

投稿類別：化學類

篇名：從海水提取溴的方法—以過氧化氫作為氧化劑為例

作者：

吳家瑜。花蓮女中。高二 1 班

陸哲安。花蓮女中。高二 1 班

吳昕醒。花蓮女中。高二 1 班

指導老師：

陳瑩翰

壹、前言

一、研究動機

校園離太平洋極近，一道斑馬線之隔，鹹味就會浸肺。然而我們認為親海不僅是地理空間上的身處海濱，更欲透過探究與實作與海拉近距離。有「海洋元素」之稱的溴是重要化工原料，有阻燃劑、淨水和消毒、製藥(林高弘，2009；趙維電等，2019)、電池(Gobinath Pillai Rajarathnam&Anthony Michael Vassallo, 2016)等廣泛應用，但現今的海水提溴方法往往以氯氣為氧化劑(張琳娜等，2009；Fei Ge, et al. 2015)，具較高的危險性與毒性。考量高中階段設備與操作經驗的侷限，我們嘗試用過氧化氫取代氯氣，進行更安全且友善環境的提溴。

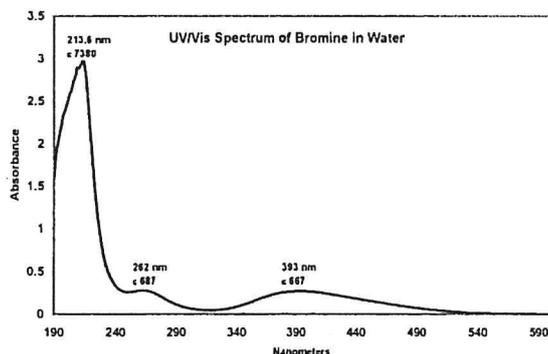
二、研究目的

1. 認識溴的性質、應用、製備方法
2. 實驗探討過氧化氫能否作為海水提溴的氧化劑

貳、文獻探討

一、溴的特性

溴是元素週期表上原子序 35 的鹵素元素，存在 ^{79}Br 和 ^{81}Br 兩種同位素。溴分子的熔點 $-7.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸點 $58.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在標準溫度和壓力下是有揮發性的紅棕色液體，活性介於氯與碘之間。溴蒸氣具有腐蝕性和毒性。溴元素活性很大，所以在自然界中不會有溴的純物質，大多以無色的可溶鹵化鹽存在。因溴離子的高可溶性，地球上約有 99% 的溴溶在海水中。海洋中溴的質量大約是氯的三分之一。(維基百科)

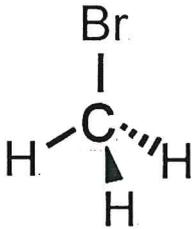
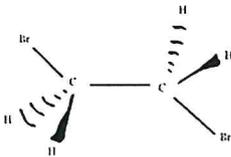
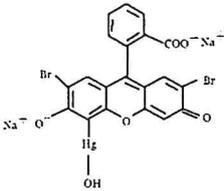


圖一、溴的吸收光譜

(圖片來源：UV/Vis Spectrum of Bromine in Water(Gaussling, 2006))

二、溴的重要性與應用

溴的應用在生活中相當廣泛，如汽油添加劑、阻燃劑、殺蟲劑、感光底片、紅藥水等，也可以用於淨水，是重要化工原料（趙維電等，2019）。

表一、溴常見的用途與結構式			
用途	汽油添加劑	農藥	阻燃劑 (用於印刷電路板、零件、塑膠外殼及纜線)
添加溴化合物之化學式	1-溴丙烷 C_3H_7Br	溴化甲烷 CH_3Br	多溴二苯醚
結構式			
用途	殺蟲劑	感光底片	紅藥水
添加溴化合物之化學式	1,2-二溴乙烷	溴化銀 $AgBr$	2,7-二溴-4-羥基汞 螢光黃素二鈉 $C_{20}H_8Br_2HgNa_2O_6$
結構式		$Br - Ag$	

(表格及圖片來源：研究者自繪)

三、溴的製備

海水提溴技術有離子交換樹脂吸附法、氣態膜法、乳化液膜法、鼓氣膜吸收法、超重力法、聚乙烯管式膜法、沸石吸附法(趙維電等, 2019)、水蒸氣蒸餾法、溶劑萃取法和沉澱法, 其中因空氣吹出法和水蒸氣蒸餾法技術簡單, 操作方便, 適於大規模生產及自動化控制, 目前工業上使用最普遍, 但設備龐大,

耗電量高，溫度要求範圍也高，但產率較低(張琳娜等，2009；劉有志等，2009)。

產溴大國美國和以色列使用的提取原料主要為天然鹽湖和死海海水，而中國以製鹽後苦鹵、井鹵、油氣田鹵水、地下鹵水為主，但其高含氯量可能影響產率(劉有志等，2009；張琳娜等，2009)。

(一)空氣吹出法

基本原理：在鹵水中通入氯氣將溴離子氧化成遊離溴，用空氣將鹵水中的遊離溴吹出成氣態，以吸收劑吸收空氣中的遊離溴，取得氫溴酸富集液，在通入氯氣氧化或加酸酸化使溴遊離出來，最後以水蒸氣加熱溶液，使溴汽化分離出來。

按吸收劑不同可將空氣吹出法分為鹼液吸收法和酸液吸收法，鹼液如氫氧化鈉、碳酸氫鈉，酸液如二氧化硫和鐵(張琳娜等，2009；Fei Ge, et al. 2015)。

1.酸液吸收法：

(1)酸化：將生產原料濃海水(其含溴範圍：Br-60~400ppm)加入硫酸或鹽酸酸化，濃海水的 pH 控制在 2.4~2.5。

(2)氧化：向酸化的濃海水通入氯氣，濃海水中的溴離子被氧化：

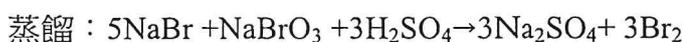
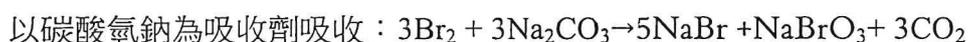


(3)空氣吹出：氧化後的濃海水經管道送到吹出塔頂部，再用空氣鼓風機將遊離溴吹出。

(4)吸收：將含大量遊離溴的空氣導入吸收塔，通入二氧化硫氣體，將空氣中的遊離溴轉化為霧狀的氫溴酸： $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ，得到氫溴酸富集液。

(5)蒸餾：把氫溴酸富集液導入蒸餾塔，從塔底通入氯氣，把氫溴酸氧化為游離溴： $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Br}_2$ ，溴蒸氣從塔頂排出，經過冷凝、溴水分離，精製得到高品質的產品溴。(張德強等，2007)

2.鹼液吸收法：鹼液吸收法和酸液吸收法主要的不同在於吸收時加入的吸收液換成鹼液，蒸餾時的氯氣換加硫酸。(張琳娜等，2009；百度百科)

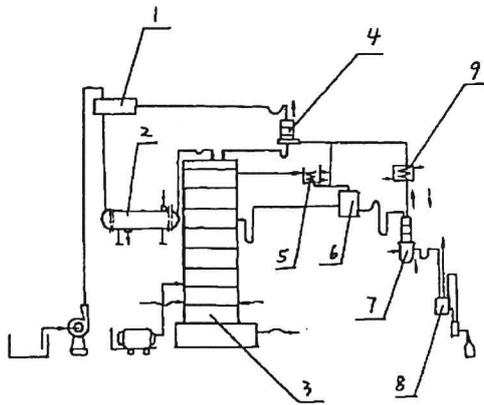


(二)水蒸氣蒸餾法

水蒸氣蒸餾法提溴最早由 Antoine Jérôme Balard 發明，他將氯氣通入海水並加入乙醚，溴會聚集在乙醚層中(Jaime Wisniak, 2004)。

現代標準化的製程可分為四步驟：

- 1.氧化蒸餾：將原料鹵水加熱並置入溴塔，通入氯氣與蒸氣，反應後廢液往下排出，而含有 $\text{Br}(\text{g})$ 、 $\text{Cl}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的氣體則往上進入冷凝塔。
- 2.冷凝：混合氣體在 20-30 度的環境下冷凝，取得溴與溴水混合物。
- 3.分離：讓冷凝產物流入分離瓶，溴、溴水混合物因為密度差異會出現分層，上層溴水回流至溴塔，下層粗溴則進行下一步精餾。
- 4.精餾：將粗溴加熱（溫度控制於 30-35 度），利用部分氣化的方法將沸點較低的氯氣階段性地分離出來，並將溴蒸氣回流冷凝，即取得液態的純溴。(祁洪波，高玉年，2009)



1.高位槽 2.預熱器 3.溴塔 4.回收塔 5.冷凝器 6.分離瓶 7.精餾塔釜 8.冷卻器 9.冷凝器

圖二、水蒸氣蒸餾法裝置圖 圖片來源：水蒸氣蒸餾法專利申請書(祁洪波，高玉年，2009)

(三)氣態膜法

1.基本原理：原料液通過膜孔時，溴在膜孔與溶液介面揮發成氣態，氣態溴在膜兩側溴分子濃度梯度力作用下擴散到膜的另一側，與溶液分離，分離後的氣態溴以吸收劑吸收(張琳娜等，2009；張雲等，2016)。

2.優勢：回收水溶液中的微量揮發性物質，效率較高，耗能比空氣吹出法低約 50%，主要用於分離濃縮海水中的溴或含微量溴的水溶液。(張雲等，2016)

3.主要影響因素：鹵水中的溴含量、溫度

4.技術瓶頸：氣態膜法提溴用膜不僅需要具有較高的疏水性和孔隙率，還需具備耐酸、耐鹼、耐氧化腐蝕等特點(張雲等，2016)。因此，此提取方法的主要

研究重點為氣態膜材質。

5.實例：張雲等(2016)用氣態膜法提取溴，針對聚丙烯（PP）、聚偏氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）3種材料製作的微孔疏水中空纖維氣態膜組件從濃海水中提溴的性能和使用壽命進行實驗，實驗以配置的模擬濃海水溶液（見表二）進行，結果顯示 PTFE 膜的提溴性能和耐溴氧化程度高於另外兩種膜，再進一步測試 $3\text{Br}_2+6\text{NaOH}\rightarrow 5\text{NaBr}+\text{NaBrO}_3+3\text{H}_2\text{O}$

(1)料液(模擬濃海水+0.5M 稀硫酸至 pH=3.0~3.5)流速

(2)濃海水溴含量

(3)吸收液(NaOH)流量及濃度

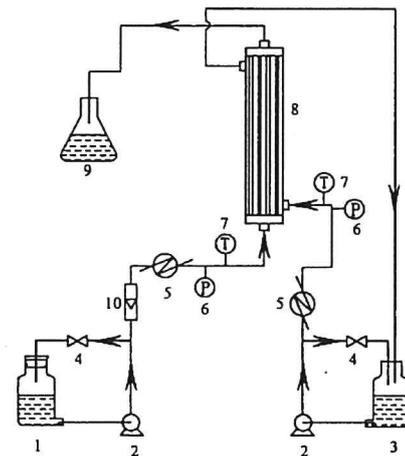
(4)操作溫度

(5)料液中 NaCl 重量百分濃度對 PTFE 膜提溴性能的影響

其中(1)料液流速在 15~40L/h 之間，傳質係數隨料液流速增加而上升，提溴率則漸減，並在 21.38L/h 時，兩趨勢線相交(2)操作溫度在 20 °C~40 °C 之間時，溫度與傳質係數及提溴率皆呈正相關(3)料液中 NaCl 重量百分濃度在 3%~15%之間，傳質係數及提溴率皆隨 NaCl 重量百分濃度上升而下降，濃海水溴含量、吸收液(NaOH)流量及濃度和傳質係數及提溴率無明顯相關。（張雲等，2016）

離子種類	含量/(g·L ⁻¹)
Na ⁺	18.768
Cl ⁻	31.940
Mg ²⁺	2.400
K ⁺	0.702
Ca ²⁺	0.680
SO ₄ ²⁻	4.800
Br ⁻	0.017

注：模擬濃海水：
 $\rho=1.041$
 $\text{g/cm}^3, 5.3^\circ\text{Be}(20^\circ\text{C})$;
 $\text{pH}=7.53(20^\circ\text{C})$ 。



1原料液瓶；2磁力循環泵；3吸收瓶；4回流閥；5換熱器；
6壓力表；7溫度計；8中空纖維膜組件；9廢液瓶；10轉子流量計

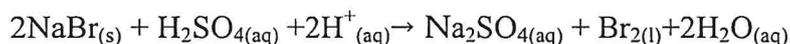
表二、實驗中使用的模擬濃海水 表格來源：聚四氟乙烯中空纖維氣態膜法濃海水提取溴素(張雲等，2016)

圖三、實驗裝置圖 圖片來源：聚四氟乙烯中空纖維氣態膜法濃海水提取溴素(張雲等，2016)

參、研究方法

實驗一：用溴化鈉(NaBr)製備溴

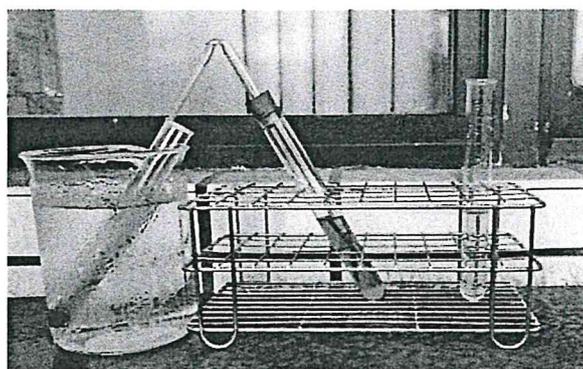
實驗原理：



實驗目的：實驗一做為實驗二的預備，主要目的是為了確認過氧化氫能否作為理想的氧化劑，並採用較能控制劑量的藥品（相對於實驗二的天然物海水）。

實驗步驟：

1. 秤量 10g 的溴化鈉並置入試管中。
2. 倒入 18M 濃硫酸 2ml、35% 雙氧水 2ml，並迅速蓋上橡膠塞避免溴揮發到空氣中。
3. 製作簡易蒸餾裝置：將玻璃管燒彎，分別連接裝有藥品的試管和另一支試管，其中藥品試管泡在加入熱水的錐形瓶，新試管則放入裝滿冰塊的燒杯（如圖四）。



圖四、溴的氣提裝置（圖片來源：研究者自攝）

4. 把蒸餾出的液體加水用光譜儀測吸收光譜。

實驗二：用海水乾燥後取得的結晶製備溴

實驗原理：



海水中的平均溴離子(Br^-)濃度約 65ppm，即 65mg/L，相當於 $[\text{Br}^-] = 1.86 \times 10^{-3} \text{M}$ 。

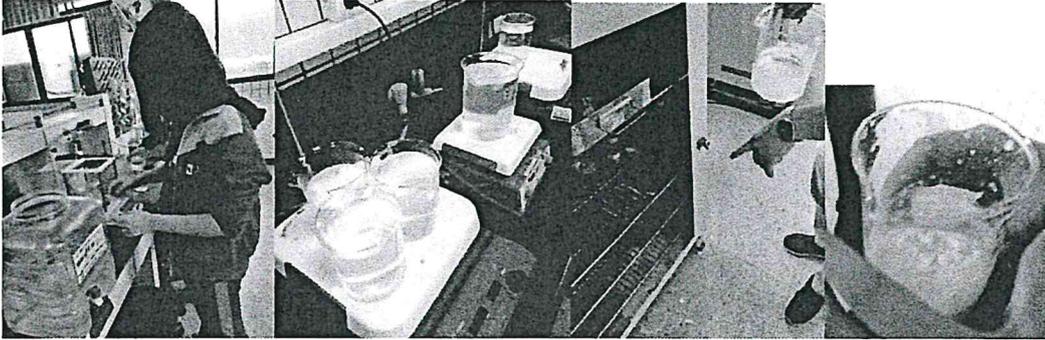
我們採取的海水樣本共 9kg，粗估含有 $1.86 \times 10^{-3} \times 9 = 16.7 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 Br 原子。

若 H_2O_2 濃度 35%，設取 Wt 克，則：

$$16.7 \times 10^{-3} \times 1 = \text{Wt} \times 35\% \times 2/34; \text{Wt} \doteq 0.81\text{g}$$

實驗步驟：

1. 秤重採集到的海水，並利用加熱板、自然蒸發及烘箱將海水濃縮成結晶。



圖五、秤海水重量 圖六、用加熱板蒸發海水 圖七、用烘箱烘乾海水 圖八、烘乾後的海水結晶

(圖五~圖七圖片來源：研究者自攝)

2. 再經烘箱烘乾後，取結晶上層白色粉末和一些較粗糙、顆粒較大、顏色較透明的結晶至試管內（如圖八）。



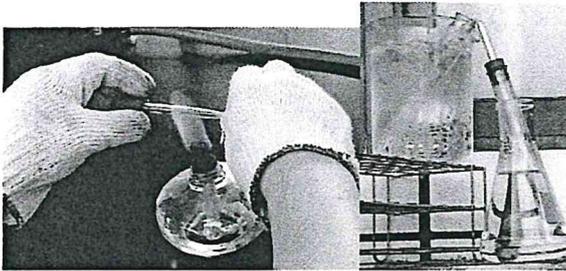
圖八、取用的結晶 (圖片來源：研究者自攝)

3. 加入 18M 濃硫酸 2ml、35% 雙氧水 2ml、蒸餾水 5ml，塞上塞子搖晃，用玻璃攪拌棒攪拌，用濾紙和漏斗過濾出溶液到試管裡（如圖十），用塞子將試管堵住。



圖九、海水結晶加入濃硫酸和雙氧水 圖十、過濾溶液
(圖九、十圖片來源：研究者自攝)

4.把玻璃管燒彎（如圖十一），一端插在塞子上塞住試管口，另一端接入另一支試管，裝有濾液的試管泡在裝熱水的錐形瓶，空試管泡在裝滿冰塊的大燒杯中，製成簡易蒸餾裝置（如圖十二）。

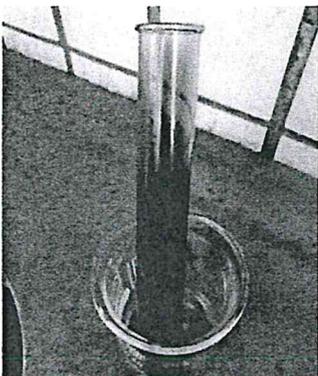


圖十一、燒彎玻璃管 圖十二、提取溴的蒸餾裝置
(圖十一、圖十二圖片來源：研究者自攝)

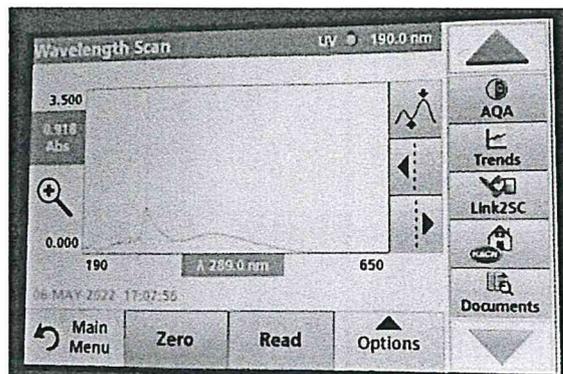
5.在剩下的海水結晶也加入 18M 濃硫酸 2ml、35%雙氧水 2ml 過濾，一起蒸餾。
6.將海水結晶溶液放在光譜儀中測吸收光譜。

肆、研究分析結果

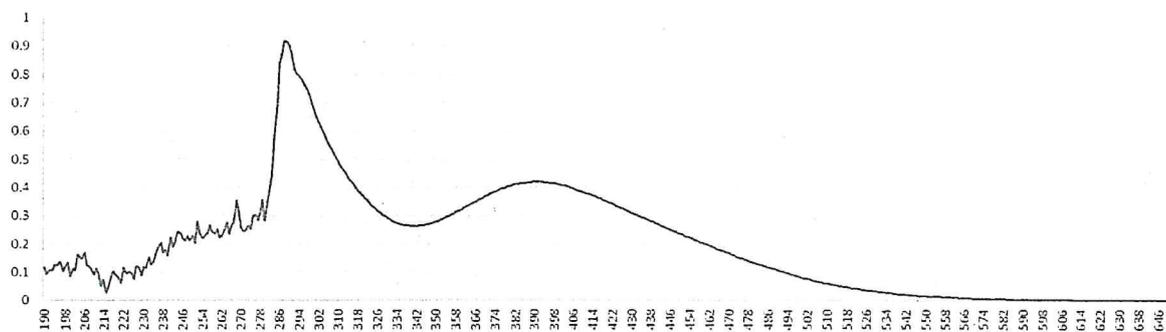
實驗一：蒸餾得到帶有刺激性氣味的紅棕色溴蒸氣，累積於試管底部（如圖十三）。以光譜儀測得吸收光譜最高峰值為 289.0nm（如圖十四），次高峰值 391nm 接近 Br_2 的吸收光譜 390nm（如圖十五）。



圖十三

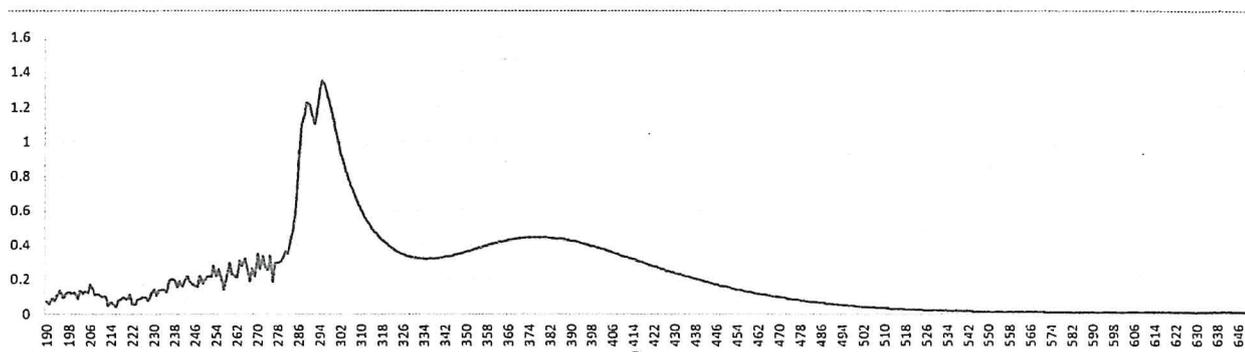


圖十四

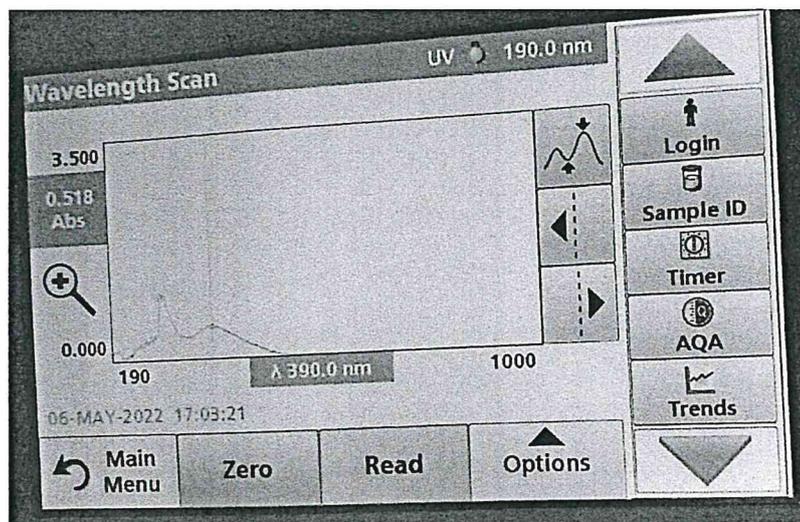


圖十五 (圖十三~圖十五圖片來源：研究者自攝)

實驗二：加入 30%雙氧水和 18M 濃濃硫酸後，海水變成黃色，且蒸餾過程中有紅棕色氣體產生，但未能從天然海水中分離出液態溴。下圖為濃海水加入雙氧水和濃硫酸後測得的光譜，最高峰值 295nm，次高峰值 375nm 接近 Br_2 的吸收光譜 390nm (如圖十六、十七)。



圖十六



圖十七

圖十六、圖十七圖片來源：研究者自攝

伍、研究結論與建議

在實驗一中，蒸餾後順利蒐集到紅棕色的溴，其中少部份氯化而溢散到空氣中，在試管底部出現液態的溴。

而實驗二的天然海水則沒有成功分離出液態溴，推測有兩種可能：

1. 溴微溶於水，在一般條件(NTP)下溶解度為 3.38g/100g 水，有部分溴會融進水中，可能隨水蒸發，且我們選取樣本時並未將所有的濃縮物投入反應，而是僅揀選上層粉末和顆粒大而透明的結晶，也會影響結果。

2. 9kg 海水僅占整體海洋的其中一小部分，且近岸淺層水鹽度易受降雨等天氣變化影響，或許採集到的樣本蘊含的溴濃度較低。

溴作為雙氧水還原的催化劑：



推測溶液中產生的氣泡即為溴分子催化雙氧水還原產生的氧氣。



圖十八、呈淡黃色的濃海水（圖片來源：研究者自攝）

此外，在實驗過程中，我們也觀察到：

蒸發後的濃海水經過濾處理後呈現黃色（如圖十八），推測是水中有機物質造成，加入雙氧水和硫酸後放置數天，發現海水樣本恢復純淨的透明色。在選修化學二的反應速率一章，曾學到 Br_2 、 Br^- 皆可作為雙氧水還原的催化劑，而過氧化氫又可將海水中的溴分離出來，我們推測過氧化氫還原的過程可促進有機物的分解，或許可以應用在淨水。希望可進一步研究利用溴加雙氧水照射紫外光清除有害有機物的效果。

陸、參考文獻

- 林高弘(2009)。海水資源：海洋化學資源的妙用。《科學發展》2009年6月，438期，6-11。 <https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/C000003/detail?ID=2d6c67cae962-4438-a3e9-3b8e067b6e91>
- 趙維電，冉德欽(2019)。利用空氣吹出法提取海水中溴素。《化學工程與技術》，9(4)，313-316。DOI: 10.12677/HJCET.2019.94044
- 張琳娜、劉有智、焦緯洲、申紅豔(2009)。鹵水提溴技術的發展與研究現狀。《鹽湖研究》，17(1)，68-72。
- 劉有智、張琳娜(2009)。我國工業化鹵水提溴現狀與問題思考。《鹽湖研究》，38(5)，37-40。
- 張德強，金廣俊，劉文斌，李萌，張佩林，楊金水，張連軍，魏炳舉(2007)。利用濃縮海水生產溴素的工藝方法。Google學術。
<https://patents.google.com/patent/CN101045529A/zh>
- 張雲，秦英傑，劉青，劉晶，劉立強(2016)。聚四氟乙烯中空纖維氣態膜法濃海水提取溴素。《化學工業與工程》，33(6)，56-62。
<http://jchemindustry.tju.edu.cn/CN/html/20160610.htm>
- 祁洪波，高玉年(2009)。水蒸氣蒸餾製溴法。中華人民共和國國家知識產權局發明專利。
https://patentimages.storage.googleapis.com/51/c6/22/a4b4dc7aeabba9/CN101693525B.pdf?x_tr_sl=zh-CN&x_tr_tl=zh-TW&x_tr_hl=zh-TW&x_tr_pto=sc
- 維基百科。溴。 <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%BA%B4>
- 百度百科。空氣吹出法。
[https://baike.baidu.com/item/%E7%A9%BA%E6%B0%A3%E5%90%B9%E5%87%BA%E6%B3%95/5277036#ref_\[3\]_3830936](https://baike.baidu.com/item/%E7%A9%BA%E6%B0%A3%E5%90%B9%E5%87%BA%E6%B3%95/5277036#ref_[3]_3830936)
- Gaussling(2006, October 30). *UV/Vis Spectrum of Bromine in Water*. Lamentations on Chemistry. <https://gaussling.wordpress.com/2006/10/30/uvvis-spectrum-of-bromine-in-water/>
- Gobinath Pillai Rajarathnam&Anthony Michael Vassallo(2016). *The Zinc/Bromine Flow Battery: Materials Challenges and Practical Solutions for Technology Advancement*. SpringerNature. DOI 10.1007/978-981-287-646-1
- Fei Ge, Yuting Li, Xiushen Ye, Haining Liu(2015). *Progress on the Extraction Techniques of Bromine*. International Symposium on Energy Science and Chemical Engineering. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China. DOI:10.2991/isesce-15.2015.5
- Jaime Wisniak(2004). Antoine-Jerome Balard – The Discoverer of Bromine. Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 35, No. 1.
https://www.researchgate.net/publication/236232943_Antoine-Jerome_Balard_-

七、省思

34 吳家瑜：此次除了解許多有關溴的知識外，實驗上遇到的困難也讓我體驗到問問題和回答問題的不易、自身經驗的局限和不足。我很喜歡啟蒙運動時期的格言「敢於求知」，有時怕麻煩的心理往往讓我們停止思考，這次的探究並不晦澀難解，卻讓我們得以嘗試解謎、試驗猜想並在過程中不斷汲取知識。感謝老師、組員們、乖乖吊飾、東太平洋漁場時價分析師兼操盤手暨洋流講師海龍王彼得。

37 陸哲安：在元素週期表上，溴是一個課堂考試和平時生活中很少提及的元素，然而透過這篇小論文，我們瞭解到溴在生活中的重要性，充斥於日常的塑膠製品、紡織品等都有含溴化物的阻燃劑的蹤跡(維基百科)，打開這個我們似乎已熟知世界的一扇探索的大門，學得越多，越看清自己的不足，讓我們變得更加謙卑，即是在有大量網路資源及教師的協助下，一個簡單的實驗，仍充滿未知與挑戰，出現難以解釋的情況，讓我們著實體會到知識累積不易，感謝今日便利生活背後無數前人的努力，與此同時，更激發我們的求知慾和探究精神，渴望繼續學習和研究，充實自我，也為後代人放一塊微薄的墊腳石。

39 吳昕醒：在做這篇小論文前，提到海洋與化學的連結我只會想起海水中鹽類的比例。進行文獻探討時讓我了解到海水中其實有更多的元素可以利用。實驗期間除了得到預期內的收穫，也發生了許多趣事，一直以來我都認為在機器上放乖乖是無稽之談，進行本研究時，光譜儀一直無法將 UV 燈開啟，無法測得數據。嘗試排除故障許久，就在我們要放棄之時，靈光一閃將乖乖放上光譜儀，機器居然順利運作了。得到光譜數據後，也發現預期外的頻率高峰，解開了對於溴的謎團又啟發了更多對於海水好奇的問題。嘗試解謎的過程中也體會到，與組員和老師一起討論、分享各自的猜想能獲得許多在自己視野之外的觀點，激起更多學習與探究問題的欲望。這些都讓我更加了解實際進行科學研究會遇到的轉折和情況，也更了解距校園一道斑馬線之隔的太平洋以及實際使用參考書上每天苦讀的化學來尋找渴望的答案。海是深不可測的，除了調節氣候等人人皆知的功能，對人類能有更多我們尚未了解的幫助。讓我想起一句激勵人心的箴言：「只要你懂海，海就會幫你—海龍王彼得」