

陽イオン交換樹脂を利用する 海水より亜硫酸ソーダの製法

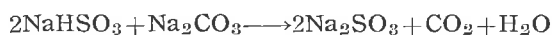
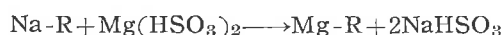
小坂 勇次郎
片山 寿次

Sodium Sulphite Production from Sea Water by using Cation Exchange Resin.

Yujiro Kosaka
Hisaji Katayama

The process of preparation of concentrated sodium bisulphite solution by using strongly acidic cation exchange resin was proposed.

In this process, the following reactions were utilized :



(where the R is resin matrix)

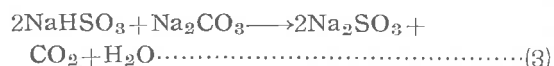
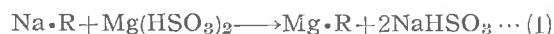
In the exchange reaction, experimental results showed this process to be satisfactory, and purified sea water to be suitable for use as reregenerant.

In these experiments, Amberlite IR-120 was used.

1 ま え が き

従来亜硫酸ソーダは炭酸ソーダを原料とし亜硫酸ガスを反応させて製造しているが、この報告は海水を原料とし強酸性陽イオン樹脂を利用して重亜硫酸ソーダ溶液を生成させ、炭酸ソーダで中和することによって亜硫酸ソーダを海水より有利に製造する重亜硫酸マグ法に関するものである。

重亜硫酸マグ法は (1)式に示すように Na イオンを陽イオン交換樹脂に吸着させた Na・R を重亜硫酸マグ溶液で処理して、樹脂に吸着されている Na イオンを溶液中の Mg イオンと交換させ、重亜硫酸ソーダ溶液を得る方法である。(2)式は反応後の Mg・R を精製海水により Na・R に再生する工程を示し、(3)は炭酸ソーダによる中和反応である。



(式中Rは陽イオン交換基を示す)

一般に陽イオン交換樹脂による $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ 交換は多く利用されている。たとえば赤堀¹⁾は重炭酸マグネシウム法として、海水よりソーダ炭酸塩の製造につ

いて報告し、またこれに類する二、三の特許もあるが、この重炭酸マグ法の難点は重炭酸マグ溶液の調製がやや困難であり、かつその溶解度が小さく生成する重ソウ溶液の濃度が低く、したがって取得も少ない結果となっている。重亜硫酸マグ法は重亜硫酸マグ溶液の調製が甚だ容易で、その溶解度も大きく高濃度で溶液から亜硫酸ソーダの取得も良い特徴をもつ方法で、これらに関する高濃度の重亜硫酸マグ溶液の調製 (1)式反応における $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ イオンの交換容量を静置法により予備実験を行い、次いでカラム法により各レサイクル溶液の $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ 交換率、製出亜硫酸ソーダの純度と収率および再生に生海水を代用した場合の再生効果におよぼす影響などについて検討を行った。

2 実験方法と実験結果

(1) 静置法による Na・R 型の $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液中における $\text{Na} \leftrightarrow \text{Mg}$ 交換量

1) 供試樹脂、市販の強酸性樹脂 Amberlite 120 (イオン交換容 4.2meq/g) を 0.5N—NaCl をもって完全に Na・R 型とした後、十分水洗したもので含水率は約46.5%のものを用いた。

2) 濃厚 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液の調製、海水とアルカリ液により生成する水酸化マグネシウム、あるいは

水酸化マグネシウムを炭酸化して得る炭酸マグネシウムを用いる。実験には試薬の塩基性炭酸マグネシウム $[(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ を用いた。この塩基性炭酸マグネシウムの 100g を蒸留水 700cc 中に懸濁し、亜硫酸ガスポンプよりガスを吹込めば容易に調製でき、その濃度は $251\text{gMg}(\text{HSO}_3)_2/\text{l}$ (比重 1.177) である。

3) 静置法による $\text{Na} \leftrightarrow \text{Mg}$ 交換量の予備実験
 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液の 50cc をとり $\text{Na} \cdot \text{R}$ の各量を加え、時々かきまぜる静置法によって 20 分後に溶液中の残存 Mg 量を $\frac{N}{50}$ E.D.T.A. にて定量し、樹脂 1g 当りの交換量をえた。その結果は表 1 の通りである。

表 1

実験 No.	Na·R (wet) 採取量 (g)	Mg (HSO ₃) ₂ 採取量 (cc)	反応時間 (min)	反応温度 (°C)	残存 Mg 量 (g/l)	交換 Mg 総量 (g)	Na·R 当り交換量 (g)
1	0	50.0	20	20.0	31.75	—	—
2	2.0	50.0	20	20.0	30.95	0.040	0.020
3	5.0	50.0	20	20.0	29.25	0.125	0.025
4	10.0	50.0	20	20.0	27.65	0.200	0.020
5	10.0	50.0	40	20.0	27.55	0.210	0.021

以上の実験結果から

1) 反応(1)式による NaHSO_3 の生成は可能である

ることを確認した。

2) Mg 交換量は $20\text{mg/g Na} \cdot \text{R}(\text{wet}) (1.64\text{meq/g} \cdot \text{R})$

3) この場合の $\text{Mg} \cdot \text{R}$ を 0.5N-NaCl で再生したときの Mg 溶離量は $13\text{mg/g} \cdot \text{Mg} \cdot \text{R}$ で Mg 交換量の 65% に過ぎなかった。

(2) カラム法による $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ 交換率と処理液中の Mg 濃度の変化

径 2.5cm, 長さ 19.0cm ガラスカラム中に $\text{Na} \cdot \text{R}$ の 100cc (83.5g) を充てんし、 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液の 250cc を採取し、空間速度 2.7 で流下する。流出液は 50cc ごとのフラクシオンをとり $\frac{N}{50}$ E.D.T.A. で未反応の Mg 定量し、間接に Na 交換率を各サイクルについて算出した。(1) 式の反応処理を終えたカラムは樹脂容積の 10 倍量の 0.5N-NaCl で (2) 式の再生処理を行い、次に樹脂容積の 5 倍量の蒸留水で洗う。第 1 回流出液を第 2 回の流入液として逐次レサイクルし、初回と同様な実験条件により (1) 式および (2) 式の処理を行い、各回における流出液について Mg 濃度と Na 交換率を算出した結果、レサイクル 8 回にして有利な $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ 交換率と濃厚溶液となった。これら初回～8 回の各レサイクルにおける流出液を 50cc フラクシオンに採集し残存 Mg 量と流出量の関係は図 1 のようである。また各サイクルにおける全流出液中の残存 Mg 濃度 $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}$ 交換率および液組成を示せば表 2 および図 2 の通りである。

表 2

項目	サイクル数									
	供試原液	初回	2回	3回	4回	5回	6回	7回	8回	
処理流出全液量 (cc)	250	250	239	229	219	208	202	196	187	
流出液中の Mg 濃度 (g/l)	32.72	27.40	19.55	13.05	8.12	5.88	3.28	1.84	1.32	
原液に対する Na 交換率 (%)	—	16.25	40.20	60.20	75.30	82.10	90.00	94.30	95.90	
流出液中の $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (g/l)	251.0	210.5	150.0	100.1	62.4	45.2	25.2	14.1	10.1	
// NaHSO_3 (//)	—	22.6	56.4	84.1	105.1	114.8	125.9	132.1	134.3	
// H_2SO_3 (//)	220.3	191.3	164.5	158.4	151.0	146.7	142.1	135.3	131.2	
流出液の pH	2.61	2.81	3.00	3.33	3.59	3.62	3.65	3.72	3.77	

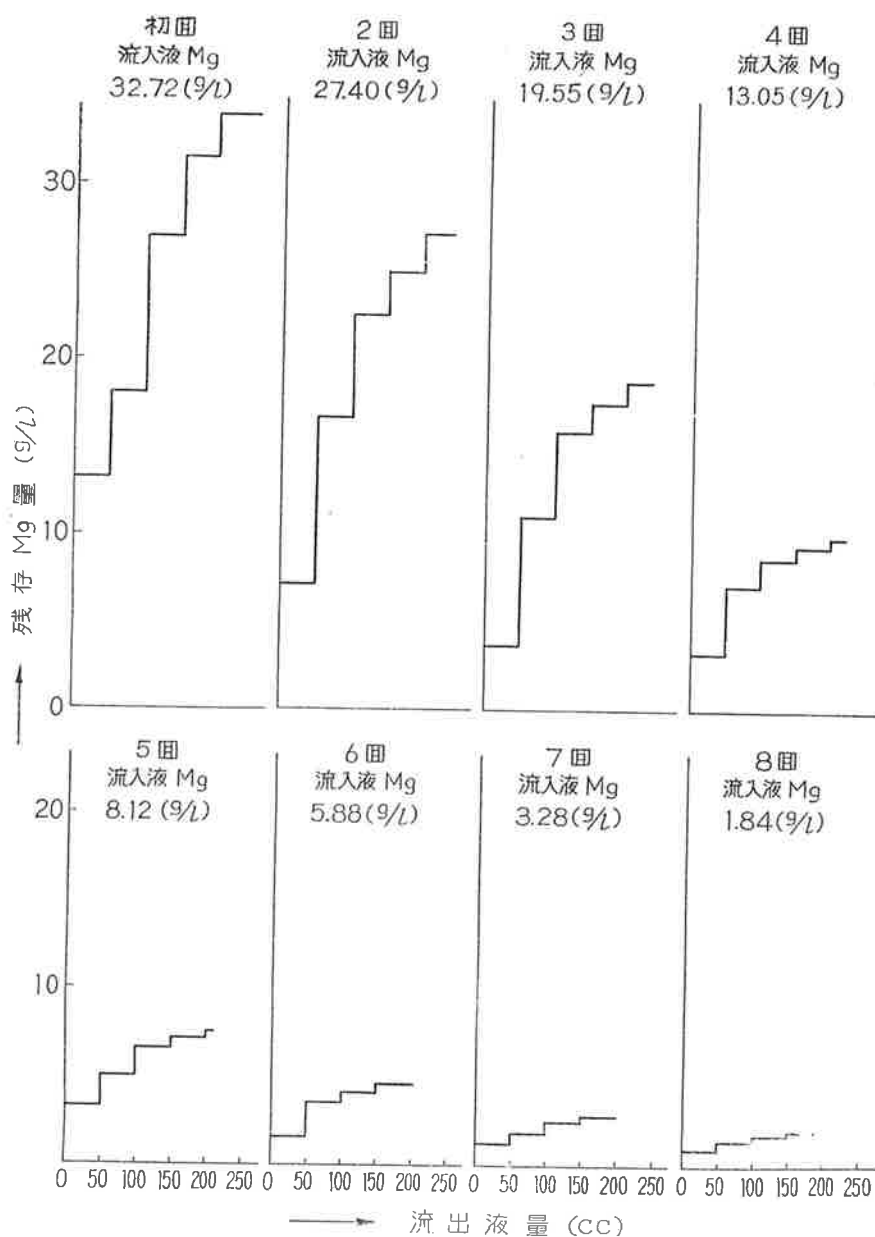


図 1 流出液量と残存 Mg 量

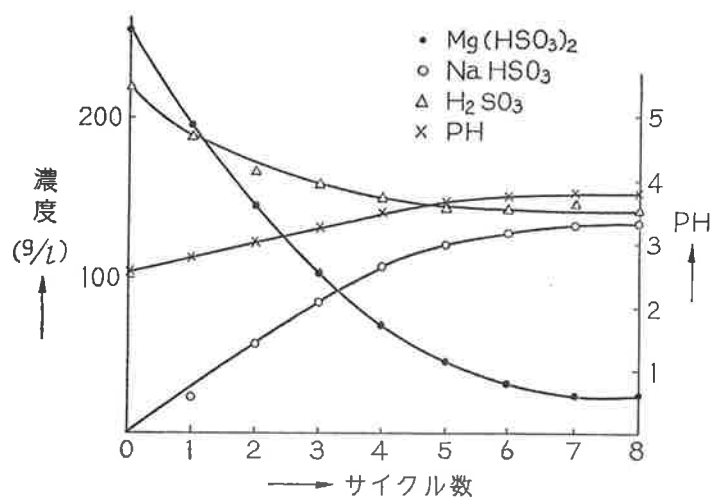


図 2 各サイクルにおける液濃度と pH 値

以上の実験結果から

1) 高濃度の亜硫酸マグ液の $Mg \leftrightarrow Na$ 交換率約95%にて生成亜硫酸ソーダの濃度 136 g/l 溶液を得た。

2) 本実験条件でレサイクル8回にして所期の濃度となった。

(3) 亜硫酸ソーダの製出

生成亜硫酸ソーダ液150ccを採取して炭酸ソーダを加え中和し30°Cで7水和物を析出させ80°Cで無水物22gを取得した。この収率は純 Na_2SO_3 理論生成量の75%にして製品純度分析の結果は表3の通りであった。

表 3 (%)

Na_2SO_3	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$MgSO_3$	NaCl	備考
88.40	5.93	4.35	0.30	tr	本法品
95.0以上	3.0以下	1.0以下	—	0.2以下	J.I.S. 1号品
90.0 "	—	—	—	0.5 "	2号品

亜硫酸ソーダの収率および純度がやや低い収率・品質をを向上せしめることは比較的容易と考える。

(6) $Mg \cdot R \rightarrow Na \cdot R$ 再生実験

再生実験には 0.5-NaCl 1 l を用いカラムに流下し $Mg \cdot R \rightarrow Na \cdot R$ の再生を行った。前記各レサイクル後の再生についてデーターの一例としてレサイクル7回後の反応 $Mg \cdot R$ の再生により溶離する Mg 量を示せば表4のようである。

このレサイクル7回に用いた処理流入液より $Mg \cdot R$

表 4

再生液流出量 (cc)	溶離 Mg 濃度 (g/l)	溶離 Mg 量 (mg)	離脱 H_2SO_3 濃度 (g/l)	離脱 H_2SO_3 量 (g)	pH
→ 100	0.653	65.3	16.41	1.641	4.32
→ 200	0.294	29.4	0.369	0.037	3.48
→ 300	0.266	26.6	0.000	0.000	3.41
→ 400	0.246	24.6	//	//	3.38
→ 500	0.238	23.8	//	//	3.39
→ 750	0.202	50.5	//	//	3.38
→ 1000	0.125	31.2	//	//	3.37
計		251.4		1.678	

として収着された Mg 総量は 310mg であり、この場合の溶離率は 83.5% となる。さらに多量の再生液の使用により溶離率の増大も考えられるが実験には 1 l を限度として再生した。この際亜硫酸の離脱は速に行われた。

以上の実験結果から

1) $Mg \cdot R \rightarrow Na \cdot R$ の再生において Mg の溶離には使用樹脂容積の約10倍の 0.5N-NaCl を使用することが適当と思う。

2) $Mg \cdot R$ から亜硫酸の離脱は甚だ速かである。

(5) 再生に生海水を代用した実験

再生には 0.5N-NaCl を使用して実験を行ったが、精製海水の代用として生海水でカラム法によって行った実験結果を示せば表5の通りである。

表 5

項目	サイクル数				
	供試原液	初 回	2 回	3 回	4 回
処理流出全液量 (cc)	250	248	237	225	217
流出中の Mg 濃度 (g/l)	32.72	26.61	20.68	17.42	14.01
原液に対する Na 交換率 (%)	—	18.7	36.8	46.8	57.6
流出液中の Ca 濃度 (g/l)	None	None	0.548	0.884	1.245
// H_2SO_3 // (g/l)	220.3	196.0	183.5	182.5	153.1
流出液の pH	2.61	2.92	3.17	3.43	3.56

レサイクル3回の処理流出液中には若干の白色微結晶物が少量認められ、4回を終えた処理液中には Ca を主成分とした多量の析出物をみた。このため実験にも支障をきたし実施面も考慮しても到底満足なる結果は

期すことができないので実験を中止した。またこの場合の再生についても一応の実験は行ったが、効果も低減し Mg の溶離量も少く生海水の代用を不可とする結果となった。

以上のように生海水を精製海水に代用した結果として、

- 1) $\text{Mg} \rightarrow \text{Na}$ 交換率が精製海水の場合に比し低下し、かつレサイクル3回にして Ca を主成分とする析出物ができ、これがカラム樹脂層の空隙を閉鎖し、所定の流速を得ることが出来ず実験に支障をきたした原因となった。
- 2) $\text{Mg} \cdot \text{R}$ の再生効果も低減し、 Mg の溶離も悪く、したがって樹脂に未再生の Mg と Ca が蓄積されたものと思う。

3 むすび

本報は陽イオン交換樹脂を利用する海水より亜硫酸ソーダの製法として、重亜硫酸マグ法の実験を行った

もので、主反応の Na 交換率と処理液の濃度変化、 $\text{Mg} \cdot \text{R} \rightarrow \text{Na} \cdot \text{R}$ の再生、製品の純度と収率、および再生に生海水を代用することなどについて実験し結果をまとめたものである。その要点を総括すると次の通りである。

- (1) (1)式の反応は有利に $\text{Na} \leftrightarrow \text{Mg}$ イオン交換を行い重亜硫酸マグの濃厚溶液を生成し得る。
- (2) $\text{Mg} \cdot \text{R}$ の再生は精製海水の使用によるべきであり生海水の代用は不可である。
- (3) 製品の純度および収率は向上し得る。

文 献

- 1) 赤堀：旭硝子研究報告，11(1952)，148～56。