより推察してヨウ素の鹹水に対する溶解熱についても (2) 式が成立すると考えて, 溶解熱を計算すると 15°C と 25°C の間で 5720 cal/mole となる. また (1) 式および第 2 図を用いて吸着熱 E_A を計算すると, その平均値として 8100 cal/mole を得る.

一方 (3) 式を変形するときのようになる.

$$\frac{C_1}{C_{01}} = \frac{C_2}{C_{02}} \times \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{E_A}{E_S} - 1} \quad (4)$$

15°C と 25°C の場合には C₀₁/C₀₂=1.4 であるから (4) 式にこれらの数値を代入すると

$$\frac{C_1}{C_{01}} = \frac{C_2}{C_{02}} \times 1.15$$

となる. すなわち平均 15% の誤差で近似する.

(2) 理論式との対比

吸着等温線の解析としては Langmuir 式と B・E・T 式^{6), 7), 8)}との対比が考えられる.

(1) 吸着等温線の Langmuir プロット

吸着層が単分子層より成るとする Langmuir の式は

$$M = \frac{M_m K C/C_0}{1 + K C/C_0}$$

または

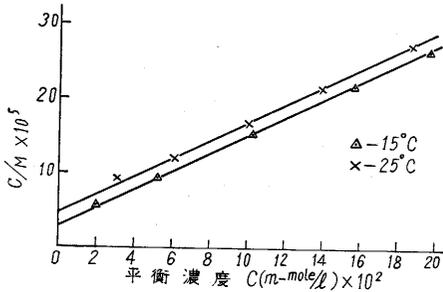
$$\frac{C}{M} = \frac{C_0}{M_m K} + \frac{C}{M_m}$$

ただし $K = e^{\Delta H/RT} = \text{const}$ で ΔH は net の吸着熱

研究速報

cal/mole, M は吸着量 mg/g, M_m は単分子層完結に必要な吸着量 mg/g, C は平衡濃度 m-mole/l, C_0 は溶解度 m-mole/l を表わす。

すなわち C/M を C に対してプロットした場合に直線関係が得られればこの吸着等温線は Langmuir 式に従うと考えてよい。このプロットの結果を第5図に示す。



第5図 平衡曲線の Langmuirプロット

これより見て、明らかにこの吸着層は単分子層であり、Langmuir の式とよく合致することが判明した。すなわちこの実験のような希薄溶液においては吸着層が単分子層であり Langmuir 式に従うのはある程度予想されるところである。

このデータより M_m , K および ΔH を求めてみると

$$\begin{aligned} 1/M_m &= 1.25 \times 10^{-3} \text{ at } 25^\circ\text{C} \\ &= 1.25 \times 10^{-3} \text{ at } 15^\circ\text{C} \\ C_0/M_m K &= 4.5 \times 10^{-5} \text{ at } 25^\circ\text{C} \\ &= 2.75 \times 10^{-5} \text{ at } 15^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\therefore M_m = 800 \text{ mg/g at } 25^\circ\text{C}$$

$$K = 61.2 \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

$$= 71.4 \text{ at } 15^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = 2410 \text{ cal/mole at } 25^\circ\text{C}$$

$$= 2415 \text{ cal/mole at } 15^\circ\text{C}$$

この M_m の数値は当研究室において窒素吸着により、この活性炭の表面積を求めたところ $736 \text{ m}^2/\text{g}$ の数値を得、しかもヨウ素吸着量 1 mg が窒素吸着表面積 0.95 m^2 に相当する²⁾から、妥当な数値と考えられる。また net の吸着熱 ΔH の数値は福田・河添等の実験値²⁾ および Watson 等³⁾の実験値と良く一致する。また $(E_A - E_S)$ の数値とも良く一致する。

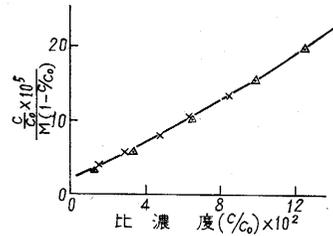
(ロ) 吸着等温線の B・E・T プロット

Brunauer, Emmett および Teller は Langmuir の単分子吸着理論を拡張して多分子吸着層を考え B・E・T 式を与えた。

すなわち

$$M = \frac{M_m K C}{(C_0 - C) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0} \right]}$$

または



第6図 平衡曲線の B・E・T プロット

$$\frac{C/C_0}{M(1-C/C_0)} = \frac{1}{M_m K} + \frac{K-1}{M_m K} \cdot \frac{C}{C_0}$$

ただし C_0 は溶解度を示す。

この B・E・T 式が吸着等温線に対して成立する場合には $C/C_0/M(1-C/C_0)$ を C/C_0 に対してプロットすれば直線関係が得られるはずである。このようにしてプロットした結果を第6図に示す。これによれば明らかに直線関係を得ることができない。すなわち本実験の吸着等温線には B・E・T 式は適用し得ない。

4. 結 論

以上の結果からつぎのような結論が得られる。(1) 鹹水中のヨウ素の活性炭による吸着平衡は Langmuir 式に従う。(2) 温度変化による平衡曲線の変化は比濃度を採用することにより一つの曲線で近似し得る。またその誤差は 0°C と 30°C の間では約 15% である。(3) 単分子層完結に必要な吸着量は 15°C 25°C とともに 800 mg/g であり、net の吸着熱は平均 2410 cal/mole である。この数値は従来の数値とよく一致する。(4) 溶解熱は 0°C と 30°C の間では Clausius-Clapeyron の式から求めて差し支えない。

なお今後研究すべき問題としては、さらに多くの種類の活性炭について実験し、ついで脱着についても研究しなければならない。これに関しては第2報以下で追って報告したいと思う。

(1963年1月9日受理)

文 献

- 1) 福田義民, 河添邦太郎, 趙 容達: 生産研究 7, 第 12 号
- 2) 福田義民, 河添邦太郎, 水鳥正路, 萩原茂示: 日本ゴム協会誌, 35, 507, 578 (1962)
- 3) J.W. Watson and D. Parkinson: IEC, 47, 1053 (1955)
- 4) 小島薫: 工化誌, 63 (1960) 96
- 5) 野崎弘・藤代光雄: 生産研究 12, 第7号
- 6) 河添邦太郎: 吸着 (新化学工学講座)
- 7) Mantel: Adsorption (second edition)
- 8) Brunauer: Adsorption of Gases and Vapors
- 9) Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology
- 10) Othmer, D.F., Thakar, M.S.: I.E.C 44, 1654(1952)