

イオン交換膜による稀薄カセイソーダ 溶液の炭酸化濃縮

小 坂 勇 次 郎
江 村 徳 昭
脇 山 聡

Carbonating-Concentration of Dilute Sodium Hydroxide Solution by using of Ion Exchange Membrane.

Yūjirō Kosaka
Noriaki Emura
Satoshi Wakiyama

From electrodiolytic carbonating-concentration of dilute NaOH solution, sodium carbonate production using multi-membrane cell was studied.

Transference number of carbonate ion in cation exchange membrane was so extremely small, that the current efficiency was higher than that in simple concentration of NaOH.

And although small quantity of chloride ion was contained in sodium hydroxide solution, hydroxide ion was selectively concentrated, because the mobility of hydroxide ion in anion exchange membrane was higher than that of chloride ion.

Migration of water in membrane and current efficiency on various condition were considered.

From experimental result and consideration, it was shown that this process would be commercially usable.

1. まえがき

石灰水等でOH型にした強塩基性陰イオン交換樹脂に海水を通すと、通常、海水中の Na^+ 濃度に匹敵する程度濃度のカセイソーダ溶液またはカセイソーダ・食塩混合溶液が得られる。この溶液の濃縮工程の効率化を計るため、イオン交換膜を利用した多膜式濃縮炭酸化による稀薄カセイソーダ溶液より固形重炭酸ソーダの製法を提起し、特にこのうち電解部分について検討した。本法はカセイソーダ溶液と重炭酸ソーダ溶液を用いて、電気泳動的に $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応を行なわせると同時に濃縮するもので、 OH^- の移動速度の大なることを利用し効率化を試みたものである。本報では種々の溶液濃度や電流密度に対する電流効率ならびに食塩、水の増加量等の値を知り、更に所要電解電力の試算をも行い本法による濃縮法が比較的有利であることを知ったので報告する。

2. 実験法

図1は多膜式濃縮炭酸化電解槽中よりモデル的に1単位を取り出したものである。これによって本法を簡単に説明する。

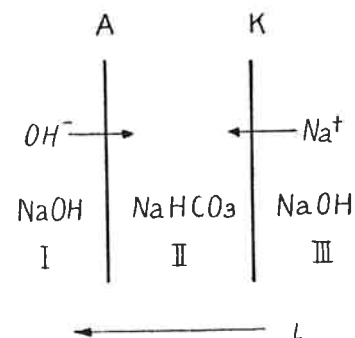


図1 濃縮炭酸化電解槽のモデル

陽イオン交換膜Kおよび陰イオン交換膜Aによって電解槽を分割し、カセイソーダ溶液室IおよびIII、重炭酸ソーダ溶液室IIを形成せしめる。各室に所定の溶液を入れ、図示の方向に電流を流すとき、I室の OH^- は陰イオン交換膜を通してII室に入り、また同

時にIII室の Na^+ は陽イオン交換膜を通してII室に移入し、II室の重炭酸ソーダ溶液は次第に炭酸ソーダ溶液に変換して行く。すなわち、 $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起り、I、III室のカセイソーダ溶液は稀釈され、またII室の重炭酸ソーダ溶液は濃厚な炭酸ソーダ溶液に変換されて取出される。得られた炭酸ソーダ溶液に炭酸ガスを吹込むことにより、直接固形重炭酸ソーダを得ることができ、また母液は再びII室に循環される。

本法においては、(1) 陰イオン交換膜を通してII室

に移入したる移動速度大なる OH^- は直ちに移動速度小なる CO_3^{2-} に変換するため、陽イオン交換膜を通して損失する陰イオンの量は著しく小となり、かつ陰イオン交換膜を通して損失する Na^+ の移動速度が OH^- のそれより小なるため本膜の選択透過性は大きく、総じて電流効率を著しく上昇せしめ得る、(2) カセイソーダ溶液の電導性はかなり大なるため、所要電圧は比較的小さいという利点がある。

〔I〕 微分的濃縮実験*

(1) 装置 微分的濃縮実験に用いた電解そのの概略

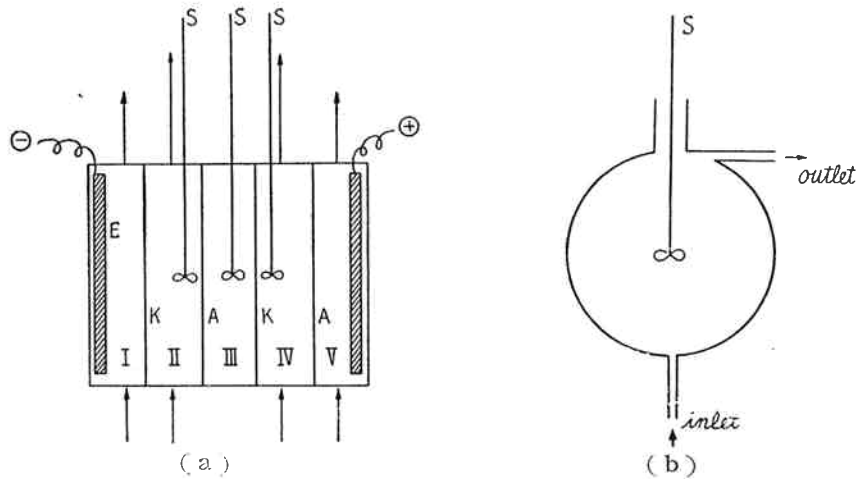


図 2 微分的濃縮実験装置

K : 陽イオン交換膜 A : 陰イオン交換膜
E : 電極 (ニッケル板) S : カキマゼ機

を図2に示した。

このソウは硬質塩化ビニールで作った円筒型のもので、陰陽両イオン交換膜により隔てられた5室から成る。ここで、II、IV室は稀釈室、III室は濃縮室である。

イオン交換膜は Rohm & Hass 社製の Amberplex C-1 および Amberplex A-1 を用い。また電解用電極にはニッケル板を用いた。各膜間距離および有効膜面積はいずれも2.4cmおよび46.5cm²である。また電極室を除いたII、IIIおよびIV室にはカキマゼ機を取付けた。I、II、IV及びV室に流下する溶液は高所に設けられた貯ソウより流量計を通して、(b)に示したように、電ソウ底部より入り上部より流出して受器に流れ込むようにした。

(2) 実験操作 まず各イオン交換膜の conditioning を行った後、II、IV室には後述のような濃度のカセイソーダ溶液またはカセイソーダ・食塩混合溶液を所定の流速で流下し、I、V室にはII、IV室とほぼ同濃度のカセイソーダ溶液を大量に流下する。またIII室には既知濃度の重炭酸ソーダ溶液を一定量入れる。し

かして激しくかきまぜながら所定の電流密度で約3000クーロン通電する。通電後、素早くIII室の溶液を抜き出し容積を測ると共に中和法により HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 濃度、また Mohr 法により Cl^- 濃度を求めた。通電量は銅電量計より求めた。

この際用いた各室の溶液濃度を表1に示した。系列

表1 各実験における溶液条件

系列	II, IV室 入口全濃度 N	II, IV室 入口カセイ ソーダ 当量分率	II, IV室 出口全濃度 N	III室 全アルカ リ初濃度 N	電流密度 Amp. dm ²
A	0.25	1.0	0.21	1.0	0.5~4.0
B	0.08~ 0.41	1.0	0.06~ 0.37	1.0	2.0
C	0.14	1.0	0.10	1.0~1.7	2.0
D	0.12	0.815	0.08	1.0	1.0~5.0
E	0.25	0.816	0.21	1.0	1.0~5.0
F	0.55	0.816	0.51	1.0	1.0~5.0

* 本実験は各室の溶液濃度、組成の変化を少量にとどめて行ったものである。

A, BおよびCはII, IV室にカセイソーダ溶液を用いたもので、系列Aは各室溶液濃度を一定に保ち電流密度を変化させたもの、系列Bは電流密度ならびにIII室溶液濃度を一定に保ちII, IV室溶液濃度を変えた実験、系列Cは電流密度およびII, IV室溶液濃度を一定に保ち、III室の重炭酸ソーダ溶液に炭酸ソーダを加

え、その全濃度が電流効率等に及ぼす影響について検討したものである。系列D, EおよびFはII, IV室にカセイソーダ・食塩混合溶液を用いたもので、濃度ならびに電流密度を変化させて行った実験である。

〔2〕 定常的濃縮実験

(1) 装置 図3に示した装置を用いて、濃縮炭酸化

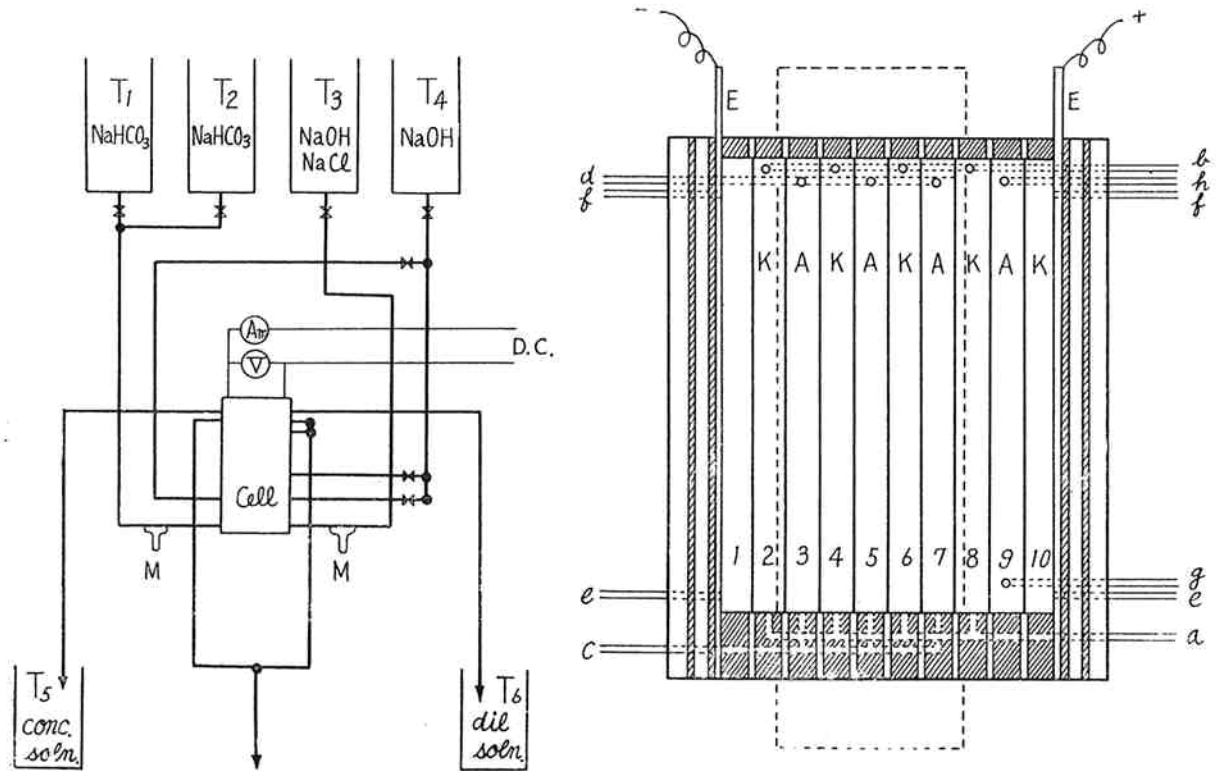


図 3 定常的濃縮実験装置

- | | | |
|-------------|-------------|------------|
| A : 陰イオン交換膜 | K : 陽イオン交換膜 | E : 電極 |
| a : 稀積液入口 | b : 稀積液出口 | c : 濃縮液入口 |
| d : 濃縮液出口 | e : 電極室液入口 | f : 電極室液出口 |
| Am : 電流計 | V : 電圧計 | M : 流量計 |

を定常状態で連続的に行った。用いたイオン交換膜はそれぞれ Amberlite XE-59 および Amberlite XE-119 に成膜剤を加えて製膜した後、若干の処理を行って作った不均一膜である。各膜間距離は 6 mm, 有効膜面積は 2 dm² で 3 単位 (破線で囲んだ部分) よりなる電ソウである。

(2) 実験操作 稀積室にはカセイソーダ・食塩混合溶液、濃縮室には重炭酸ソーダ溶液をそれぞれ所定の流速で流下し、所定の電流密度で電解しながら、入口および出口の流速と濃度の測定を行った。また 3 単位当りの液間電位差を電ソウ内に挿入した塩橋に接続した甘汞電極を用い、真空管電位差計により測定した。

以上実験はすべて室温 (16~21°C) で行った。

3. 実験結果ならびに考案

まず微分的濃縮実験結果について述べる。これは電流効率および輸率等を求めて、それらと外液濃度、電流密度との関係について検討し、更に水の増加量等についての知見を得ることを目的として行ったものである。次いで定常的濃縮実験結果を簡単に説明する。

〔1〕 電流効率ならびに輸率

表 2 に一例として、系列 A および D の実験結果を示した。ここに示した全アルカリの増加量と通電量より電流効率が算出される。

まず系列 A の電流効率を図 4 に示す。電流効率は電流密度の上昇と共に増加するが、1 Amp./dm² 以上においてはその変化は小さい。これは主に拡散の影響であり、普通の多膜式電解濃縮における一般的な傾向と一致している。次に系列 B の電流効率を図 5 に示

表 2 系列 A および D の実験結果

系 列	実験 番号 No.	電 流 密 度 Amp./dm ²	電解 時間 min.	電気 量 coul.	II, IV室溶液濃度 N				III室溶液濃度 N				容積 増加 量 c.c.	全アル カリ増 加量 ×10 ² mol.	食 塩 増加 量 ×10 ² mol.
					入 口		出 口		電 解 前		電 解 後				
					NaOH	NaCl	NaOH	NaCl	全アル カリ	NaCl	全アル カリ	NaCl			
A	1	2.99	35.8	2989	0.254	—	0.210	—	0.999	—	1.206	—	6.3	3.04	—
	2	4.01	26.8	3001	0.254	—	0.211	—	0.999	—	1.190	—	6.3	3.04	—
	4	1.00	107.5	2998	0.254	—	0.214	—	1.000	—	1.177	—	7.65	3.01	—
	5	0.50	214.9	2992	0.252	—	0.212	—	1.064	—	1.218	—	8.5	2.88	—
	6	2.00	53.8	3007	0.252	—	0.207	—	1.001	—	1.187	—	6.9	3.04	—
	D	26	1.00	115.0	3191	0.100	0.023	0.068	0.016	1.085	0.001	1.218	0.043	9.5	2.62
30		2.00	53.8	2999	0.100	0.023	0.063	0.017	1.026	0.001	1.178	0.034	8.5	2.68	0.39
27		3.01	35.8	3015	0.100	0.023	0.062	0.017	1.026	0.001	1.185	0.031	8.0	2.69	0.36
29		4.01	26.8	2999	0.100	0.023	0.062	0.017	1.026	0.001	1.188	0.030	7.8	2.70	0.34
28		5.00	21.5	3004	0.100	0.023	0.062	0.017	1.025	0.001	1.187	0.030	7.9	2.72	0.34

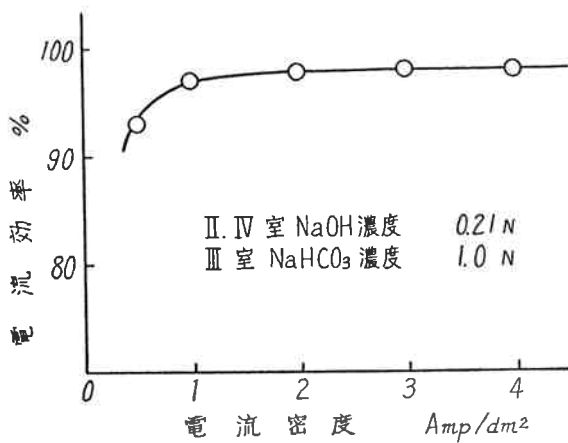


図 4 電流密度と電流効率の関係 (系列 A)

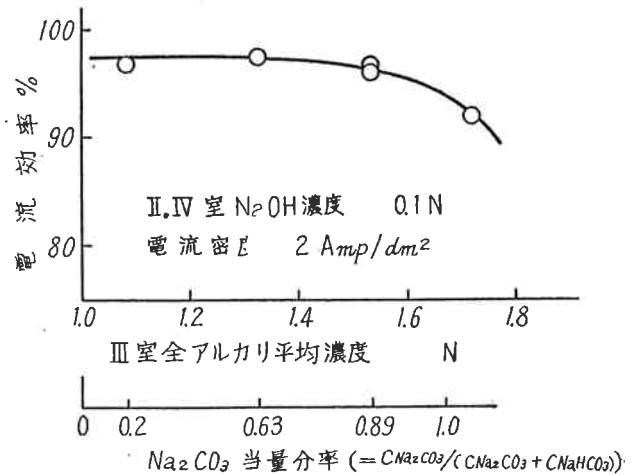


図 6 III室全アルカリ濃度と電流効率の関係 (系列 C)

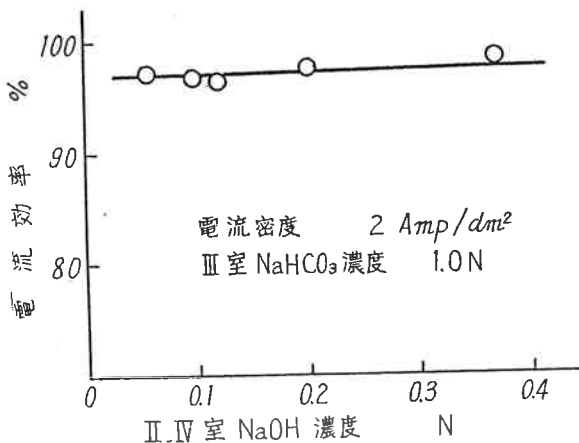


図 5 カセイソーダ溶液濃度と電流効率の関係 (系列 B)

す。これより電流効率は、II, IV室のカセイソーダ溶液濃度によってはほとんど影響を受けない。図 6 に系列 C の電流効率を示した。III室の全アルカリ濃度の上昇と共に、拡散の影響により電流効率は若干低下する。特に炭酸ソーダの当量分率 ($C_{Na_2CO_3}/(C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3})$) が 1 になると、すなわち III室内の重炭酸ソーダが全部炭酸ソーダになると OH^- 濃度の上昇を来し、 OH^- の移動速度が大きいことに起因する陽イオン交換膜を通しての電気泳動的な損失が大きくなるため、電流効率は急に低下する。

次に、系列 D, E および F, すなわちカセイソーダ

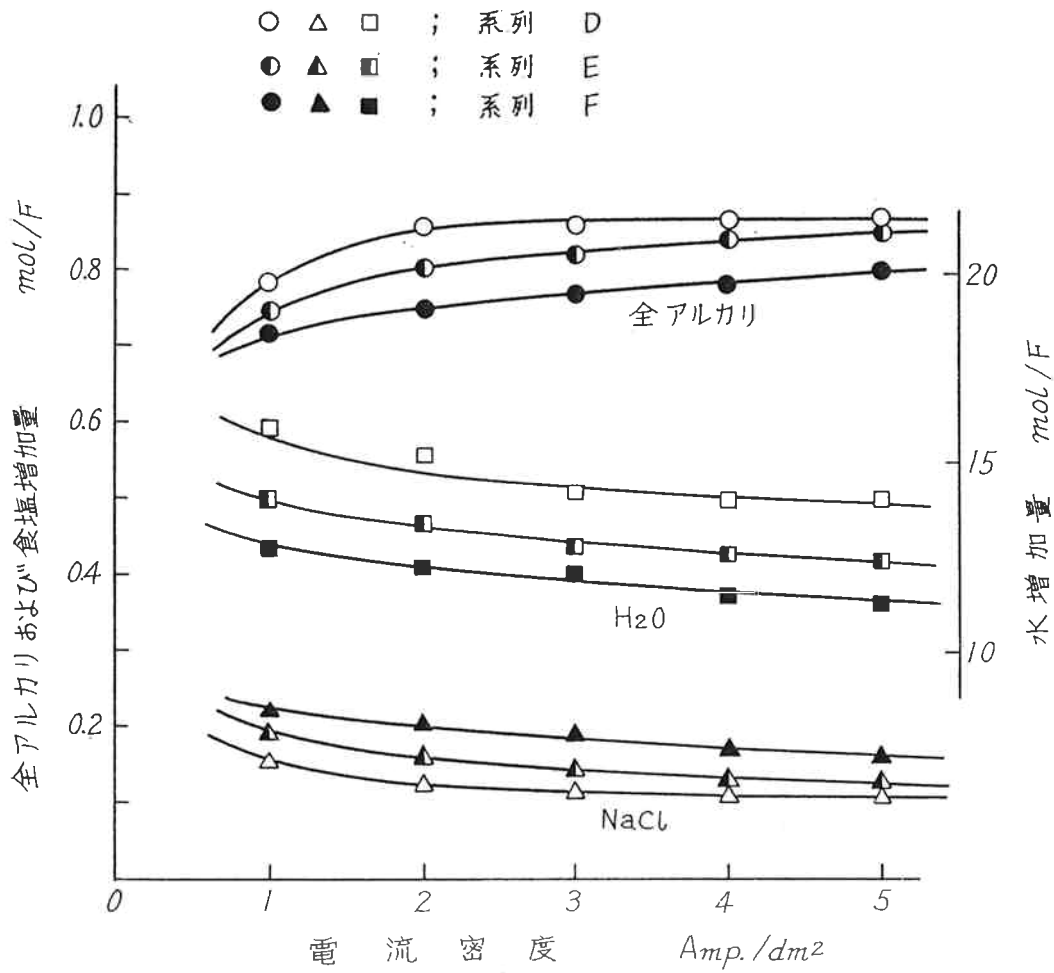


図 7 III室の各成分増加量 (系列 D, E および F)

・食塩混合溶液を用いた場合の 1 Faraday 当りの全アルカリ, 食塩および水の増加量を図 7 に示した。全アルカリの増加に対する電流効率¹⁾は食塩混入のため低下するが, 系列 A の場合と同様に電流密度の上昇と共に大きくなる。また II, IV 室溶液全濃度の低下と共に食塩の混入は小さくなり, 逆に電流効率は上昇する。この点を明らかにするために, 図 8 に III 室の全アルカリと食塩の増加比を II, IV 室のカセイソーダと食塩の混合比で除した分離率 $((\Delta M_{alk}/\Delta M_{NaCl})/(C_{NaOH}/C_{NaCl}))$ を電流密度に対して示した。本図より電流密度が大きいく程, また II, IV 室溶液全濃度が小さい程分離率が大きくなる。すなわちアルカリを選択的に濃縮し食塩の混入を小さくする。なお, この分離率は別の実験により確かめた所, II, IV 室および III 室の溶液組成によっては殆ど影響されないようである。さて, 一般に III 室における各イオンの増加速度 $\Delta \dot{M}_i$ は次式で示される²⁾。

$$\Delta \dot{M}_i = \alpha_i I/F + (\Delta \dot{M}_i)_{I=0} \quad (1)$$

ここで $\alpha_i = t_i^K - t_i^A$

I : 電流密度, $(\Delta \dot{M}_i)_{I=0}$: i イオンの拡散速度,

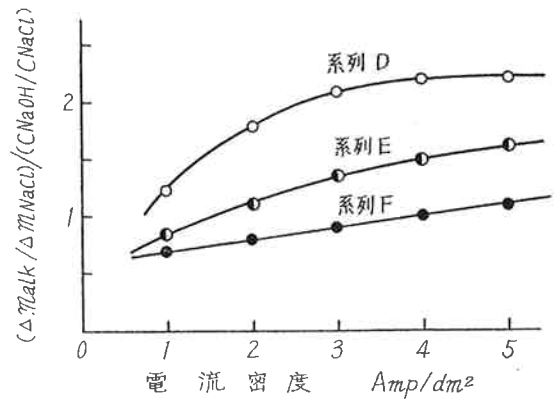


図 8 電流密度と分離率の関係

t_i^K, t_i^A ; それぞれ陽イオン交換膜内および陰イオン交換膜内における i イオンの輸率
F ; Faraday constant

すなわち, 電気泳動による項と拡散による項の和で示される。図 9 に系列 D における実測値を示した。いずれの場合も $\Delta \dot{M}_{Na}$ はこの図のように電流密度に対して直線関係にある。一方 $\Delta \dot{M}_{Cl}$ はこの場合はほぼ直線関係にあるが, 場合によっては(系列 F)多少直線性

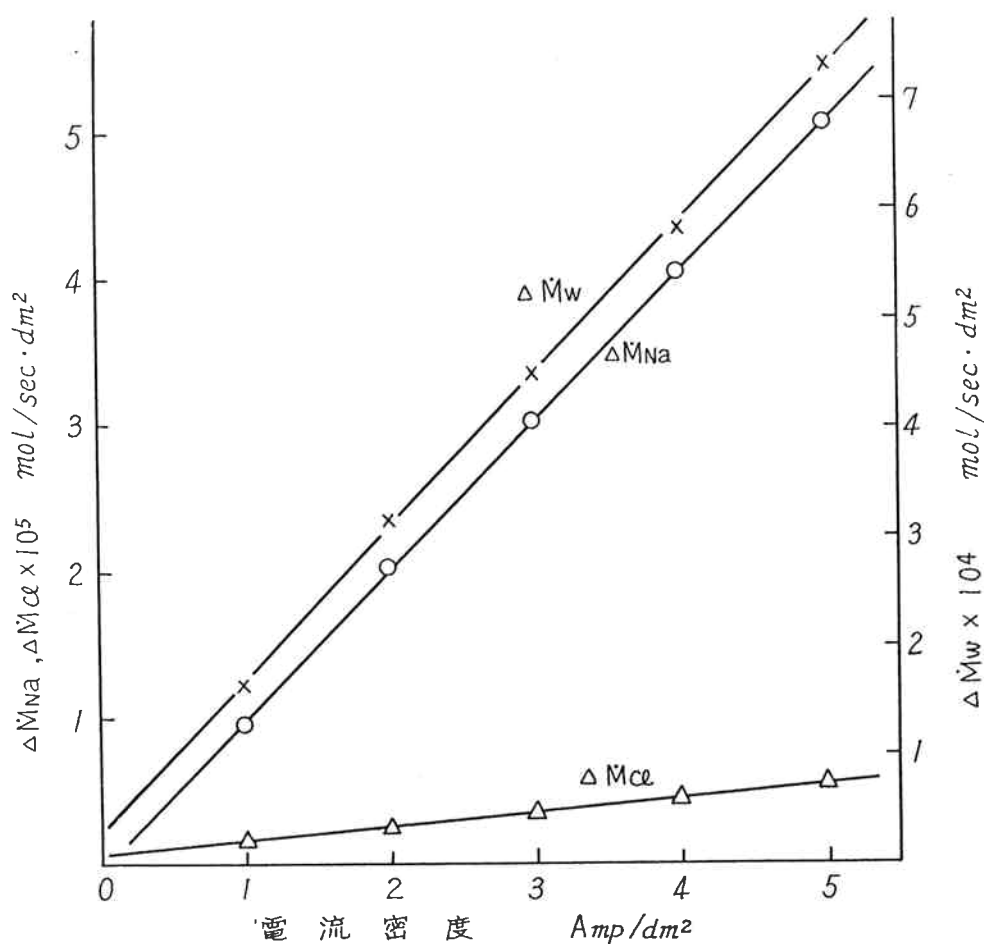


図 9 各イオンおよび水の増加速度と電流密度の関係 (系列D)

から外れることもあった。しかし、一応直線関係にあるとみなすと、同一系列において拡散速度はほぼ一定なるゆえ、これらの直線の勾配より α_i を求め得る。またこれらの直線を電流密度0迄外挿し見かけの拡散速度を求め得る。結果を表3に示す。ここで系列D, EおよびFの α_{Na} を比較すると、II, IV室溶液全濃度の低下と共に次第に1に近づく傾向を示し、イオン交換膜の一般的な性質と一致している。またII, IV室溶液全濃度が同一である系列A およびEの α_{Na} の比較は、食塩を混入した系列Eの α_{Na} が小さく、OH⁻ に比べて移動速度の小さい Cl⁻ の混入はイオン交換

膜の輸率を低下させる、逆にいえば、普通の中性塩水溶液の電解濃縮に比較すれば OH⁻ の存在によりかなりイオン交換膜の輸率が上昇していることを示している。

また、 $(\alpha_{Na} - \alpha_{Cl})$ はこの場合の最高電流効率に匹敵し、 α_{Cl} は最低食塩増加量に相当する。これはいずれの場合も $\{(\Delta \dot{M}_{Na})_{I=0} - (\Delta \dot{M}_{Cl})_{I=0}\}$ が負の値、 $(\Delta \dot{M}_{Cl})_{I=0}$ が正の値を示すことから明らかである。しかし、 α_{Cl} の値がII, IV室溶液全濃度の上昇と共に大きくなる点が、ここに用いた陰イオン交換膜は外液全濃度の増加と共に Cl⁻ に対する選択吸着性が著し

表 3

系列	α_{Na}	α_{Cl}	$(\Delta \dot{M}_{Na})_{I=0} \times 10^7$ mol/sec·dm ²	$(\dot{M}_{Cl})_{I=0} \times 10^7$ mol/sec·dm ²	$\gamma \cdot F$	$(\Delta \dot{M}_w)_{I=0} \times 10^5$ mol/sec·dm ²
A	0.98 ₆	—	-2.2	—	10.6	2.9
D	0.98 ₀	0.09 ₉	-3.2	5.3	13.5	2.8
E	0.97 ₈	0.10 ₉	-3.9	9.5	12.0	2.3
F	0.96 ₉	0.14 ₅	-3.2	10	10.9	2.5

くなるということに起因するものと推測される点、また場合によっては $\Delta \dot{M}_{Cl-I}$ 線図が直線性から外れることなどを考え合わせると、更に高電流密度または低電流密度においては若干様子を異にするものと考えられ、先に示した分離率は電流密度の上昇と共に、次第に自由溶液中の OH^- と Cl^- の移動速度比に近づくよう、輸率に変化が起るものと推測される²⁾。

〔2〕水の増加

水の増加量は高濃度の溶液を得ること、更には固形重炭酸ソーダを能率よく得るために出来るだけ少いことが望ましい。

水の増加量は表2に示したような容積増加量より直接計算し partial molar volum の補正は行わなかった。

さて水の増加速度についても同様に次式が適用できる¹⁾。

$$\Delta \dot{M}_w = I\gamma + (\Delta \dot{M}_w)_{I=0} \quad (2)$$

γ : 1クーロン当り電氣的に増加した水のモル数。

$(\Delta \dot{M}_w)_{I=0}$: 透過速度

したがって、図9に示した $\Delta \dot{M}_w-I$ 線図の直線性より同様に γ および $(\Delta \dot{M}_w)_{I=0}$ の値を求め得る。

結果を同じく表3に示す。系列D, EおよびFの $\gamma \cdot F$ 値の変化はII, IV室溶液全濃度の影響であり、図10に示した系列Bの結果より更に明らかとなる。すなわち、II, IV室溶液濃度の低下と共に水の増加は著しくなる。これは主にイオン交換膜の膨潤状態の変化に起因するものと考えられ³⁾、一般的な性質と云える。また系列AおよびEの $\gamma \cdot F$ 値の差は Cl^- と OH^- の水和数の差および食塩の混入による膨潤状態の変化等に

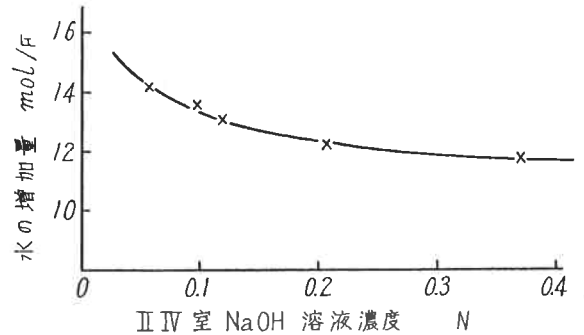


図10 水の増加量 (系列 B)

起因するものと考えられるが詳細は不明である。

また図11に系列Cの結果を示したが、III室全アルカリ濃度変化によっては水の増加量は殆ど変化しない。

表 4 定常的濃縮実験における条件と結果

実験番号	No.	1	2	3
電流密度	Amp./dm ²	1.0	2.0	3.0
単位槽当りの電圧	volt/unit	0.42	0.79	1.29
稀釈液出口流速	cc/min. unit	3.25	6.13	9.51
濃縮液入口流速	cc/min. unit	1.63	2.91	4.44
濃縮液出口流速	cc/min. unit	1.95	3.46	5.24
稀釈液入口濃度	NaOH N	0.456	0.451	0.453
	NaCl N	0.070	0.070	0.070
稀釈液出口濃度	NaOH N	0.162	0.135	0.145
	NaCl N	0.043	0.041	0.044
濃縮液入口濃度	NaHCO ₃ N	0.995	1.001	1.006
	NaCl N	0.001	0.001	0.001
濃縮液出口濃度	全アルカリ N	1.387	1.453	1.484
	NaCl N	0.054	0.056	0.055
全アルカリ増加に対する電流効率	%	85	86	88
食塩増加量	mol/F	0.086	0.079	0.077
水増加量	mol/F	14.0	12.3	11.9
電力消費量	kwh(DC)/t·NaHCO ₃	220	400	610

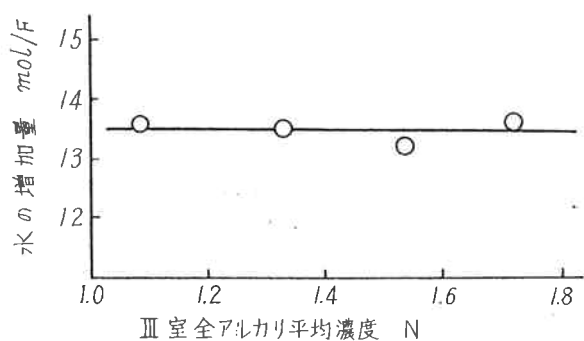


図11 水の増加量 (系列 C)

〔3〕 所要電圧

次に所要電圧について述べる。完全選択性膜を用いて $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応を進めるに必要な理論電圧 E_i は反応に伴う各成分の遊離エネルギー変化より次式のようにあらわされる。

$$E_i = RT/F (\ln k_w/k + \ln (a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) / (a_{\text{NaOH}} \cdot a_{\text{NaHCO}_3})) \quad (3)$$

R : Gas constant - F : Faraday constant

K_w : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の平衡定数

K : $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の平衡定数

a : 活量

本式より理論的には a_{NaOH} すなわちII, IV室のカセイソーダ溶液濃度がかかなり小さくてもなおかつ E_i は負となり、自然に本反応が進むことを示す。しかるに実測の結果、この遊離エネルギー変化は膜電位としてあらわれず、いずれの場合もエネルギーを加えなければ、本反応を進め得ないことが明らかとなった。従つて、本反応を進めるにおいて、理論的にはエネルギーは不必要であるが、III室という特定な室に炭酸ソーダを生成せしめるためにエネルギーを要すると考えるのが妥当であろう。

実際の所要電圧はイオン交換膜ならびに各室溶液の抵抗および膜電位を実測することにより計算し得るが、ここでは省略する。

〔4〕 定常的濃縮実験結果

実験条件ならびに結果の一例を表4に示した。ここで稀積液は実際にOH型にした陰イオン交換樹脂塔に0.5N食塩水を流下して得られた溶液を用いた。また電力消費量は濃縮液の全アルカリ濃度増加分が炭

酸ガスを吹込むことによって固形重炭酸ソーダとして得られると仮定して計算したものである。

これより、いずれの場合も電流効率は比較的良く、かつここに用いたイオン交換膜の抵抗が大きくまた各膜間距離が大なるにもかかわらず、電力消費量は小さく、本法の有利性を示している。

4. まとめ

イオン交換膜を利用した多膜式濃縮電解槽を用いてカセイソーダ溶液またはカセイソーダ・食塩混合溶液および重炭酸ソーダ溶液より濃厚炭酸ソーダ溶液を製造する実験を行った。まず、微分的濃縮実験を行って種々の操作条件下における電流効率、水の増加量等についての実験考察を行い、次いで定常的濃縮実験を行った。その結果次の諸点が明らかとなった。

(1) カセイソーダ・食塩混合溶液を用いれば、濃縮液中に若干の食塩混入はまぬがれないが、カセイソーダが選択的に濃縮され、食塩は稀積室に残される傾向にある。

(2) この際の電流効率は稀積室溶液全濃度の低下ならびに電流密度の上昇と共に大きくなり、一方食塩の混入は小となる。

(3) 水の増加は稀積室溶液全濃度および電流密度の低下と共に著しくなるが、濃縮室溶液濃度によっては殆んど影響されない。

(4) 固形重炭酸ソーダ1トン当りの直流電解電力を、電流密度1 Amp./dm²で200kwh以下にさげることがさほど困難ではない。

本研究を行うに当り、九州大学工学部石橋信彦助教に一部御教示を給った。ここに厚く感謝する。

本研究の大要は日本化学会12年会において発表した。

文 献

- 1) 坂井渡, 清山哲郎 : 電化, 24, 274, (1956)
- 2) 石橋信彦 : 工化, 61, 798, (1958)
- 3) R. J. Stewart, W. F. Graydon : J. Phys. Chem., 61, 164 (1957)