

הברום שבים המלח – הפקה ושימושים

אברהם קפלן

היסוד ברום ותכונותיו

הברום, שסימנו הכימי הוא Br, הנו יסוד כימי אל־מתכתי, השלישי בקבוצת ההלוגנים, כבד יותר מפלואור (F) וכלור (Cl) וקל יותר מיוד (I) ואסטטין (At). הכימאי הצרפתי אנטואן בלר (Antoine Balard) היה הראשון לבודד את הברום כיסוד, בשנת 1826, כששחרר ברום במהלך ההגבה של כלור עם מים מלוחים ממקורות טבעיים (מי ים, מי אגמים וביצות). היסוד החדש הופיע כנוזל בעל צבע חום־אדמדם וריח חריף שהקנה ליסוד את שמו (ברומוס ביוונית – סירחון). בטמפרטורת החדר הברום הוא נוזל חום אדום, כבד וסמיך, הבנוי ממולקולות של Br_2 . הנוזל קופא בטמפרטורה של $7^{\circ}C$ מעלות צלסיוס מתחת לאפס ($-7^{\circ}C$) ורותרח ב־ $59^{\circ}C$. אדיו גם הם חומים־אדמדמים. עקב משקלו המולקולרי הגבוה, 159.8 גרם למול Br_2 , הברום הנוזלי הוא צפוף, פי 3.1 ממים נקיים (רוב הסלעים יצופו בו). הברום פעיל כימית ותוקף את רוב המתכות. עקב פעילותו ברום אינו נמצא כיסוד חופשי בטבע, והוא מופיע בעיקר כיון ברומיד (Br^-).

מקורות הברום בעולם

הברום הוא יסוד נדיר. ריכוזו בקרום כדור הארץ הוא רק כשלושה חלקים במיליון (שלושה גרם בטון). להשוואה, כלור מהווה 170 חלקים במיליון ופלואור כ־540.

* מהנדס אברהם קפלן היה מנהל מפעל הברום/כלור של חברת מפעלי ים המלח בסדום.

מי האוקיינוסים עשירים יותר בברום ומכילים בממוצע 67 חלקים במיליון, יותר מאשר פלואור (1.3 חלקים במיליון), אך פחות מכלור, שהוא האניון העיקרי במי ים (1.99% או 19,900 חלקים במיליון). למרות ריכוזו הנמוך, הכמות הכללית של ברום במי ים ובאוקיינוסים היא עצומה.

קיימים תהליכים טבעיים שמרכזים ברום. העיקרי שבהם הוא אידוי מי ים באגנים סגורים או כמעט סגורים ויצירתן של תמלחות. אידוי המים מביא לריכוז כל היונים המומסים בתמיסה השאריתית (תמלחת). אידוי קיצוני בלגונות או באגנים מבודדים יוביל לשקיעת מלחים של קרבונט, סולפט ובעיקר מלח בישול (NaCl) ולעלייה משמעותית בריכוז הברום, שיוניו מסיסים יותר. בסוף התהליך נותרת באגם ובתת־הקרקע תמיסה מרוכזת שבה ריכוז רוב היונים גבוה מזה שבמי הים. היחס Br/Cl גם הוא גבוה יותר (הסבר מפורט מצוי אצל סטרינסקי, 2005).

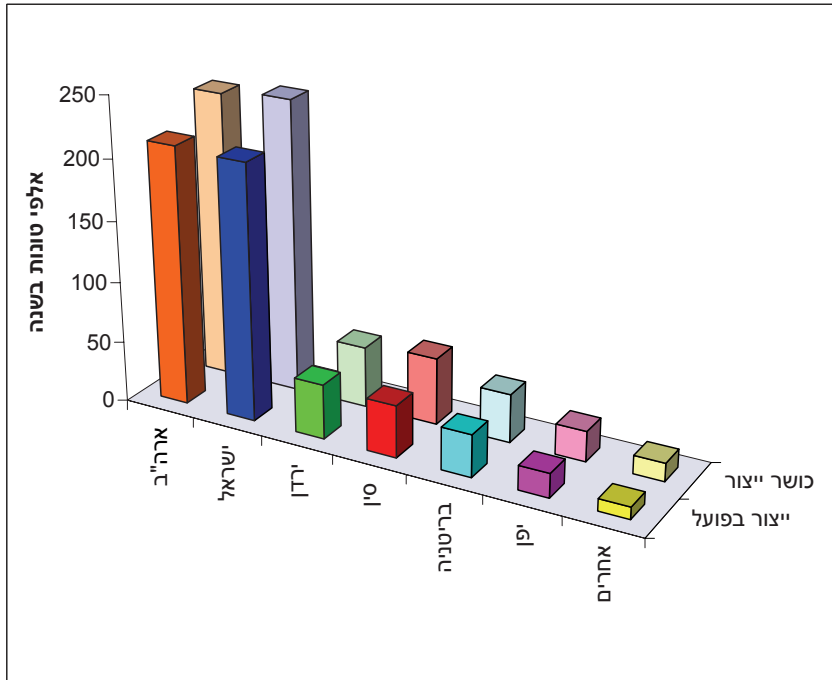
מי ים המלח התפתחו ממי ים שחדרו לפני מיליוני שנים אל בקע ים המלח. ריכוז הברום בהם הוא כ־5.6 גרם בליטר, או 4,400 חלקים במיליון על פי המשקל, פי 65 יותר מאשר במי האוקיינוסים (ראו סטרינסקי, 2005; גבריאלי, 2005). הכמות הכללית של מגנזיום ברומיד מוערכת בכמיליארד טונות. בתהליך ייצור האשלג מאודים מי ים המלח ומושקע מהם מלח (NaCl) רב ולאחריו קרנליט ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – מלח משותף של מגנזיום ואשלגן והחומר שממנו מופק האשלג במפעלי ים המלח. הברום, שמלחיו מסיסים יותר, נותר בתמלחת הסופית, ולאחר שקיעת הקרנליט ריכוזו בה מגיע ל־10–12 גרם בליטר (7,500–9,000 חלקים במיליון). ריכוז גבוה זה הנו יתרון משמעותי בתהליך הפקת הברום. במקומות אחרים בעולם מופק הברום מתמלחות מרוכזות שנותרו בתת־הקרקע אחרי אירועי אידוי עתיקים, מקידוחי מים מלוחים ואפילו מי ים (לוח 1). במקרים רבים התמלחות מופקות מבארות שנקדחו במקורן לחיפושים או להפקה של נפט.

לוח 1. מקורות להפקת בריום וניצולם

מקור הבריום	ריכוז הבריום (גרם בליטר)	המפיקות העיקריות	אחוז מהתפוקה העולמית
מי ים	0.05	צרפת, יפן	~2
קידוחים מלוחים	~0.3	סין, בריטניה	17
תמלחות תת־קרקעיות	4-6	ארצות הברית, רוסיה	37
ים המלח, תמיסות מתהליך ייצור האשלג	10-12	ישראל, ירדן	44

תפוקת הבריום העולמית

התפוקה העולמית השנתית של בריום עולה בהתמדה וגדלה מכ־100,000 טון בתחילת שנות השישים עד לכ־580,000 טון בשנת 2005. מתוך כמות זו ייצרה חברת תרכובות בריום במפעלה בסדום כ־210,000 טון, שהם כ־35% מתפוקת הבריום העולמית. מפעל הבריום בסדום הנו אתר הייצור הגדול ביותר בעולם מבחינת תפוקה באתר אחד. למפעל הירדני, שנפתח בשנת 2003 ופועל בשיתוף עם חברת אלבמרל (Albemarle) האמריקנית, יש כושר ייצור של כ־50,000 טון בריום לשנה. חברת גרייט לייקס כמיקל (Great Lakes Chemical Cocorporation) וחברת אלבמרל הפיקו יחד בארצות הברית כ־212,000 טון, בעיקר מתמלחות הנשאבות מתת־הקרקע במדינות מישיגן וארקנסו. חברות אלו אחראיות גם להפקת מרב הבריום באנגליה ובצרפת. בסין ייצרו מספר חברות כ־43,000 טון (איור 1).



איור 1: יצרניות הברום העיקריות בעולם. ייצור הברום נכון לשנת 2005 (Lyday, 2006) וכושר הייצור מוערך על סמך מקורות שונים.

שימושי ברום ותרכובות ברום

תרכובות ברום משמשות במגוון רחב של תרכובות כימיות. בשנים האחרונות עבר שוק הברום מהפך. השימוש במספר תרכובות, שהיוו את עיקר השוק בשנות השבעים, הופסק או צומצם, אך בו בזמן הורחב השימוש בתרכובות אחרות ונוספו שימושים חדשים. אם בעבר שימש הברום בעיקר לייצור תוספים לדלק, חומרי חיטוי קרקע, הדברת מזיקים ומוצרי צילום, הרי כיום, עם צמצום הביקוש למוצרים אלו, התפתחו יישומים חדשים, כמו חומרים מעכבי בערה וחומרי כיבוי, וגדל היקף השימוש בתרכובות ברום לטיפול במי שתייה וכנוזלי קידוח.

צבעים

הברום הנו מאז ומתמיד מרכיב חשוב במספר צבעים, והיה מרכיב משמעותי בצבע הארגמן, שהופק בתקופה הרומית מחלזונות הארגמן. הצבען (פיגמנט) הארגמני נושא ברום שרוכז על ידי החילזון ממי הים. זהו השימוש העתיק ביותר בחומר שבו ברום הוא מרכיב משמעותי.

חומרי צילום

כסף ברומי (AgBr) הוא החומר הפעיל בסרטי צילום וניירות צילום. חשיפת הכסף הברומי לאור משחררת אלקטרונים מיוני הברום ויוצרת אטומי כסף. בתהליך הפיתוח הופך גם שאר הכסף שבגבישי הכסף הברומי שנחשפו לאור לכסף מתכתי. גבישים שלא נחשפו כלל נותרים ככסף ברומי, והם מומסים ומסולקים בתהליך הקיבוע. ברום משולב גם בנוזלי הפיתוח של התמונות. בשנים האחרונות, עם התפתחות הצילום הדיגיטלי, מתמעטים שימושי הברום בצילום.

נוזלי קידוח לנפט

תעשיית הנפט נוקקת לנוזלים כבדים כנוזלי קידוח. תמיסות מרוכזות של סידן ברומי (CaBr_2), לעתים בצירוף גרגרי סידן ברומי מוצק, הם נוזל קידוח מקובל. עקב משקלו האטומי הגבוה, יון הברום תורם לצפיפות הגבוהה של התמיסה. שימוש זה התרחב בשנים האחרונות.

כימיקלים לטיפול במים

ברום הוא מוצר מקובל לחיטוי מים בכרכות שחייה ומים לתעשייה. ברום במצבו היסודי מגיב עם מים ליצירת חומצה היפוברומיטית ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$) ובסביבה בסיסית ליון היפוברומיט ($\text{HOBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OBr}^-$). במקום להוסיף ברום, ניתן להוסיף מלח ברום וחומר מחמצן שיגיב עם יון הברומיד ליצירת יון היפוברומיט. כמו כן ניתן לשלב ברום וכלור עם חומר אורגני, ליצירת טבליות שחוסכות את הצורך להתעסק עם Br_2 או Cl_2 , שהם ראקטיביים.

תוספים לדלק

מתחילת שנות החמישים עד אמצע שנות השבעים של המאה הקודמת שימש רוב ייצור הברום העולמי לייצור אתילן דיברומיד (EDB), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, או בשמו

הרשמי, די-ברומו-אתאן) לתעשיית הדלק. בתקופה זו הוספה לדלק תרכובת שהכילה עופרת טטרה-אתילית, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$, אשר שיפרה את ביצועי המנוע והקטינה את הנקישות במנועים בעלי יחס דחיסה גבוה. הוספת ה-EDB אפשרה את נידוף תרכובת העופרת ומנעה את שקיעתן על דופנותיהן של בוכנות המנוע. בשנת 1970 עמד ייצור ה-EDB העולמי על כ-150,000 טון, אך עם גידול המודעות לנוק הסביבתי שגורמת העופרת והמעבר לדלק דל עופרת ירד באופן דרסטי הביקוש ל-EDB, ובשנת 1998 ירדה הכמות השנתית ל-34,000 טון בלבד. בתקופה שבה שימש הברום לייצור EDB אפשר מחירים הגבוה של תוספי הדלק להפיק ברום גם ממי ים, זאת למרות ריכוזו הנמוך ועלות הייצור הגבוהה שלו. עלות גבוהה זו הובלעה במחירי הדלק. הקטנת השימוש בתוספים המכילים עופרת הביאה לסגירת מפעלים שהפיקו ברום ממי ים.

חיטוי קרקע, חיטוי זרעים וקטילת מזיקים

מתיל ברומיד, או בשמו הרשמי ברומו-מתאן (CH_3Br) , משמש לחיטוי קרקע (במיוחד בחממות) ולקטילת מזיקים הן בשדה והן במחסני זרעים. החומר אפקטיבי מאוד ורעילותו קטנה מזו של תחליפים אחרים. לאור הביקוש הגדול הוא יוצר בכמויות גדולות והיה אחד מהשימושים העיקריים של הברום. בארץ יוצר המתיל ברומיד במפעל תרכובות ברום שברמת חובב.

לאחר שהסתבר כי מתיל ברומיד תורם לדילול שכבת האוזון המגנה על כדור הארץ והיושבים בו מפני קרינה אולטרה-סגולה שמקורה בשמש, הוחלט באמנת מונטריאול להוציאו בהדרגה משימוש, יחד עם תרכובות רבות של הלוגנים ופחמן. החל משנת 1995 החלו לצמצם את ייצורו לכמות שלא תעלה על זו שיוצרה בשנת 1991, והחל משנת 1999 הופחתה הכמות עד להפסקה כללית של השימוש בו לחיטוי קרקע בארצות המפותחות, בשנת 2005. במספר ארצות מתפתחות לוחות הזמנים להקטנת השימוש הם ארוכים יותר. צמצום השימוש במתיל ברומיד יצר בעיה שכן טרם נמצא לו תחליף הולם לצורכי החקלאות. יש לציין כי מתיל ברומיד נוצר גם באוקיינוסים, ויש טוענים כי הכמות הנוצרת בידי אדם היא רק כרבע מכמות המתיל ברומיד המגיעה לסטרטוספירה מהאוקיינוסים.

חומרים מעכבי בערה

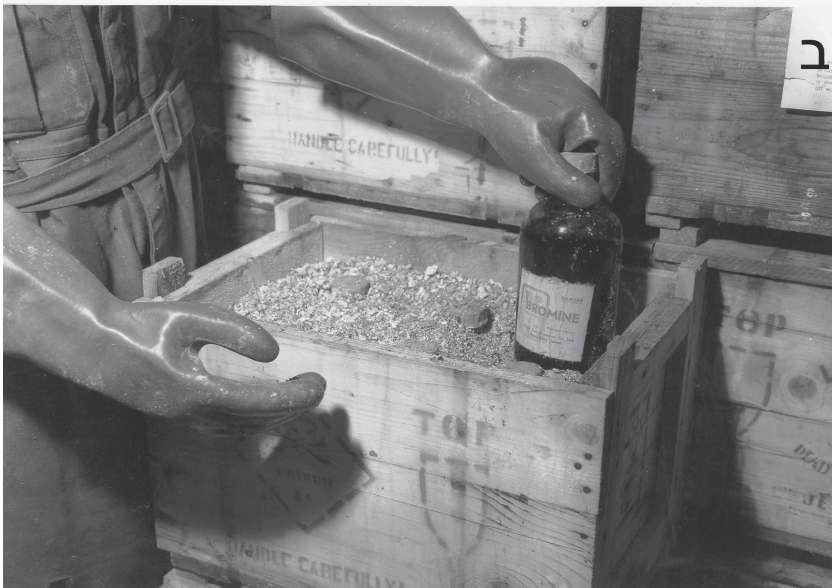
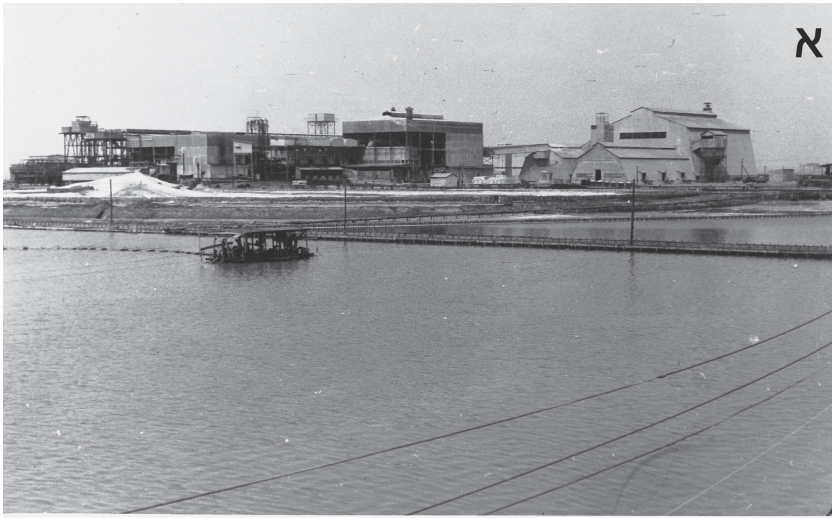
הוספת חומרים כמו טטרה-ברומו די-פניל אתר, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2\text{O}$ למוצרי פלסטיק

שונים מקטינה את הסיכוי להתלקחותם וגורמת לשרפה אטית יותר שלהם אם התלקחו. רוב התרכובות מעכבות הבערה מתבססות על חומרים אורגניים בשילוב עם כלור וברום. השילוב עם ברום מפיק חומרים יעילים יותר, ונדרשת הוספת כמות קטנה יותר של מעכב בערה לפלסטיק. מעכבי בערה נושאי ברום משולבים כיום בפלסטיק המשמש בלוחות למעגלים מודפסים, בכבלים וחיבורי חשמל, בכיסויי טלויזיות, מחשבים ומוצרי חשמל ואלקטרוניקה נוספים, בשטיחים, בצבעים ובריפודי פלסטיק לרהיטים. החומרים יעילים ביותר הן במניעת התלקחות והן בהארכת הזמן עד לנקודה שבה כל החומרים הדליקים בחלל שבו החלה שרפה מתלקחים באופן ספונטני (ולרוב בבת אחת) עקב החום הגבוה (Flashover). זמן זה עלול להיות דקות בודדות בלבד. הארכתו מאפשרת במקרים רבים את פינוי המקום לפני ההתלקחות הכללית. לאחרונה הועלה החשש שמעכבי בערה נושאי ברום עלולים לדלוף ממוצרי הפלסטיק לסביבה. מספר חומרים ותיקים מוצאים כעת משימוש ומוחלפים בחומרים חדשים המשולבים טוב יותר בפלסטיק ואינם דולפים. חומר כזה הוא למשל טטרה-ברומו ביספנול A $(C_5H_2Br_2(OH))_2(CH_3)_2C$, TBBA או TBBP-A). ייצור חומרים מעכבי בערה צורך כיום כמחצית מתפוקת הברום העולמית.

הברום משמש לייצור שורה ארוכה של מוצרים נוספים, ביניהם ממיסים ונוזלי ניקוי, חומרי הלבנה וחמצון ונוזלים למערכות קירור. הברום הוא יסוד חשוב בתעשייה הכימית ובעיקר בסינתזות של חומרים אורגניים. הוא משולב בחומרים רבים בתעשיית הקוסמטיקה ובתרופות רבות, דוגמת וליום או נתרן ברומט. כך, אף על פי שבשלבם מסוימים נראה כי ייצור הברום עלול להיפגע בגלל הפסקת שימושים עיקריים כמו תוספי הדלק וחומרי ההדברה, הרי שבפועל, פרט לנסיגות קצרות, מתרחב השימוש בברום בקצב של כ-2% בשנה.

שלבם בהתפתחות ייצור הברום מים המלח

ברום היה המוצר הראשון שיוצר במפעל של 'חברת האשלג הארץ-ישראלית' שהקים משה נובומייסקי לחופו הצפוני של ים המלח. ייצורו החל כבר ב-1930, השנה שבה נוסדה החברה, וקדם במספר חודשים לייצור האשלג.



איור 2: מפעל הברום בעבר. (א) מבט כללי מדרום מערב אל מפעל חברת האשלג בצפון ים המלח. מבנה הבטון במרכז התמונה הוא בית החרושת לברום; (ב) מארו מוכן ליצוא של שישה בקבוקי ברום מזכוכית כחולה. צילומים מסוף שנות השלושים, אוסף לנגוצקי.

הברום הופק מתמלחות שנתקבלו בבִּרְכוֹת שבהן הסתיים תהליך הגיבוש וההשקעה של הקרנליט, חומר הגלם לתעשיית האשלג במפעלי ים המלח. ייצור הברום התבצע במתקנים מסוג קובירסקי. מתקנים אלה, שהיו עשויים גרניט וחרס, הוקמו בצמידות למפעל האשלג במפעל הצפוני בקליה (איור 2א). במפעל הדרומי, שקם מאוחר יותר בסדום, הפיקו אשלג אך לא ייצרו ברום. בשנה הראשונה יוצרו כ־250 טון ברום, ועד מלחמת העולם השנייה הגיעה כמות הברום שיוצרה ל־500–700 טונות לשנה. במהלך מלחמת העולם השנייה גדל הצורך ב־EDB, שהיה נחוץ כתוסף לדלק למטוסים. הברום שווק באותם זמנים בבקבוקי זכוכית מיוחדים שהובלו באניות (איור 2ב), אך שיטה זו לא הייתה בטוחה מספיק בעת מלחמה. הפתרון היה ייצור של סידן דו־ברומי (CaBr_2), שהוא מלח מוצק ולא ראקטיבי שניתן להובילו בבטחה. באנגליה שבו וייצרו מהמלח ברום, ואותו הגיבו עם אתילן לקבלת EDB.

במהלך מלחמת העצמאות, בי 20 במאי 1948, פונו אנשי המפעל הצפוני לסדום שבדרום ומפעלי האשלג והברום חובלו, נבוזו ונהרסו עד היסוד (לפירוט מקיף על תולדות המפעל הצפוני, ראו לנגוצקי, 2005). בסיומה של מלחמת העצמאות נותר המפעל הצפוני בשטחה של ממלכת ירדן, ורק בשנות החמישים חודש הייצור במפעל הדרומי שבסדום. בשנת 1952 הולאמה 'חברת האשלג הארץ־ישראלית' ובמקומה הוקמה החברה הממשלתית 'חברת מפעלי ים המלח בע"מ'. בשנת 1955 נוסדה 'חברת ברום ים המלח' כחברת בת של 'חברת מפעלי ים המלח', וכעבור שנתיים החל ייצור הברום בסדום והוקם גם מפעל לייצור EDB. נפח הייצור עמד אז על כמה מאות טונות בחודש.

בשלב הייצור הראשונים נעשה הייצור במתקנים מסוג קובירסקי. לאחר מכן עברו להשתמש בזכוכית, ובשנים מאוחרות יותר בברזל מצופה זכוכית. כיום מגדלי הייצור עשויים ממתכות אצילות.

עקב הגידול בדרישה העולמית לברום הוקמה בשנת 1960 'חברת תרכובות ברום בע"מ' כחברת בת של חברת הברום, ובשנת 1963 הוחל בייצור מוצרי ברום במפעל שנבנה באזור התעשייה של באר שבע. עם הגידול בתפוקה וגידולה של באר שבע הועבר המפעל (בשנת 1978) לאתר חדש ברמת חובב. בשנת 1971 הופרדה 'חברת ברום ים המלח' ממפעלי ים המלח והפכה חברה עצמאית בבעלות חברת האם, 'כימיקלים לישראל'.

ייצור הברום דורש כלור המשמש לחמצונו. בתחילה הביאו את הכלור

הדרוש ממפעל מכתשים בבאר שבע וממפעל פרוטרום שבמפרץ חיפה. כאשר כמות הכלור לא הספיקה, ייבאו כלור מאיטליה. באותם ימים הייתה עלות הכלור גבוהה ושינוע הכלור במכליות דרך כבישי הארץ עד למפעל בסדום היה כרוך בסיכון. בשנת 1977 הופעל בסדום לראשונה מפעל לייצור כלור עם תאי אלקטרוליזה בשיטת הדיאפרגמה (המאפשרת מעבר תמיסה בין אזור האנודה לאזור הקתודה). בשנת 1987 הוגדל כושר הייצור על ידי הוספת תאי אלקטרוליזה חדשים בשיטת הממברנה (בשיטה זו עוברים היונים דרך הממברנות, אך לא כלל התמיסה). ב-1996 הופעל מפעל המגנזיום, שאחד ממוצריו הוא כלור (מוסקוביץ ובר יוסף, 2006). רוב הכלור נשלח אל מפעל הברום ומשמש כחומר גלם לייצור הברום.

כושר ייצור הברום גדל עם השנים בהתאמה לגידול הדרישה בשוק העולמי. עם חידוש הייצור ב-1957 היה כושר הייצור כ-10,000 טונות לשנה. בשנת 1980 ייצרו כ-50,000 טונות ברום לשנה, ב-1987 ייצרו כ-100,000 טונות, וכיום הייצור השנתי של מפעל הברום עולה על 200,000 טונות לשנה (איור 3). גם כיום עדיין לא מנוצל כל הברום המצוי בתמיסות שנותרות לאחר ייצור האשלג. אם תהיה דרישה גדולה יותר לברום, ניתן יהיה בקלות להגדיל את ייצור הברום בסדום.

חומרי הגלם לייצור הברום

הבסיס לייצור הברום בים המלח הוא ריכוזו הגבוה בתמיסות הנוצרות בתהליך ייצור האשלג במפעל האשלג. נוסף על כך צורך הייצור גם קיטור וכלור.

תמיסה המכילה ברומיד

בתהליך ייצור האשלג בבכרות האידוי של 'מפעלי ים המלח' מאדים את מי ים המלח, בתחילה תוך השקעת מלח ביסול (NaCl) ואחר כך תוך השקעת קרנליט ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), שממנו מיוצר האשלג שהוא ברובו KCl. הברום מצוי בתמיסה כיון ברומיד (Br). הוא מסיס יותר מיוני הכלוריד ואינו שוקע. כך ריכוזו בתמיסה הולך ועולה עד שבתמיסות הנותרות בסוף התהליך ושאותן משיבים מבכרות האידוי לים המלח מגיע ריכוזו ל-10-12 גרם בליטר. ריכוז גבוה זה מציב את התמיסות המושבות כחומר הגלם העשיר ביותר בעולם לייצור



איור 3: מפעל הברום כיום. ברקע נראים מגדלי ייצור הברום. כל מגדל מתפקד כיחידה עצמאית הכוללת את כל היחידות המופיעות באיור 5. בקדמת התמונה, מכלי המשלוח של הברום (איזוטנקים), המוקפים כל אחד במסגרת פלדה בגודל של מכולת מטען.

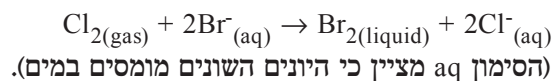
ברום. חלק קטן מתמיסות אלו מוזן למפעל הברום בסדום ומשמש לייצור ברום בהתאם לביקוש בשוק העולמי לברום ותרכובותיו.

קיטור

קיטור נדרש להפרדת הכלור מהברום. את הקיטור הדרוש מביאים מתחנת הכוח של מפעלי ים המלח בסדום. תחנת הכוח מייצרת קיטור לצורך הנעת טורבינות ייצור החשמל. לאחר מעברו דרך הטורבינה והירידה בלחץ נשלח חלק מן הקיטור למפעל הברום.

כלור

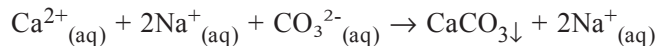
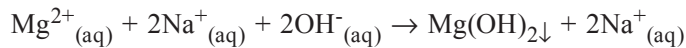
לצורך קבלת ברום במצבו היסודי (Br_2) יש לחמצנו. החמצון נעשה באמצעות הגבת התמיסה העשירה ביוני ברומיד עם כלור (Cl_2):



בגלל ההבדלים במשקל המולקולרי של שני היסודות, על כל טון כלור מתקבלים כ־2.2 טון ברום. כאמור, הכלור מיוצר כתוצר לוואי של תהליך ייצור המגנזיום במפעל 'מגנזיום ים המלח' שבסדום, או ישירות מאלקטרוליזה, פירוק חשמלי של מלח בישול, במפעל הברום (ראו להלן).

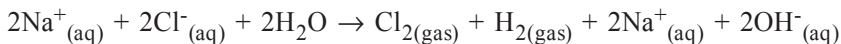
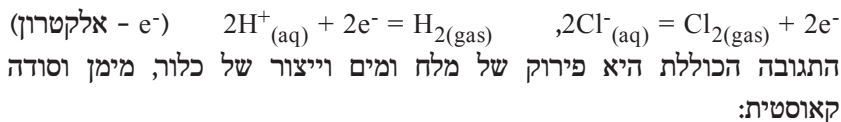
תהליך ייצור הכלור במפעל הברום/כלור

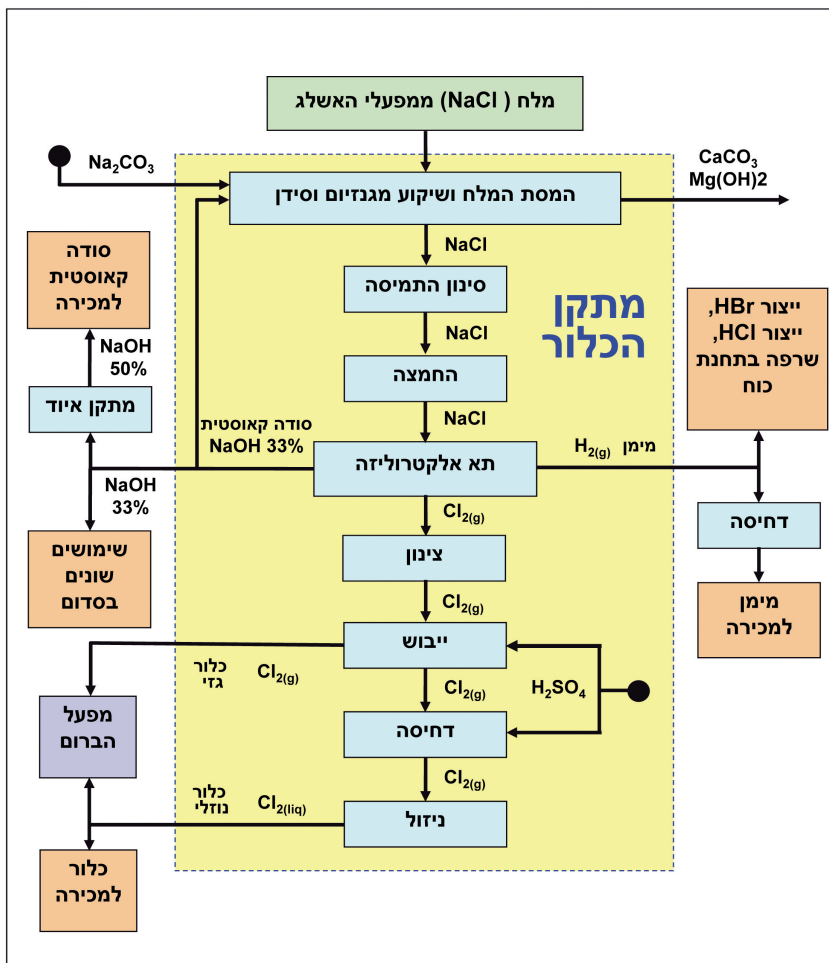
מלח הבישול (NaCl) הוא מוצר לוואי של תהליך ייצור האשלג. בהגיעו ממפעל האשלג המלח עדיין אינו נקי דיו. בתהליך האלקטרוליזה בשיטת הממברנה נדרש כי ריכוזם של חומרים זרים לא יעלה חלק אחד במיליארד. בשיטת הדיאפרגמה ריכוז החומרים הזרים יכול להגיע עד לחלק אחד במיליון. לצורך הניקוי ממיסים את המלח במים והתמיסה עומדת בבִּרְכָה שבה שוקעים כל המוצקים הבלתי מסיסים (בוץ וכו') ולאחר מכן מועברת למשקע (Settler), שבו מפרידים מתוך התמיסה את יוני הקלציום והמגנזיום ומשקיעים אותם כמלחים בעלי מסיסות נמוכה באמצעות הוספת סודה קאוסטית (NaOH) מייצור עצמי ונתרן קרבונטי (Na₂CO₃).



לאחר סינון המוצקים מתקבלת תמיסה בדרגת הניקיון הדרושה. אחרי הוספת חומצה (כדי להגדיל את יעילות האלקטרוליזה) מוזנת התמיסה לתאי האלקטרוליזה (איור 4).

במהלך האלקטרוליזה מוזרם זרם חשמלי לתמיסה ומתחוללות תגובות בין היונים לאלקטרונים. באנודה (האלקטרודה החיובית) מוסרים יוני הכלור אלקטרונים, בקתודה (האלקטרודה השלילית) אלקטרונים עוברים אל יוני המימן שבמים:



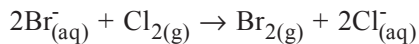


איור 4: תרשים זרימה של תהליך ייצור הכלור. חומר הגלם העיקרי הוא המלח המגיע ממפעל האשלג. כמו כן נעשה שימוש בנתרן קרבונט לשיקוע הסידן ובחומצה גפריתנית לייבוש הכלור (עייגולים שחורים). תמיסת המלח הנקייה עוברת אלקטרוליזה, והתוצרים מופרדים ומנוצלים כולם. המימן משמש לייצור חומצה ברומית וכלורית או נמכר כמימן לתעשייה. העודפים נשרפים לייצור אנרגיה בתחנת הכוח. הסודה הקאוסטית מוחזרת להשקעת מגנזיום בתחילת התהליך או נמכרת לצרכנים. הכלור מוזרם למפעל הברום, והעודפים נדחסים ומנוזלים לאחסון או למכירה. (צבעי הרקע של המלבנים: ירוק – חומר גלם, תכלת – שלבי ייצור, אדום – מוצרים).

חלק מן המימן הנוצר משמש לייצור HCl לתצרוכת פנימית וחלק אחר נדחס לבלונים ונשלח במשאיות למפעל 'תרכובות ברום' ברמת חובב לייצור HBr. המימן הנותר נשלח לתחנת הכוח בסדום לשרפה (בערה עם חמצן לייצור מים) ולהסקת דודי הקיטור. הסודה הקאוסטית מתקבלת בריכוז של 33%. חלקה הקטן משווק לצרכנים בסדום ומרביתה נשלחת למתקן איוד המרכז את החומר עד ריכוז של 50%, לקראת שיווקה לצרכנים הן בישראל והן בחו"ל. הכלור הנוצר בתאים הוא חם ולכן מקררים אותו ומייבשים אותו במגדלים מתאימים שם נספגים המים בחומצה גפריתנית (H_2SO_4). הכלור הנקי מועבר כגז ישירות אל מתקני ייצור הברום. אם הצריכה קטנה ויש דרישה לכלור מצרכנים חיצוניים, ניתן לנזול, לאחסנו במכלים ולשגר במכליות לצרכנים.

תהליך ייצור הברום

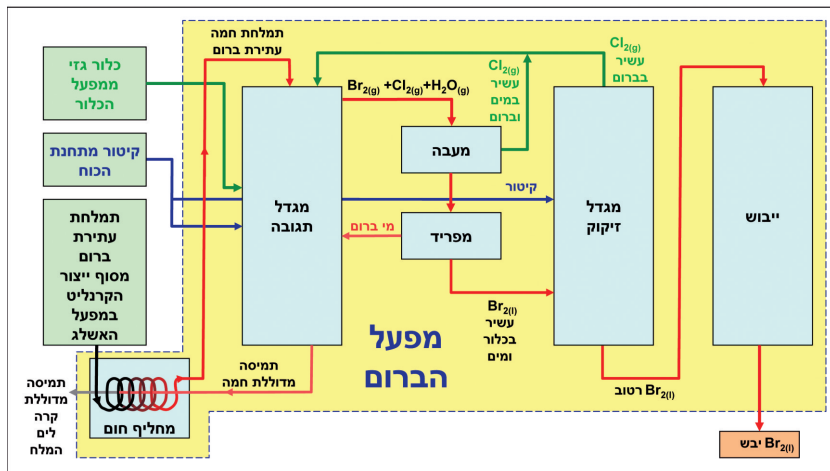
התהליך הכימי הבסיסי לייצור הברום הוא תהליך חמצון-חיזור, ובו כלור גזי פועל על תמיסה המכילה יוני ברומיד. הכלור מחמצן את הברומיד לברום גזי ומתחזר ליון כלוריד בתמיסה:



תמיסת המלחים בבִּרְכָה האחרונה של ייצור הקרנליט מכילה 10-12 גרם ברומיד בליטר. מרביתה מושבת לים המלח וחלק קטן מוזרם, על פי הדרישה, אל מפעל הברום.

תהליך הייצור מוצג באיור 5. התמיסה מחוממת, מוזרמת אל ראש עמודת מגדל התגובה ומומטרת מטה. אל תחתית המכל מוזרמים כלור גזי וקיטור הזורמים במעלה העמודה. במפגש בין הכלור לתמיסת הברומיד מתחוללת התגובה של ייצור הברום. העמודה מלאה בחומרי מילוי מתאימים המשפרים את שטח המגע בין התמיסה לגז וכך, במהלך הזרימה, רוב הברומיד שבתמיסת התמלחת הופך לגז ברום.

התמיסה השאריתית המנוקזת מתחתית העמודה ענייה מאוד בברומיד אבל היא חמה. החום מנוצל במחליפי חום מתאימים, שם הוא מחמם את התמיסת הטריות טרם הזרמתן למגדל התגובה. לאחר מיצוי הברום והחום מהתמיסה שנתרה אין בה עוד שימוש והיא מוזרמת חזרה אל ים המלח.



איור 5: תרשים זרימה של תהליך ייצור הברום. התמלחת הנוטרת בסוף תהליך ייצור האשלג מכילה 10-12 גרם ברום בליטר. תמיסה זו מחוממת במחליף החום (ובחימום נוסף) ומוזרמת אל מגדל התגובה, שם היא מגיבה עם כלור וקליטור ליצירת ברום גזי. הגזים מועברים למעבה שבו מתעבים הברום והמים ומשם למפריד שבו הם מופרדים. משם מוזרם הברום, שעדיין מכיל מעט כלור ומים, למגדל הזיקוק ולייבוש. (צבעי הרקע של המלבנים: ירוק – המגיבים, כחול – תהליכים, אדום – מוצרים).

מראש עמודת ייצור הברום יוצא זרם אדים המכיל אדי מים, כלור (שהוכנס מראש בעודף על הברומיד) וברום. זרם זה מקורר במעבה עד לטמפרטורה המאפשרת את עיבוי הברום תוך שמירת הכלור כגז. הגז עשיר גם במים וברום ומוחזר אל עמודת התגובה.

הנוזל שמתאסף בתחתית המעבה עובר למפריד, שם מתקבלות שתי שכבות: שכבה עליונה קלה המכילה מים, ברום וכלור (מי ברום) ושכבה תחתונה צפופה המכילה בעיקר ברום, אך גם כלור ומים המומסים בו.

מי הברום מוחזרים אל עמודת התגובה. הברום הגולמי מועבר למזקק שבתחתיתו מתאסף הברום ומעליו אדי מים וכלור גזי המוחזרים אל עמודת התגובה. אם נדרש ברום נקי לגמרי משאריות מים, מעבירים את תוצר עמודת הזיקוק דרך עמודת ייבוש.

הברום הנוזלי המתקבל נשלח למכלי האחסון המיוחדים שבחוות האחסון. משם מועבר חלק מן הברום ישירות למתקן ייצור EDB, הצמוד למפעל הברום

בסדום. את הברום הנדרש על ידי 'תרכובות ברום' ברמת חובב מובילים במכליות. החלק המיועד לייצוא נארז במכלים מיוחדים (איזוטנקים, איור 3) המותאמים לתקנים הבין-לאומיים לשינוע חומרים מסוכנים, משונע יבשתית עד לנמל בישראל ומשם בהובלה ימית עד לנמל הלקוח.

סיכום

בעוד עקרונות ייצור הברום לא השתנו מאז ימיו הראשונים של המפעל, הרי שתהליך הייצור השתכלל במידה רבה עם השנים. עמודות הייצור הראשונות היו בנויות גרניט וחרס, לאחר מכן הוכנסו לשימוש עמודות מצופות זכוכית וכיום הן עשויות ממתכות אצילות שאינן מותקפות על ידי הברום והכלור. הצנרת, שבעבר הייתה עשויה חרס, הוחלפה תחילה בצנרת עופרת ומאוחר יותר בצינורות זכוכית. כיום הצנרת עשויה חומרים פלסטיים מתקדמים. שיפורים רבים הביאו לניצול טוב יותר של חומרי הגלם, למחזור המגיבים והחומרים המוספים ולשימוש יעיל יותר באנרגיה. צוות המפעל אף קיבל את פרס העבודה על שם אליעזר קפלן על הרעיון והביצוע של החלפת החום בין התמיסות היוצאות מעמודת התגובה לאלו העומדות להיכנס אליה.

אם בשנות השבעים של המאה הקודמת הייתה תפוקת עמודה אחת לייצור ברום כ־10,000 טון ברום לשנה, הרי כיום, בעמודה האחרונה שהותקנה, ניתן לייצר עד 40,000 טון ברום לשנה.

מפעל הברום בסדום נהנה מיתרונות רבים המאפשרים ייצור יעיל ורווחי, אשר רובם הם תוצאה של הסינרגיה בין המפעלים השונים שבסדום:
א. חומר הגלם היסודי הוא הטוב בעולם. מדובר במוצר לוואי של תהליך ייצור האשלג, המייצר בעלות שולית נמוכה ביותר את התמיסות המרוכזות ביותר בעולם.

ב. כמעט כל החומרים הנוספים הדרושים לתהליך הייצור הם מוצרי לוואי של המפעלים השכנים: כלור מגיע ממפעל המגנזיום ונתרן כלורי ממפעל האשלג. גם הקיטור הוא תוצר לוואי של תחנת הכוח.

ג. מוצרי לוואי של תהליך ייצור הברום, כמו המימן, מוצאים שימוש חלקי במפעלים האחרים.

ה. ייצור החשמל משותף לשלושת המפעלים: מפעל האשלג, מפעל הברום ומפעל המגנזיום.

ים המלח אוצר בקרבו כמויות ברום שיכולות לספק את הדרישה העולמית עוד שנים רבות מאוד. מפעל הברום, הנהנה מחומר גלם מעולה בזמינות גבוהה, מסוגל להתאים במהירות את כושר ייצור הברום לדרישות השוק. צירוף זה מבטיח כי ישראל תישאר היצרן המוביל של ברום לתעשייה העולמית.

רשימת מקורות וקריאה נוספת

- גבריאלי, א' וביין, ע' 2005. 'מאזן המים של ים המלח: תמונת מצב, תהליכים ומגמות', מלח הארץ 1: 53-69.
- לנגוצקי, י' 2005. 'סיפורה של 'חברת האשלג הארץ-ישראלית', מלח הארץ 1: 93-135.
- מוסקוביץ, נ' ובר-יוסף, א' 2006. 'עידן המגנזיום המתכתי – העתיד כבר קל', מלח הארץ 2: 83-96.
- סטרינסקי א' 2005. 'אגם ים המלח: הנביעה הגדולה בעולם', מלח הארץ 1: 35-52.
- קסנר, מ' 1999. 'לא על הברום לבדו, מים המלח למוצרים בשירות האדם', רחובות: מכון וייצמן למדע המחלקה להוראת המדעים.
- Lyday P. A. 2006. 'Bromine', Mineral Yearbook (2005), United States Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bromine/bromimyb05.pdf>
- Bromine Science and Environmental Forum, 2000. 'An Introduction to Brominated Flame Retardants'. <http://www.ebfrip.org/download/weeeqa.pdf>