



## 化学遺産の第 12 回認定 2

### 認定化学遺産 第 056 号

# 資源に乏しい日本における 臭素製造の歴史

## 日本初となる海水からの臭素採取・量産化に成功

水井哲人 Tetsuto MIZUI

ハロゲン元素の1つである臭素 (bromine) の製造およびその利用は、同族元素の塩素に比べてその工業的規模は小さいが特異な性質を持つため、今日、農薬・医薬・無機薬品・触媒・難燃剤などファインケミカル分野にとって不可欠である。国内最大の臭素メーカーである東ソー株式会社 (以下、当社) が所蔵する臭素にかかわる歴史的資料 (4 点) が、資源に乏しい日本において臭素製造の歴史を現代に伝える貴重な資料であるとして化学遺産第 056 号に認定された。

### 臭素 (bromine) の由来

臭素はハロゲン族元素 (F, Cl, Br, I) のうち最後に発見された元素で、沸点 58.8 °C、比重  $d_4^{15}3.1$  の重い赤褐色の液体である。1825~26 年に A. J. Balard (仏) と C. J. Löwig (独) により独立に発見された。

Balard は 1826 年パリの学士院に新物質として正式に報告、臭素発見の栄誉は弱冠 23 歳の無名の青年 Balard に与えられた<sup>1)</sup>。英語名 (Bromine) は悪臭を意味するギリシア語 (bromos) に由来する<sup>2)</sup>。

### 臭素の変遷をたどる

#### 1. 臭素工業の歴史

臭素は地球上の水圏に臭化物の形でほかの塩類と共存し、臭素の主たる工業原料としては海水、塩湖水、天然かん水および製塩<sup>にがり</sup>苦汁などである。その臭素含有量は表 1 に示すとおりである。

表 1 各種原料液の臭素含有量 [ppm]

海水	60
死海の海水	5000~6000
天然かん水 (アメリカ)	3000~5000
製塩苦汁	2000~4000



みずい・てつと

東ソー株式会社 南陽事業所 化成品製造部 部長付 (臭素) 主任技師

〔経歴〕1980 年東洋曹達工業株式会社入社 (現東ソー株式会社)。〔受賞〕科学技術庁長官賞受賞 (第三十九回創意工夫功労者表彰)。〔趣味〕DIY、農業 (無農業にこだわる)。



発見当時から苦汁や天然かん水を原料として製造され、1907 年 K. Kubierschky が天然かん水からの製造法を確立、このプロセスが今日も基本となっている。

1921 年 T. Midgely (米) は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に二臭化エチレン (EDB) を添加する必要を生じ、四エチル鉛と EDB の混合液をエチル液 (Ethyl fluid) と称してガソリンに添加することが 1924 年頃から始まったと言われている。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 t から 1930 年には 5000 t に達し、増大する臭素需要に対応するため Dow Chemical Co. は 1924 年頃から空気追出し法による海水からの臭素採取の応用研究を行った。1933 年 Dow 社は Ethyl 社と合弁で Ethyl-Dow Chemical Co. を設立した。その合弁会社によって海水直接法臭素工場を建設、1934 年より操業が開始された。

この海水法が広まり、1940 年代中頃には世界の臭素生産量の 60~70% が海水法によるものとなり、需要の増大とともに発展した。

後に米国では天然かん水の資源開発が進み、コスト的に不利な海水法プラントは次々に休止され、天然かん水法が優勢となった。日本など天然かん水資源の期待できない国では依然として海水法が用いられている。また、イスラエルのみは死海の無尽蔵な資源を利用している<sup>1)</sup>。

#### 2. 我が国の沿革

明治の半ば過ぎ染料、医薬、写真用など次第に臭素

の使用が始まったが、原料がないために臭素は主としてドイツから臭化カリウムの形で輸入されていた。

1914年に第一次世界大戦が勃発すると薬品の輸入が途絶し、製塩苦汁が注目され、1915～16年末に塩化カリウム、マグネシウム、臭素を製造する苦汁工業が起こった。終戦後、貿易が自由になると苦汁工業は衰退、苦汁からの臭素製造は中止された。

1931年満州事変が勃発すると重工業が拡大し、1932～33年頃からは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次第に塩素酸化による連続法で盛んになった。ただ、大量の苦汁確保が困難なため臭素の大量生産技術は確立されていなかった<sup>1)</sup>。

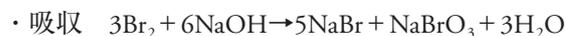
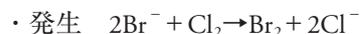
米国との開戦も回避できない戦局の中で米国、ドイツからの輸入も思うに任せず、アンチノック剤の国産化は米国との航空機決戦に備える海軍にとって戦況を左右する問題であった<sup>1)</sup>。

### 3. 海軍からの委託

1941年4月、海軍省から当社に臭素国産化（月産45tの要請）の話が持ち込まれる。岩瀬徳三郎（東ソー創業者）は当局から、米国で実用化されている海水から直接臭素を製造する方法を記した米国Dow Chemical Co.の文献を借り受けて研究を開始。

この方法（図1）では、海水（臭素は臭化物イオンとして海水中に60ppm\*<sup>1</sup>含有）を発生塔上部混和槽で酸性にし、さらに塩素を吹き込み酸化して臭素（Br<sub>2</sub>）として遊離可能な状態とした海水を発生塔の上部から

流下させる。塔下部からは空気を大量に吹き込んで臭素を海水から空気中に追い出す。海水から分離した臭素は、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）に吸収させる。



こうして当社は国家の運命を左右する事業に取り組むこととなり、昼夜兼業の突貫工事が続けられた<sup>3)</sup>。

途中20m近い高さの発生塔の中に充填する液流分散材の入手という難問に直面したが、軽量で耐酸性がある竹の利用を思いついて解決する。直径約6cm、長さ2mの竹（真竹と思われる）を、発生塔1塔につき約10万本を長さ2m×2mで格子状に積み上げて使用した（写真1）<sup>4)</sup>。

当初、寿命は長くて半年とも言われたが10年以上使用できた。塩化ビニルもポリエチレンもなかった時代、この竹を利用するアイデアが、臭素国産化を短期間で実現させる大きな要因となった。

発生・吸収塔は竹の採用により順調な運転が行われた。一方、臭素を吸収した苛性ソーダ吸収液を処理する蒸留工場は当初磁製の蒸留窯で、バッチ式で行われたが、窯の破裂や窯の加温用油の噴出など種々の事故が起きた。その後、苦汁法臭素蒸留塔（花こう岩製蒸留塔）を導入することで、操業にこぎつけられた<sup>4)</sup>。

この方式では、苛性ソーダ吸収液を硫酸で中和し、水蒸気蒸留で液体臭素を取り出す。



臭素は強酸であることに加え腐食性が高いため、花こう岩製蒸留塔の寿命が2年位しかなかった等、当時は保守管理において苦勞していたことがアルバムから

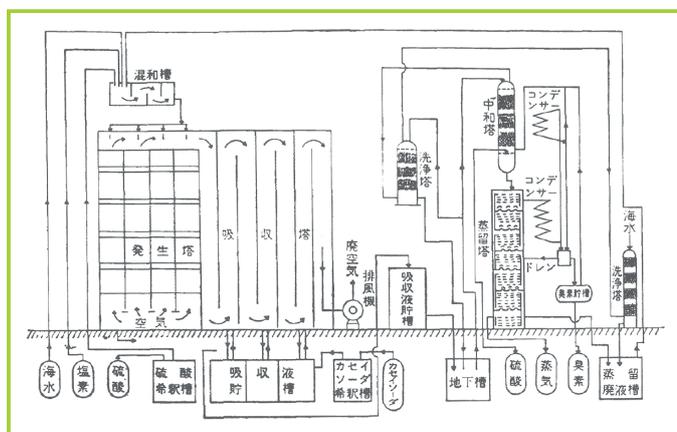


図1 海水法（ソーダ吸収法）フローシート

\*<sup>1</sup> 1tの海水に60g



写真1（左）1961年から1973年まで操業した5号塔・2019年解体中の写真、（右）5号塔で使用されていた竹製液流分散材（認定化学遺産）

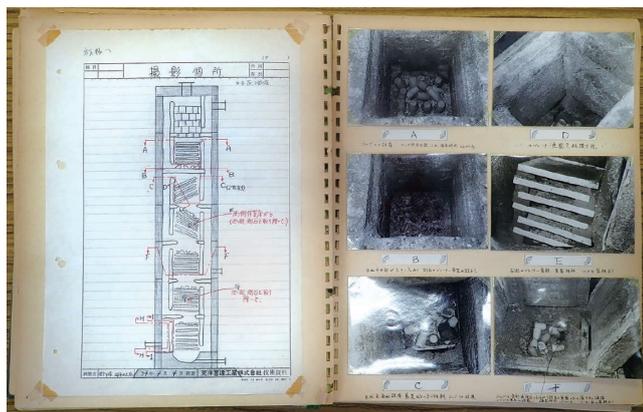


写真2 花こう岩蒸留塔修理時のアルバム（認定化学遺産）



写真3 臭素瓶「山」陸軍マーク、「錨」海軍マーク（認定化学遺産図）

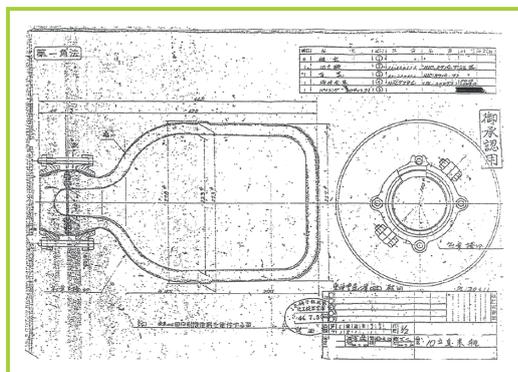


図2 臭素瓶・承認図面（認定化学遺産）<sup>5)</sup>

伺える（写真2）。

製品臭素は「錨」海軍、「山」陸軍マークの入った25 Kg（8 L）入り磁製瓶に詰めて納めた（写真3、図2）。

### 【臭素塔と竹】当時建設担当、内山談話抜粋

『昭和16年の初め頃、海軍省より海水から直接臭素を生産する方法を確立したいという要請が、主要化学会社にありましたが、どこも引き受けるところがなく

当社が引き受けることになり、西川、小林、山口と私が建設に当たることになりました。

私達は、わずかな文献をたよりに発生塔や吸収塔の構造や材料をいろいろと模索しました。

充填する材料についても、いろいろなものを検討しましたが、耐酸性で重量が軽く、型が崩れず寿命が長く、しかも短期間に大量に入手できるものとなると、ラシヒリング・土管・煉瓦等いろいろ当たっても、適合するものがなく・・・以前私は四国の高知にいたことがあり、そこはでは水が酸性のため打ち抜き井戸のパイプとして鉄が使えず、代わりに竹を使っていたことを思い出し・・・社長にその状況を説明し、竹を使うことを提案したところ、しばらく考えた社長は、「よし、竹でゆこう」と決断。富田（現在の周南市）周辺の竹はほとんど切りつくして、大分県あたりからも運んだように記憶しています。』

（内山談話筆者は臭素工場建設委員で東ソー初代電解課長）<sup>4)</sup>

必死の努力により完成させた臭素工場は後に、緊急の委託に応じて完成させた業績が認められ海軍大臣から表彰された。

### おわりに

当初発生塔に採用された竹の液流分散材、蒸留塔に使用された花こう岩製蒸留塔はそれぞれ合成樹脂製高性能液流分散材やガラスライニング、テフロンライニング等へと置き換わっている。また、容器である臭素磁製瓶もニオブ製瓶へと変わり安全性およびハンドリングを向上させた容器となっている。

現在臭素は、難燃剤や殺菌剤そして医薬品等のファインケミカル用途に向けてなくてはならない製品となり、能力増強工事を行い最新のプラントに生まれ変わっている。また自家発電所での安価な電力、温海水、電解工場からの塩素の供給と、新しい製法の組合せで世界に例を見ない高効率なプロセスとなっている。

認定化学遺産4点は、東ソー株式会社 南陽事業所1FLロビーに展示されている。

1) 井沢正一、山口孝彦、化学工学 1972, 36, 615.

2) 森北出版「化学辞典（第2版）」

3) 東ソー80年史 本編, 2018, 36.

4) 社史四十年 東洋曹達, 1978, 46.

5) 臭素瓶 承認図面（複製）日本ガイシ株式会社製.