

イオン交換膜による海水より重曹の製造

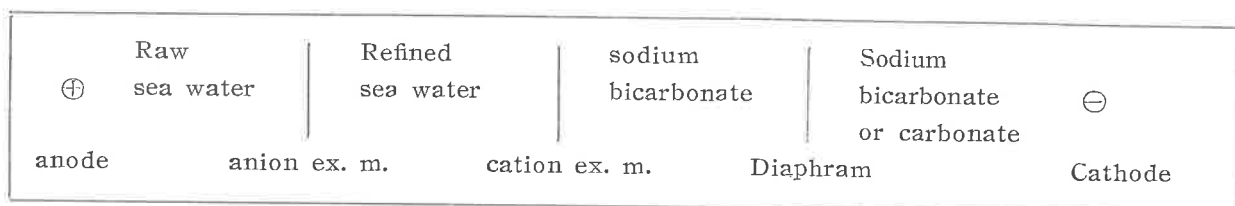
木 佐 木 尚
 藤 田 宜 宏
 小 坂 勇 次 郎

Production of Sodium Bicarbonate from Sea Water
 using Ion Exchange Membrane

Hisashi Kasaki
 Yoshihiro Hujita
 Yujiro Kosaka

Sodium bicarbonate was produced from sea water which had been treated to eliminate calcium ion with sodium carbonate. The principle of this process is an application of cation selective permeable property through the cation exchange membrane.

This membrane was set in the electrolytic cell as shown in the following figure. Each of the solutions was passed through its respective compartment.



The anode was separated from refined sea water by an anion exchange membrane to prevent the moving of hydrogen ion which was produced on it.

On the cation exchange membrane face the transport number for sodium and potassium ion was 0.76~0.78, for magnesium ion 0.16, and for water 9~10 mol/F at current density of 2A/dm². The selectivity of cation exchange membrane for cation was 92~94% under this constitution of electrolytic cell and independent to the rate of utilization of sea water. This efficiency seemed to be the maximum value attainable by the membrane used at this concentration and temperature.

By measuring the reaction rate and the solubility of magnesium carbonate in the saturated sodium bicarbonate solution which is necessary to operate this process, We found that its solubility was much higher than that in water, and that there was an induction period in the process of crystallization in accordance with the function of the concentration of magnesium ion.

1. 緒 言

イオン交換膜の有する興味ある性質は、すでに多くの研究者によって注目せられ、その基礎的性質の解明ならびに応用の研究は数多く発表されている。これらイオン交換膜の電気化学的性質中、とくにそのイオン選択透過性は稀薄溶液になる程いちじるしいが、海水程度の濃度においても充分使用にたえるものである。

われわれは海水利用の見地から、カチオン交換膜をはさんで、陽極側に海水、陰極側に重曹溶液が存在するような電解槽を構成して、海水の主成分たる食塩の利用を目的とする研究を行ってきた。しかし、かかる二室型電解槽では、陰極に生ずるアルカリによって、重曹は炭酸ソーダに変わり、その炭酸イオンは海水中より膜を通じて移動せる Mg^{++} Ca^{++} と反応してそれぞれの炭酸塩を生じ、膜を閉鎖してほとんど電流の通過

を不可能ならしめる。これを避けるために陰極をビニールの多孔性膜で隔離し、なおこの膜面の輸率に応じて陽極方向に移動せる炭酸イオンの濃度を下げるべく、重曹室の下部全面より CO_2 ガスを噴出せしめた。かくして、マグネシウム塩の影響は少なくなったが、カルシウム塩の膜面沈着はいぜんとして防ぎ切れない。ただし、重曹液を循環し、ガスの噴出方法を適当にしてカルシウム塩沈着の影響を小さくすることは可能であるが、その後の工程に多大の煩雑さを加えるのみで固形純重曹を得ることはまことに困難である。よって今回は海水中の Ca^{++} 量と等量のソーダ灰溶液を加えて、 Ca^{++} の濃度を低下せしめた半精製海水を原料として供給し、上記三室型電槽ならびに後述の四室型電槽によって種々の測定を行った。それと同時に、炭酸マグネシウムの重曹液中における溶解度を測定して、本プロセスの操作方法を決定した。

2. 実験方法

表 1 海水の組成 (mol/l)

	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}	K^+	Cl^-	SO_4^{--}	Br^{--}	CO_3^{--}	PH
原海水	0.4479	0.0541	0.0106	0.0099	0.5335	0.0265	0.0008	—	8.3
精製海水	0.4726	0.0540	0.0012	0.0098	0.5294	0.0263	0.0008	0.0013	9.2

- 註 1 含有 Ca^{++} 量と等量のソーダ灰溶液 (1 mol/l) を添加
 2 残存 Ca^{++} 濃度は大体 0.0011~0.0018 mol/l の範囲

(ロ) 実験装置

電解槽本体は図 1 のごとく硬質ビニール板を接着して各室を独立に構成し、その間にパッキングとともにイオン交換膜およびビニール多孔性隔膜をはさんで、押さえ板にてしめつけた。電極としては、陽極に電解用黒鉛、陰極にニッケル板を用い、その面積はイオン交換膜、ビニール多孔性隔膜と等しく 150cm^2 である。

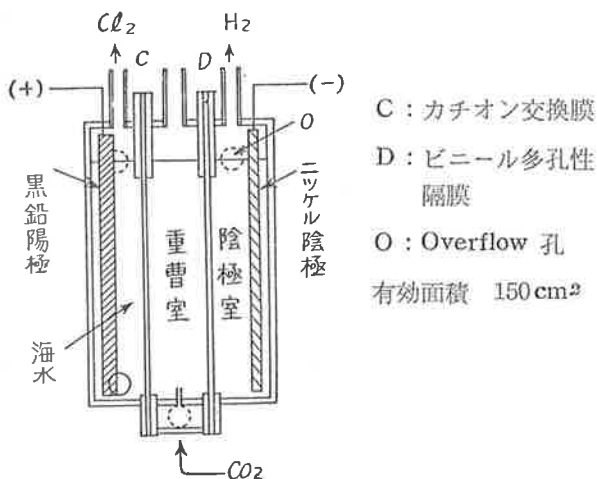


図 1 三室型電解槽構成図

(イ) 原料海水

原料たるべき海水の濃度は、採取場所、時間、天候などにより若干の相違があるが、含有イオンの組成はほとんど一定の値を示すものである。当社周辺の海水について一例をあげれば、表 1 のような値であった。これから Ca^{++} を減少させたものがその下の値をもつもので、かかる海水を原料として使用した。精製には一定量の海水を約 200 l の槽に入れ、偏心せしめたプロペラ型かきまぜきで約 300 r.p.m. でかきまぜながら、プロペラの先端附近にノズルから 1 mol/l の濃度をもつソーダ灰溶液を添加していった。この際結晶の核種として、前回に生成した炭酸カルシウムを加えておくことによって、析出反応の速度をいちじるしく早め、沈降速度も大きい粒子を得ることができた。海水の精製に要する時間は、量の如何にかかわらず、析出に 2 時間、静定に 2 時間で充分使用にたえるものとなり、その時の Ca^{++} 濃度は原海水の約 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{8}$ である。

これを第 2 図のごとく結線し、海水並びに CO_2 ガスを流しつつ電解を行った。

なおここに使用せるカチオン膜は当社製スルホン酸系の不均質膜で、後述の四室型電解槽に使用せる膜は同一カチオン膜と第四級アンモニウム基をもつ不均質膜である。

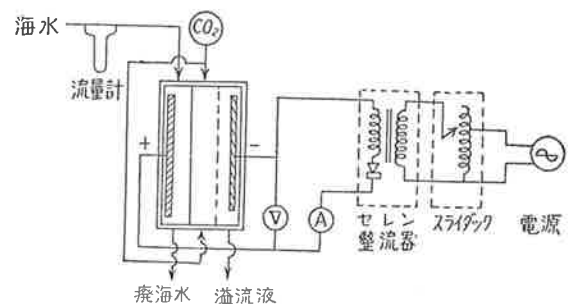


図 2 三室型電解槽結線図

(ハ) 実験操作

三室型電槽においては陽極室に、一定の流速で原料海水を流し、既知濃度の飽和重曹溶液を中央の重曹室ならびに陰極室に既知量だけ入れ、一定電流で電解を行った。この際重曹室ならびに陰極室の液量が増加す

るゆえ、それは陰極室上部より溢流せしめて実験終了後他の二室とともに各イオンを分析した。なお陽極に使用した廃海水は一定時間ごとにサンプルびんに定量づつ集めて分析に供し、他は陽極に発生した Cl_2 ガスとともに吸引廃棄した。さらに陰極に発生せる H_2 ガスおよび重曹室に吹き込んだ CO_2 ガスは各室上部の穴より大気中にすてた。この際重曹室に吹き込んだ CO_2 ガスの量は理論量よりはるかに大きく約 2 l/min の割合であったが、この量は液の気泡率、ひいては浴電圧に関係するのみで、電解の操作には無関係である。

(二) 分析法

HCO_3^- と CO_3^{--} ; 1 N HCl にて Phenol pht-halein と Methyl orange を指示薬として滴定。

Mg^{++} と Ca^{++} ; 0.01 mol/l の EDTA 試薬により、Eriochrom black T を指示薬として合濃度を測定。

Na^+ と K^+ ; イオンバランスから合濃度を計算。

FCl ; サンプルに既知濃度の沃度カリ液を一定量だけ加え遊離したヨードをチオ硫酸ソーダ液によって滴

定し、溶解 Cl_2 ガスの濃度をしった。

TCI ; 塩化物、臭化物としてのハロゲンイオンおよび溶解ハロゲンガスの合濃度を TCI とした。試料液をアルカリ性にして、 H_2O_2 液を加え加熱して溶解ガスを酸化し、後中和してから硝酸銀溶液により Mohr 法にしたがい滴定した。

CCl ; TCI と FCl の差を一応イオンとして存在していたハロゲンとみなした。

以上の分析結果と電解前後における液量、流速、時間などから、輸率、水の移動量を、また物質収支から海水利用率、陽極電流効率を計算した。その結果が次節の表である。

3. 三室型電槽による実験結果

海水をたとえ一部なりとも精製する限り、費用の点からもはや大量の使用が許されないので、海水の流速を種々変化させて、電解を行った。温度は室温、電流密度 2 A/cm^2 と 4 A/dm^2 の 2 種についての結果が表 2 および表 3 である。

表 2 電流密度 2 A/dm^2 における電解結果 海水温度 $18.5 \sim 20.5^\circ\text{C}$

海水流量 cc/min		44	30	20	10	4.5	1.5
原料海水 PH		9.24	—	9.25	9.27	9.28	9.20
廃海水	F Cl mol/l	0.0013	—	0.0018	0.0019	0.0025	0.0033
	C Cl eq/l	0.516	—	0.485	0.457	0.428	0.294
	PH	1.94	—	1.92	1.89	1.64	1.28
輸率	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0.709	0.713	0.664	0.579	0.481	0.348
	$\text{Mg}^{++} + \text{Ca}^{++}$	0.163	0.157	0.160	0.154	0.134	0.104
	他のイオン	0.128	0.130	0.176	0.267	0.319	0.548
	H_2O	7.8	7.2	7.7	7.5	7.1	6.6
海水利用率 %		6.7	9.9	14.8	24.2	50.4	95.5
Cl^- 利用率 %		3.3	—	9.7	16.0	23.8	51.7
陽極電流効率 %		55.0	—	55.2	45.5	30.5	22.1
所要海水量 m^3/ton		475	271	176	120	52.5	27.5
取得 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kg/ton		188	182	198	219	200	246

ここで海水利用率とは流通せしめた海水中の $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ の量のうち、実際取得したものの比である。 Cl^- 利用率も同じく流通海水中の量と陽極に発生したものの比である。陽極電流効率は、通電量より求めた電解量と実際に陽極で発生したハロゲンガス量の比である。これが相当に低い値を示すのは、海水中に存在

する SO_4^{--} や Cl^- 濃度が低いためであると考えられる。一応所要海水量と陽極電流効率をグラフに画いてみることににより、大量に海水を流した場合、すなわち次の四室法における陽極電流効率は概略 60~70% のものではないかと推察できる。なお Mg^{++} 利用率は海水利用率と同様なものであるが、それより常に低く表われ

表3 電流密度 4 A/dm² における電解結果 海水温度 19.0~21.0°C

海水流量 cc/min	50	40	30	20	10	5	3.3
原料海水 PH	8.85	8.82	8.81	9.00	8.86	8.86	8.84
廃海水	F Cl mol/l	0.0018	0.0028	0.0031	0.0034	0.0032	0.0029
	C Cl eq/l	0.488	0.475	0.467	0.435	0.374	0.275
	Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺ mol/l	0.0472	0.0460	0.0440	0.0397	0.0335	0.0221
	PH	1.87	1.71	1.66	1.60	1.52	1.45
輸率	Na ⁺ +K ⁺	0.714	0.689	0.644	0.595	0.524	0.410
	Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺	0.156	0.154	0.153	0.141	0.124	0.101
	他のイオン	0.130	0.156	0.203	0.264	0.352	0.489
	H ₂ O	7.8	7.9	8.0	7.7	6.9	6.0
海水利用率 %	11.8	14.0	17.5	24.4	42.7	79.6	99.0
Cl ⁻ 利用率 %	8.9	11.3	13.0	20.1	22.0	40.6	54.7
Mg ⁺⁺ 利用率 %	9.8	12.6	16.7	23.1	40.9	77.5	82.9
陽極電流効率 %	63.6	65.1	56.5	57.0	30.6	29.3	26.1
所要海水量 m ³ /ton	224	188	151	108	62	33	26
取得 MgCO ₃ ·3H ₂ O kg/ton	167	184	195	194	196	199	203

ているのは膜内の Mg⁺⁺ 移動度が 1 価アルカリイオンより僅かに小さいのではないかとすることを予想せしめる。

さらに三室法では表より明らかなごとく、Na⁺ + K⁺ の輸率、すなわち電流効率は海水流速が小さくなるにつれて低下する。その原因は陽極に生成した H⁺ が電流を分担するようになるからであり、これはハロゲンガスの発生に対する陽極電流効率が非常に悪い点からもいえることである。精製費を少なくするために海水利用率を上げる、言い換えれば流速を小さくすれば、PH の低下を来し、ひいては電流効率の低下もまぬかれない。すなわち電流効率と海水利用率を同時に上昇させることは、三室法では不可能である。

4. 四室型電槽における実験結果

これをさけるために、アニオン交換膜を使用して一室を増し、陽極を隔離した図3のごとき四室型電槽を作った。陰陽両イオン交換膜の間に従来通り原料海水を通して脱塩をうけしめ、陽極室の海水は精製の要なきため、生海水を大量に流して PH の低下を防いだ。こうして四室型電槽を使用して陽極室に大量の生海水を使用する限り、電流効率の低下はふせぎうるはずである。すなわち、陽極のハロゲン発生に対する電流効

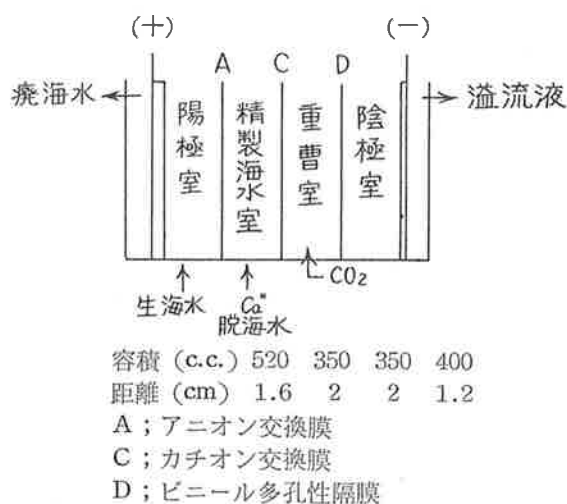


図3 四室型電槽構成図

率が何程であろうとも、生成せる H⁺ は海水とともに流れ去り、かつアニオン膜にても阻止されるゆえ、カチオン交換膜を通過して本プロセスの電流効率を低下せしめることはないであろう。実験の結果(表4)も明らかにそれを示している。

かくして電流効率を低下せしめることなく精製海水の利用効率を任意に高めることができるようになった。しかし濃度低下にともなう浴電圧の上昇を考え合わせて利用率50%位とするのが適当のようである。

表4 四室型電槽による実験結果
電流密度 2A/dm²

海水利用率 %		8.2	26.6	49.5	64.5
廃海水	Cl ⁻ 濃度 eq/l	0.51	0.334	0.236	0.178
	Mg ⁺⁺ 濃度 mol/l	0.0521	0.0388	0.0292	0.0197
	PH	8.1	8.0	8.4	7.8
輸	Na ⁺ +K ⁺	0.743	0.772	0.769	0.783
	Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺	0.177	0.179	0.156	0.157
率	anion	0.080	0.059	0.075	0.060
	H ₂ O	8.6	9.7	9.9	10.3
	mol比 Na ⁺ +K ⁺ /Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺	8.5	8.7	9.7	10.0
所要海水量 m ³ / on		316	97.3	52.3	41.0

5. 飽和重曹溶液中における MgCO₃ · 3H₂O の溶解度

前述の四室型槽によって、海水利用率に関係なく、電流効率ほぼ一定となった。しかし重曹液中に

CO₂ ガスを吹き込む方法は その気泡率に応じて浴抵抗を増加するゆえ中止するのが望ましい。またたとえ電槽内に吹き込むとしても重曹液を電槽内にとどめておく限り、増加せる Mg⁺⁺ によって重曹と同時に MgCO₃ · 3H₂O も沈殿してくる。そして場合によっては、このものが膜を閉鎖するおそれがある。されば液を循環して、電槽外で MgCO₃ · 3H₂O を分離したい。その時の条件を知るために飽和重曹液中における炭酸マグネシウムの溶解度を測定した。

測定方法は直径約 5 cm 高さ 50 cm のガラス円筒の底にビニールの多孔性膜をはり、炭酸ガスを微小気泡として噴出できる装置に飽和重曹液を入れ、次に Mg⁺⁺ 源として濃い Mg Cl₂ 溶液を入れて刻々に溶液中の Mg⁺⁺ の濃度を測定した。これによって MgCO₃ · 3H₂O の析出速度を知り、翌朝になって平衡に達したと見なしうる時間に CO₃⁻⁻ 濃度を測定して、溶解積を求めた。Mg (HCO₃)₂ の濃厚溶液が得られなかったため、Mg Cl₂ の溶液を使用した。溶解積の値は電解実験後得られた陰極液中 (MgCO₃ · 3H₂O の析出せるもの) について測定した値と大体一致していた。

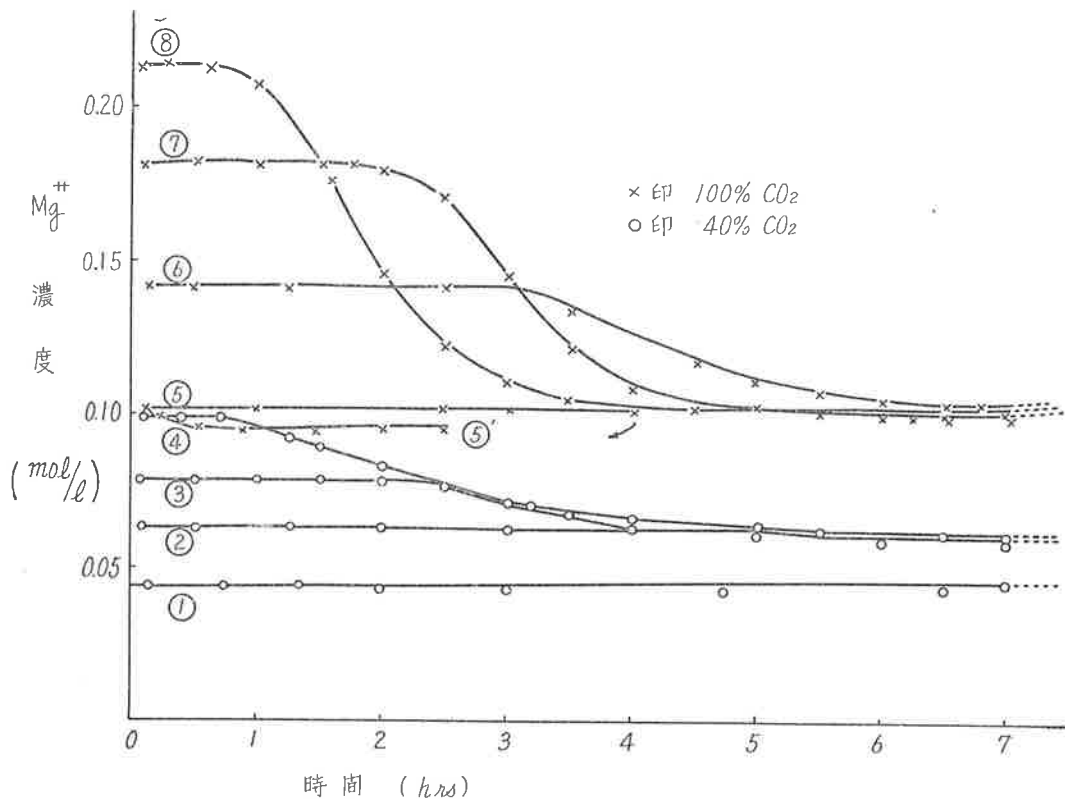


図4 飽和重曹中における MgCO₃ · 3H₂O の析出速度

この図より明らかに炭酸マグネシウムの析出にはある誘導期が存在するのがわかる。これはカチオン交換膜を通過せる Mg⁺⁺ は約 0.5 mol/l の高い濃度であ

るため、重曹中の CO₃⁻⁻ と反応して膜面に沈着する前に境膜を通り抜けて、液本体中へ移動する時間を与えてくれることになる。

なお溶解積の値は40% CO₂ ガスを使用した場合約 3~6×10⁻³ 程度であり100% CO₂ ガス(ポンプ)の場合は滴定による CO₃²⁻の分析は困難であったため Percell¹⁾等の提出した式によって計算より求めたものは8~10×10⁻⁴程度となった。この結果は水の中における値よりもはるかに大きいもので、本プロセスにとっては有利な結果である。

なお、図中⑤'の曲線は⑤の実験において結晶が容易に析出せぬため前回生成の沈殿を加えたものである。その時刻よりの測定をプロットしたものであるが、これより結晶核種の添加は著るしく誘導期を短縮する作用があることを予想せしめる。これは重曹液を循環せしめる際、炭酸マグネシウムの析出をふせぐ上から注意すべきことのひとつである。本実験において吹き込んだ CO₂ の分圧は一定であるから、CO₃²⁻ の濃度は常に一定とみなされる故平衡時においては Mg²⁺ の濃度もほぼ一定の値になる。

6. 考 察

以上小型の電解槽を使用して、海水より重曹をとる方法についての実験結果を述べたが、これについて二・三の考察を加えてみたい。

一般に重曹溶液はそれと接触する CO₂ ガスの分圧と、液の温度に応じて一定の比率で必ず CO₃²⁻ を共存している。もしこの中に Ca²⁺が入ると炭酸カルシウムの溶解積が小さいためその析出が起り、その性質上器壁に固着する。これが本プロセスで生海水の使用できない理由であったが、海水中の Ca²⁺を除くことによって、長時間電解が可能となった。しかし炭酸マグネシウムを結晶させて取得する際、残存 Ca²⁺中膜を通過せるものは必ず一緒に沈殿する故、その純度は海水の精製度何如によって定まることになる。

本実験は重曹室ならびに陰極室はバッチ式にて行い、電気滲透によって増加せる液は陰極室より溢流させる方式をとったが、CO₂ガス吹き込み用の塔を用いて電槽内吹き込みをやめる際には重曹液を循環して結晶の槽内析出を防がねばならない。この時の重曹液循環量は炭酸マグネシウムの溶解積から次の式によって定められる。

$$I \cdot \frac{1}{2} \cdot t_{Mg} / F (Vc + 0.018 \cdot I \cdot t_{H_2O} / F) \times (I / F + Vc \cdot C) / (Vc + 0.018 \cdot I \cdot t_{H_2O} / F) \leq S$$

ただし I ; 通電量 (amp·hr)

IF ; Faraday 常数 (26·8A·hr)

t_{Mg} t_{H₂O} ; 各物質のカチオン膜面における輪率

Vc ; 重曹液循環量 (l/hr)

C ; CO₂ ガス吹き込み塔 出口における CO₃²⁻ 濃度

一例として40%の CO₂ ガスを使用したときの条件 ; 電流 3A, C=0.15mol/l, t_{Mg}=0.16, t_{H₂O}=10, S=3×10⁻³とすれば、重曹液循環量 Vc は 0.807 l/hr (13.4 cc/min) となる。かかる条件で24時間の電解を行ってみたが、確かに電槽内で炭酸マグネシウムの析出することはなかった。

なおかくのごとくして電解槽を出た重曹液は放置することによって炭酸マグネシウムの針状結晶を析出するが、分析の結果によれば3分子の結晶水を持つ正塩であった。

次に三室法の実験から推察されるごとく陽極電流効率が非常に悪い。特に海水流速が小さくなる程 Cl⁻が稀薄になるから、効率の低下するのは当然のことであろう。ここで塩素というのは少量の臭素も含んだものであるが、残りの大部分は酸素であろう。海水中の SO₄²⁻ または OH⁻ whichever がいかなる機構で酸素を発生しようとも、必ずそれに当量の H⁺ が海水に残り、酸性を呈することになると考えられる。また陽極に発生した Cl₂ ガスは大部分海水に溶解したまま流出してしまい、捕集される量は僅かであり、たとえ捕集されたとしても、その純度は陽極電流効率の割合以下であろう。前述の海水組成表よりイオンの活量を求めて各ハロゲンの可逆電極電位を計算してみると、Cl₂; 1.39V, Br₂; 1.25V, I₂; 0.92V 程度であり、海水 PH2 と仮定すれば、1気圧の気体酸素に対する可逆電極電位は、1.11V程度である。このことから酸素の発生する現象は免れないと考えられる。四室型電槽にて重曹を製造する場合、この陽極発生塩素を採取してコスト低下をはかることはでき難いが、硫酸酸性にして塩素を吸収せる海水は臭素の発生に好適条件をそなえている。

三室型電槽により陽極の状態について大凡その見当が得られたが、これと四室型電槽の結果を比較することによって次のことを見出される。すなわち三室法では海水流速が小さくなって脱塩されても H⁺ によってなお浴抵抗が小さくなっているが、四室法は脱塩の程度が大きくなればそれにつれて浴抵抗も増す。また三室法の水素イオンの輪率がますますつれて、水の移動量が減る。これは他の実験例にも示されている⁽²⁾。四室法で海水脱塩の程度が高まるにつれてカチオンの輪率はほとんど変わらないのに、水の輪率がますますのは、浸透による水の移動量も加わっているものと考えられる。mol 比が海水中の値約 8.5 より一般に大きいのは、膜

中における1価イオンの易動度が2価イオンより大きいことが暗示せられる。

さらに1価カチオンの輸率を合せて測定したが、他の文献⁽³⁾から推察するに、四室法の場合 Na^+ ; 0.74, K^+ ; 0.02 程度であろうと考えられる。水の輸率を考慮すれば定常状態で濃縮液が得られる場合、炭酸マグネシウム、重曹を結晶として分離した母液は、0.12N程の重碳酸カリウムを含む飽和重曹液となる筈である。これは重要なカリウム源である。

7. むすび

海水のごとく稀薄な混合溶液を処理する場合、濃厚な単一溶液を処理する場合と異って、成分の総合的な利用、単純な分離法を目的とせねば工業としての発展は望み難い。その見地から本プロセスを考え、四室法において、陽極に生成した H^+ の移動を防ぐことにより、カチオンの輸率92~94%を得るようになった。これはこの濃度において得られる最高に近い値であり、電流効率をさらに上昇させることは困難であろう。本プロセスは多膜式泳動濃縮法とは異って、水の移動が

少ないため、一回の濃縮率が高くなるが、その値はイオンによって異なるけれども約9~12倍程度である。なお消費電力を少なくするためにとるべき手段のうち残されたものは、電極間距離を小さくすること、特に脱塩をうける海水室の厚さを小さくすることであって、一般の電解槽において用いられるような濃厚液の使用、温度の上昇という手段は用いられない。そのため増加せるエネルギー費が輸入原塩に対し、どの程度のものになるかで工業としての成否が定まるであろう。

最後に分析法ならびに海水化学に関して種々の指導を頂いた前田碧氏に厚く感謝致します。

8. 参考文献

- (1) Harte. C. R. Baker E. M. Purcell H. H.; I. E. C. 25, 528 (1933)
- (2) Yoshio Oda and Tadashi Yawataya B. C. S. J. 29, 678 (1956)
- (3) Yoshio Oda and Tadashi Yawataya *ibid* 30, 213 (1957)