

カチオン交換膜中における Cl^- および CO_3^{--} の挙動

小 坂 勇 次 郎
木 佐 木 尚
藤 田 宣 宏

The Behaviors of Cl^- and CO_3^{--} in the
Cation Exchange Membrane

Yujiro Kosaka
Hisashi Kisaki
Yoshihiro Fujita

The transfer rates of Cl^- , CO_3^{--} and water passing through the cation exchange membrane, were measured for the purpose of the production of pure NaHCO_3 .

The transfer rate of CO_3^{--} , which has reference to the current efficiency of this process is affected by the flow of the water that passes through the membrane at the same time.

The diffusion rates of Cl^- , which will become an impurity in NaHCO_3 , are not affected by the flow of the water. The diffusion rate, however, decreases as the current density increases. From these data we could determine the optimum condition for production of pure NaHCO_3 .

1. まえがき

一般に高純度の重炭酸ソーダを製造するには、その原料いかにかわらず、まず純度の高い炭酸ソーダの製造が第一の目的とされる。

本実験は食塩水溶液を原料として、イオン交換膜の選択透過性を応用した電解そうにより高純度重炭酸ソーダを製造する方法に関連し、その効率ならびに製品重曹の純度を高く維持するための条件を決定する目的で行ったものである。

上記の重曹製造法については後述するが、電解そう内ではカチオン交換膜をへだてて陰極側に Na_2CO_3 、陽極側に NaCl の水溶液が存在して、電場のあるなしにかかわらず互に逆方向への拡散がおこる。このうち Na_2CO_3 の移動は電流効率に関係し、 NaCl の移動は重曹の純度に影響を与えるので、両者ならびに水の移動につき実用の濃度および電流密度の範囲を選んで、カチオン交換膜を通過する際の移動速度を測定した。

その結果、カチオン交換膜中では、 Cl^- にくらべて CO_3^{--} の移動速度がいちじるしくおそくなること、また CO_3^{--} の移動速度は同時に生ずる膜内の水の流れに影響をうけるが Cl^- のそれはほとんど受けないことがわかった。また通電時におけるこれらイオンの

移動速度を測ることにより Cl^- の拡散は電流密度と原料食塩水濃度の影響をいちじるしくうけることがわかった。これらと水の浸透速度との関係から、高純度重曹を製造するための操作条件を決定することができた。

2. 実験方法

〔1〕重炭酸ソーダ製造法の概要

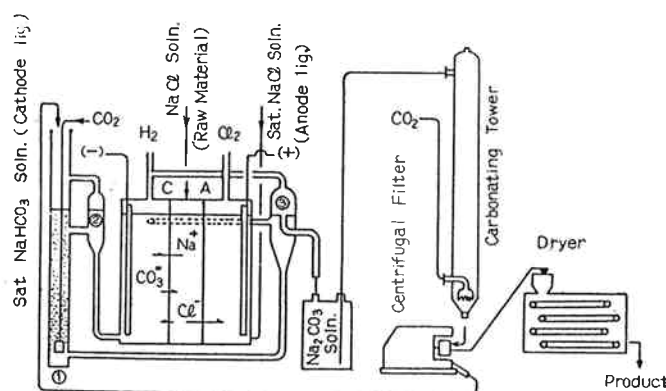
イオン交換膜の選択透過性を応用した電解法による重曹の製造工程および原理の概要を図1に示した。主要部分は陰陽両極間にカチオン交換膜とアニオン交換膜を有する三室型電解そうである。原料は適当な濃度の NaCl 溶液と CO_2 ガスである。まず電解そう内の中央室に流入せる NaCl 溶液中の成分イオンはそれぞれのイオン交換膜を電気泳動的に通過して、おのおのの電極方向へ移動し、溶液自身は脱塩ならびにいくらかの脱水をうけて排出される。陽極室に移動した Cl^- は飽和食塩水を入れておくことによって非常に高い効率で高純度の Cl_2 ガスとして採取される。他方、カチオン交換膜を選択的に通過した Na^+ は陰極より H_2 ガスが発生するので、一応 NaOH として蓄積されるはずであるが、 OH^- の易動度が非常に大きいため、カチオン交換膜を漏出する量も大きく、

従って電流効率の低下する原因となる。

そこで、本プロセスでは陰極室に CO_2 ガスの吸収管を付属せしめ、ガス浮力と電そう内外の見かけ比重差にもとづく陰極液の自然循環系を構成して、 OH^- の CO_3^{2-} または HCO_3^- への転化をはかった。従って電解室内の陰極液は常に自然循環し、その一部が排出口から Na_2CO_3 を主成分とし、それに少量の NaHCO_3 を含んだものとして得られる。

かくのごとく、陰極液中に NaOH が残存せざるよ

う、また CO_2 ガスを吹き込みすぎて NaHCO_3 を析出せざるよう、適当にガス流速を調節して得られた炭酸ソーダ溶液は既知の工程に従って、まず重炭酸化塔に送り、 CO_2 ガスを吹き込んで重曹の結晶を析出せしめる。次いで、遠心口過機その他の分離装置により母液を分離し、結晶は乾燥器を通して製品とする。また母液は約 1N の飽和重曹溶液であるから、電解そうにもどして Na^+ を濃縮し、ふたたび循環させるのである。



- C ; Cation exchange M. ② ; Separation tube of CO_2 bubble
 A ; Anion M. ③ ; " " of H_2 bubble
 ① ; CO_2 gas absorber

Fig. 1 The apparatus for sodium bicarbonate production.

なお各室に流す溶液の流速や CO_2 ガス吸収管に吹込むガス流速等はイオン交換膜の特性、温度、電流密度、溶液濃度およびガス濃度等によって定まるべきものであるが、その運転法の詳細は別報にゆずる。

以上、工業的な観点から、結晶分離工程において、洗浄又は再結晶等のごとき収率を低下せしむる工程を全くとりえないプロセスにおいては、結晶に付着せる母液中の不純物はそのまま製品中の不純物となるゆえ、何よりもまず純粋な溶液の取得が望まれる。

そこで連続運転を行う場合、陰極液を汚染する不純物の蓄積量を知ることが高純度重曹を製造する際に必要となった。本プロセスでの不純物中、おもなものはカチオン交換膜を電場の方向とは逆向きに拡散する Cl^- であるから、次の装置によってその移動速度を測定し、合わせて電流効率に影響する CO_3^{2-} および水の移動速度を測った。

〔2〕実験装置

本実験を行った装置の略図を図2に示した。注目しているのは図中 C_1 のカチオン交換膜である。この膜をはさんで Na_2CO_3 溶液と NaCl 溶液をおいた場合、同膜内を通して互に逆向きに移動する Cl^- および

CO_3^{2-} と水の速さを測るのが目的である。

カチオン交換膜2枚とアニオン交換膜2枚で5室に区分したセルに、それぞれ図中に記入した溶液を入れた。陰極はニッケル板、陽極は黒鉛板である。

アニオン交換膜は単に陽極反応の影響を受けぬように用いたもので、III室の NaCl 溶液は濃度変化のないようかはんすると同時に大量に流した。IV室はV室の影響を緩和するためにもうけたもので、III室と同一濃度の液を入れ、電解中はIV、V室共少しずつ流した。 C_2 のカチオン交換膜は陰極の影響を防ぐこと、および Cl^- の移動は非常に微量であるから分析の都合上長時間にわたって電解する必要があるが、その間 Na_2CO_3 溶液の濃度を一定に保つために入れたものである。従って Na^+ は二枚のカチオン交換膜を通り抜け、陰極室に $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ のごとく Na_2CO_3 として蓄積し、 Cl^- はII室に蓄積する。

セルの大きさは見かけ上の有効膜面積 45cm^2 各室の容積約100cc、II室だけは分析の関係で200ccの塩化ビニール製円筒である。

電解前の液はビュレットを利用して入れ、電解後の

カチオン交換膜中における Cl^- および CO_3^{2-} の挙動

液はメスシリンダーで読んだ。

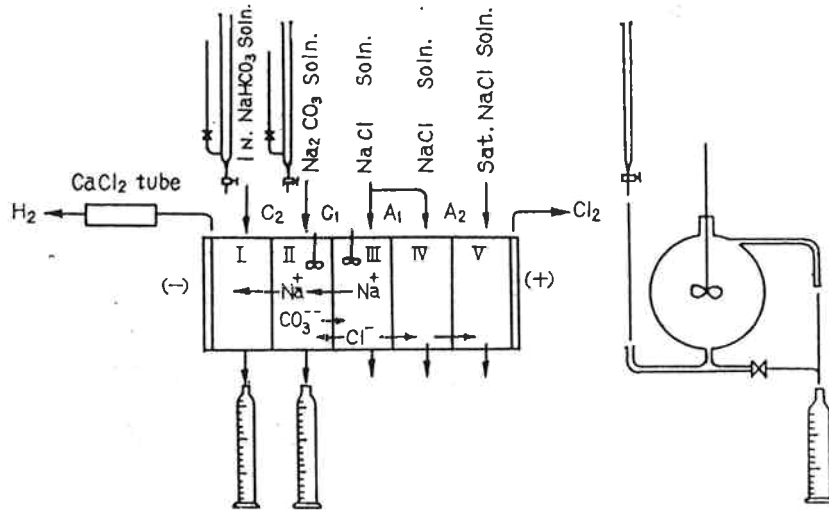


Fig. 2 Experimental apparatus for diffusion and electrolytic transfer measurements.

〔3〕実験操作

測定は電場のない場合とある場合について行ったが、まず電場のない場合から述べる。この場合の装置は図2のII, III室のみを使用し、一夜(約16hrs)放置してII室の Cl^- 増加量および CO_3^{2-} 減少量をはかった。また浸透圧差にもとづく水の移動により容積の増減があるため、両溶液をおのおの100ccずつピペットより滴下し、液面を常に同一高さに保った。水の蒸発をふせぐためにメスシリンダーおよびセルは密閉しておいた。

電場のある場合は前述の装置により電解し、銅電量計で通電量、II室の Cl^- 増加量より拡散速度、I・II室の全アルカリ増加量より電流効率および CO_3^{2-} の漏出速度等を求めた。溶液は一応ビュレットより電そう内に入れ、残部は電解中の極端な液面高さと濃度の変化を防ぐため通電中に少しずつ流した。電解後の分析によれば、II室の Na_2CO_3 溶液濃度の変化は最大±4%、大部分は±2%以下である。また Cl^- は大部分の実験では、II室からI室への移動を無視することができた。無視できなかつたものも全移動量の最大2%以下である。

なお陰極から発生する H_2 ガスにともなって蒸発する水は塩化カルシウム管に吸収させ、電そう内を蒸留水で洗浄して求めた残存溶液量と合わせて容積補正を行った。

Cl^- の分析はサンプルを一たん HNO_3 で中和して、Vorhard法を適用し、 CO_3^{2-} は H_2SO_4 による中和滴定法を用いた。

3. 実験結果

結果を述べるに先だつて、使用したカチオン交換膜の特性を表1に示しておいた。表中交換容量ならびに含水率に二種の値が記載してあるのは、乾燥した Na^+ 型の膜(M)を基準とした場合と、膜のバックリングを構成しているサラン網を除いた Na^+ 型樹脂(R)を基準とした場合の相違である。

なお NaCl 溶液と Na_2CO_3 溶液では、含水率と濃度との関係に若干の相違がみられ、特に後者は濃度による含水率の変化がほとんどみられなかつた。

Table 1 Characters of the Cation Exchange Membrane

Ion exchange capacity

0.83meq./ Na^+ form D.M.

2.07meq./ Na^+ form D.R.

measured Temp. 25~28°C

Conc. of NaCl Soln. (N)	0.5	1.5	3.0	5.0
Conductivity (mho/cm ²)	0.22	0.28	0.33	0.37
Transport numb. t_{Na^+} (%)	95	92	89	—
Water content (%)D.M. base	30.1	28.5	26.1	23.7
Water content (%)D.R. base	77	71	65	59
Conc. of Na_2CO_3 Soln (N)	0.5	1.5	2.5	3.5
Water Content(%)D. M. base	27.8	26.4	26.3	26.2
Water Content(%)D. R. base	69	66	66	65

〔1〕電場なき場合

カチオン交換膜の片側に Na_2CO_3 溶液、他方に

NaCl 溶液を入れると、 CO_3^{--} および Cl^- が互に反対方向に拡散するが、その速さを見かけ上の 1 dm^2 当り、 1 hr. に移動する当量数で表現した。図3は Na_2CO_3 溶液の濃度を横軸にとり、 NaCl 溶液濃度をパラメーターとして、両イオンの拡散速度を示したものである。本図より CO_3^{--} の拡散速度は NaCl 溶液濃度の影響をうけるが、逆に、 Cl^- の拡散速度は、高濃度になるほどパラツキが大きいけれども、 Na_2CO_3 溶液濃度の影響を受けていないという結果になった。図中点線で示したのは水の流れのない場合における CO_3^{--} の拡散速度である。

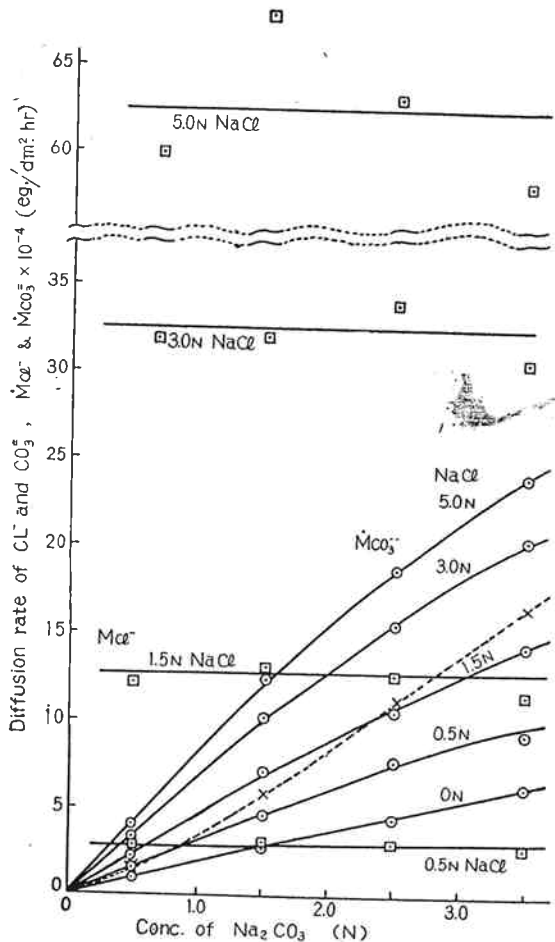


Fig. 3 Diffusing rate of Cl^- and CO_3^{--} .

図4は上記イオンの移動速度を測定すると同時に Na_2CO_3 溶液側における水の増加速度をはかって示したものである。両溶液の濃度組合せに応じて、浸透圧差にもとづく水の移動方向が逆転するのがみられる。

図5はカチオン交換膜を半透膜と考え、 NaCl および Na_2CO_3 両溶液の浸透圧が等しい点、いいかえると見かけ上、水の移動のない点をプロットしたものである。各塩溶液を理想溶液とみなし、計算によって求

めた値が図中点線で示した直線である。両者を比較するに、低濃度ではよく一致するが、高濃度では相当にずれる。

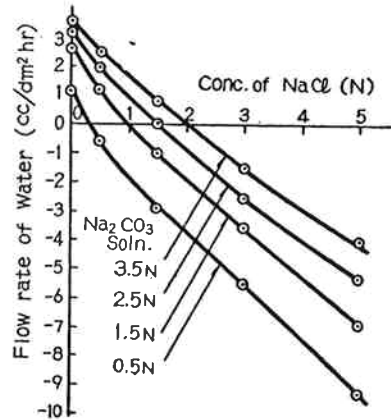


Fig. 4 Increasing rate of water at the side of Na_2CO_3 solution.

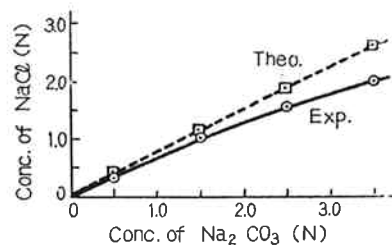


Fig. 5 A relation of the concentration of the each solutions at a non-osmotic flow of water.

表2は図3に示した値より、カチオン交換膜中を反対方向へ同時に拡散する CO_3^{--} と Cl^- の拡散係数の比を求めたものである。方法は次式にしたがった。

$$\dot{M}_{\text{CO}_3^{--}} = D_{\text{CO}_3^{--}} \cdot A \cdot \Delta C_{\text{CO}_3^{--}} / d$$

$$\dot{M}_{\text{Cl}^-} = D_{\text{Cl}^-} \cdot A \cdot \Delta C_{\text{Cl}^-} / d$$

$$\frac{D_{\text{CO}_3^{--}}}{D_{\text{Cl}^-}} = \frac{\dot{M}_{\text{CO}_3^{--}}}{\dot{M}_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{\Delta C_{\text{Cl}^-}}{\Delta C_{\text{CO}_3^{--}}}$$

\dot{M} : イオンの拡散速度 D : イオンの拡散係数
 A : 膜の有効面積 d : 膜の厚さ
 ΔC : イオンの濃度差

本表中 NaCl 溶液の濃度が高くなるほど、また左下の濃度組合せに対して、右上の組合せになるほど値が高くなるのは、図4に示した水の流れがイオンの拡散係数に影響を与えているものと考えられる。なお、本表によれば拡散係数の比は約 $0.5 \sim 0.6$ の値であった。拡散係数はイオンの易動度に比例するゆえに、自

カチオン交換膜中における Cl^- および CO_3^{--} の挙動

由溶液中の易動度の比とくらべてみると、無限希釈溶液の場合、 $l_{1/2 \text{CO}_3^{--}} / l_{\text{Cl}^-} = 0.924$ 希釈度 10 の場合 $l_{1/2 \text{CO}_3^{--}} / l_{\text{Cl}^-} = 1.25$ (いずれも 25°C) のごとく、カチオン交換膜中では小さい値を示していることがわかる¹⁾。濃厚な各溶液と接触する膜内の Donnan 浸透塩の濃度測定が非常に困難なため、各イオンの膜中における易動度は求められなかったが、1価の Cl^- と2価の CO_3^{--} では、その拡散に対して受ける抵抗に相違があることは一応想像されるところである。

Table 2 The ratio of the diffusion coefficient. ($=D_{\text{CO}_3^{--}}/D_{\text{Cl}^-}$)

(N) Na_2CO_3	NaCl (N)			
	0.5	1.5	3.0	5.0
0.5	0.55	0.54	0.62	0.66
1.5	0.51	0.53	0.64	0.60
2.5	0.49	0.50	0.54	0.60
3.5	0.47	0.53	0.57	0.59

〔2〕電場のある場合

実際に電解そうを運転する場合は、後の操作を考えて炭酸ソーダ溶液は 2.5N~3.0N 程度の濃度として取得するのが便利である。そこで図2のII室に入れる Na_2CO_3 溶液の濃度は 2.57N に固定し、III室の NaCl 溶液濃度と電流密度をいろいろに変えて測定を行った。

図6はカチオン交換膜を通して、陽極方向に移動する CO_3^{--} の移動速度を示したものである。この値の負側に大きいことは、電流効率の低いことを意味する。電流密度0なる場合の値は〔1〕の実験より得た結果である。本図より、電流の全くない場合より若干通電した状態の方が CO_3^{--} の移動量は小さくなることが見られる。これはカチオン交換膜であるから、通電により多量の Na^+ が水分子をともなって、 CO_3^{--} の移動方向とは逆に移動する。従って CO_3^{--} の移動は若干押さえられるためであろうと考えられる。電流密度が大きい範囲では、クーロン力による電気的な泳動が大きくなるため漏出量もしたいに増加する。

なお Na_2CO_3 溶液の濃度は一定であるにもかかわらず、NaCl 溶液濃度によって CO_3^{--} の移動速度が非常に異なるのは〔1〕の実験からもみられたように、浸透圧差にもとづく水の流れが大きく影響しているか、濃度のちがいによる膜内プロファイルの大きな変化が考えられる。

参考までに図6の結果から電流効率を求めてプロッ

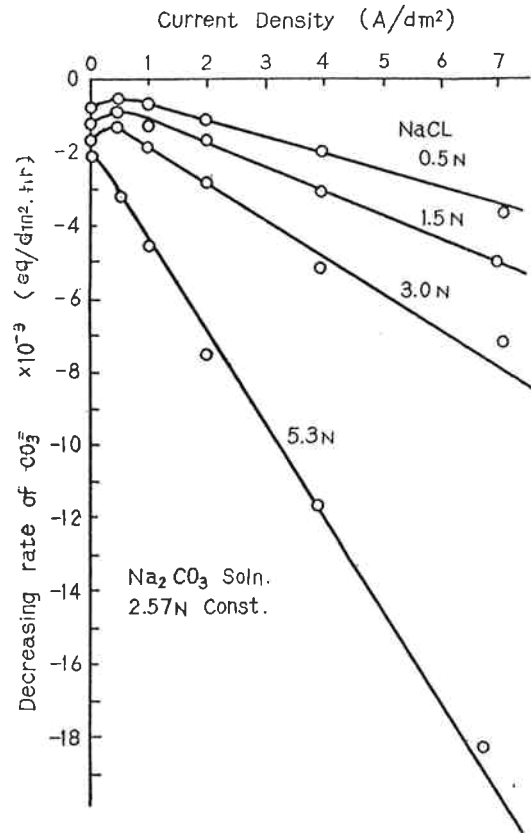


Fig. 6 Decreasing rates of CO_3^{--} from the side of Na_2CO_3 solution under the electrical potential.

としたのが図7である。膜電位より求めた静的輸率より相当高い値を示し、3.0 N 程度までの NaCl 溶液は十分原料塩水として使用できることがわかる。電流密度が低くなるほど電流効率が低下するのは、単位時間内の通電量にくらべて拡散により失われる CO_3^{--} の割合が大きくなるからであって、一般に行われている電解濃縮等の傾向と一致している。

図8は電場の方向とは逆向きに、カチオン交換膜を

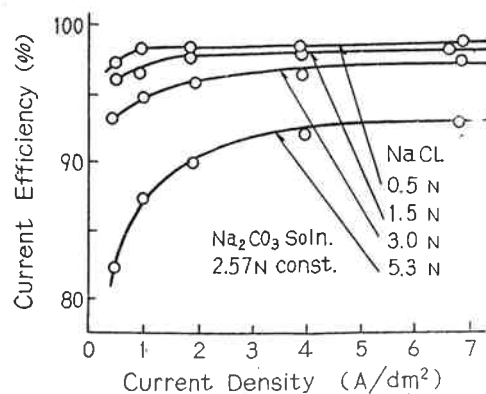


Fig. 7 Current efficiency.

通して陰極方向へ移動する Cl^- の拡散速度を示したものである。 Cl^- は前にものべたごとく水の流れの影

響を、ほとんど見ないが、電場下においてはクーロン力のため拡散量がいちじるしく押さえられる。本図より高純度重曹を製造する場合の陰極液は、電流密度が低いか、極端には電気をとめた場合 Cl^- ではなはだしく汚染されることがわかる。また原料塩水の濃度が高くなるにつれて、その汚染度は急激に高くなる。その他、本図より膜内の Cl^- 濃度又は、通電時における膜のごく近傍の Cl^- 濃度は溶液本体の濃度とはいちじるしく異っていることが予想される。

次に通電時における Na_2CO_3 溶液側の水の増加

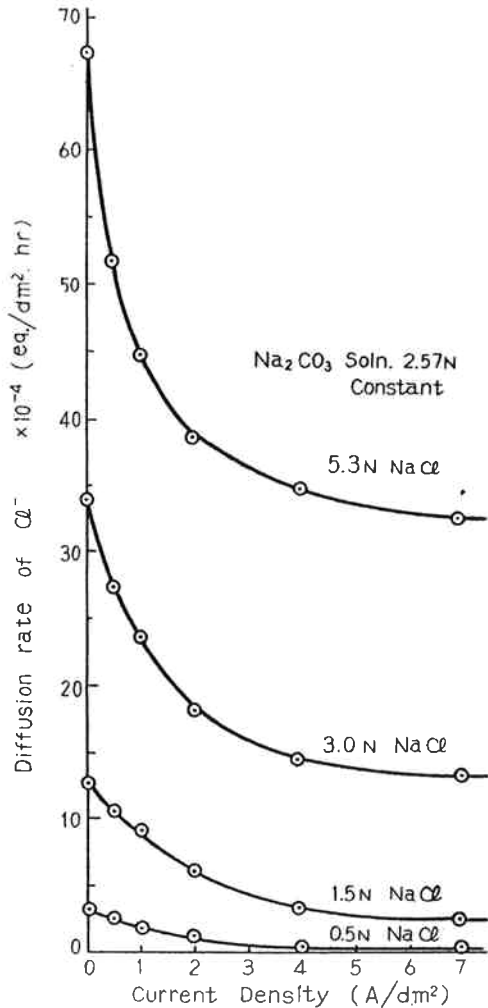


Fig. 8 Diffusion rate of Cl^- under the electrical potential.

速度を図9に示した。NaCl 溶液濃度が高いと、浸透圧の差による移動量が電気浸透量より大きいため溶液量の減少する部分がある。本図は上記二つの原因ならびに膜内含水率の溶液濃度による変化等、いろいろな要因が重なった結果であるから、非常に複雑なカーブを示している。

そこで本データを単位通電量 (1 Faraday) 当りの水の移動 mol 数に換算してみたのが図10である。

電流密度の低い範囲では浸透圧差にもとづく水の移動割合が電気浸透によるものより大きい。カーブは NaCl 溶液濃度に応じて上下に開く。

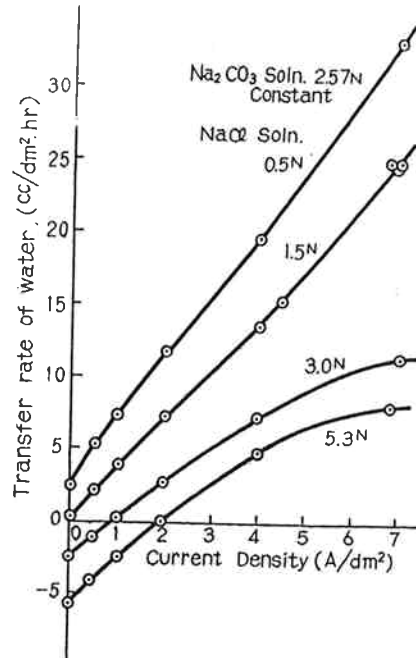


Fig. 9 Transfer rate of water under the electrical potential.

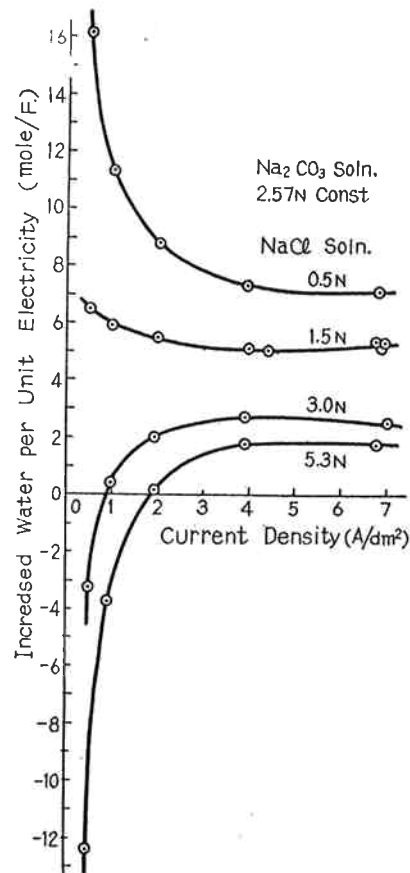


Fig. 10 Increased water per unit electricity at the side of Na_2CO_3 solution.

カチオン交換膜中における Cl^- および CO_3^{2-} の挙動

図10からは単に傾向だけがわかるにすぎないが、同一データの表現をかえて、 NaCl 濃度を横軸にとり、電流密度をパラメーターとして図示すれば、図11に示すごとく各曲線が同一点において交叉するのがみられる。

この点は 2.57N の Na_2CO_3 溶液に対し、ちょうど浸透圧のつりあう NaCl 溶液濃度が約 1.8N なることを示している。そしてこのように浸透圧の差による水の移動がないときには、電気泳動による水の移動は電流密度に無関係であり、 Na^+ 1mol 当り約 4.2mol 程度であることがわかる。

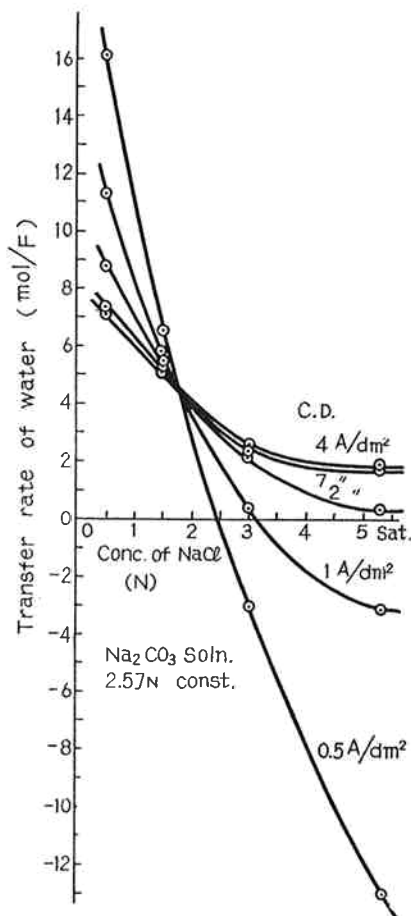


Fig. 11 Transfer rate of water.

もちろん上記の取扱いは厳密なものではないが、 Na^+ が膜通過時に随伴する水分子の数は一般の電流密度では変わらないと考えられる。

したがって、見かけ上の水の増減は膜の輸率と濃度組合せにもとづく浸透圧差によって複雑な関係を示すと考えられるのである。

最後に、連続的に高純度重曹を製造する場合の運転条件を求めた。すなわち、 Cl^- の拡散速度 (図8) と水の移動速度 (図9) から、カチオン交換膜を通過する時の Cl^- 濃度を求めたのが図12である。これは電

磁そうと重炭酸ナトリウムの母液を循環しつつ定常運転を行った場合、陰極液中の Cl^- による最高汚染濃度と考えられるものである。電流密度が高いほど、また原料となる NaCl 溶液濃度は低いほど、急激にカチオン交換膜通過時濃度は低くなる。いいかえると純度の高い Na_2CO_3 溶液が得られることになる。なお Na^+ のカチオン膜通過時濃度は電流効率 (図7) と透水量 (図10) とから求められるが、一般に 10N 以上である。この値の低い範囲はいたずらに濾過母液量が多くなるため、結晶として収得せられる量が少なく、従って重曹の製造法としては不利である。

図12中の点線は、ふつうの条件で製造した重曹結晶の母液付着量は $5\sim 8\%$ であるが、これを 10% と仮定して、それぞれの純度に応じた重曹を得るための、母液中許容 Cl^- 濃度を示したものである。すなわちこの値以下になるような電流密度と原料食塩水濃度をえらぶことが、その純度に応じた重曹を製造するための第一条件となるのである。

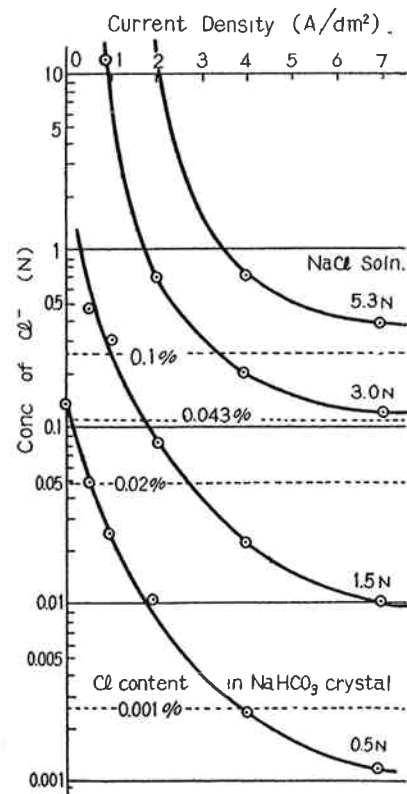


Fig. 12 Conc. of Cl^- , when it passes through the cation exchange membrane.

4. むすび

電解法による高純度重曹の製造を目的として、カチオン交換膜の陰極側に Na_2CO_3 溶液、陽極側に NaCl 溶液を入れた系につき、電場のない場合と、ある場合

カチオン交換膜中における Cl^- および CO_3^{2-} の挙動

の状況を観察した。その結果を簡単に要約すると、

(1) CO_3^{2-} の移動速度は直接電流効率に関係するものであるが、水の流れ、たとえそれが浸透圧の差にもとづくものであろうと、電気泳動にもとづくものであろうと相当大きい影響をうけることがわかった。また本実験例の濃度範囲ではカチオン膜中の CO_3^{2-} は Cl^- に比べて減速されていると推定されるゆえ、イオン交換膜の応用としては有利な組み合わせである。

(2) Cl^- の拡散速度は水の流れには大きい影響をうけないが、電場のある場合はクーロン力の影響によりいちじるしく小さくなる。従って Cl^- 汚染の少ない炭酸ソーダ溶液をうるためには、電解そう内は常に通電しておくことが望ましい。

(3) 水の移動については、当然浸透圧差にもとづく移動と電気泳動による移動の加算されたものが実測されるものと考えられるが、膜内の含水率は溶液濃度に応じて変化するので、複雑な様相を呈する。ただし、

浸透圧差のないような場合には、対立イオンである Na^+ と共に泳動する量は電流密度に関係なく一定であることがわかった。

(4) 高純度重曹を得るには、結晶の含水率に関連して、炭酸ソーダ溶液の許容 Cl^- 濃度が定まるが、重曹の純度にかかわらず電流密度は高く、原料食塩水の濃度は低いことが望まれる。しかしこの条件は消費電力が大きくなる傾向であり、かつあまりに原料食塩水濃度の低いときはカチオン膜通過時の Na^+ 濃度がひくくなって結晶の収率が低下する。従ってこれらの諸関係を考慮して、実際の運転条件は決められるべきものであるが、目的とする重曹の純度が決まれば、電流密度と原料食塩水濃度にある限界の存在することがわかった。

文 献

- 1) 亀山直人「電気化学の理論及应用」P55