

# 希薄炭酸ソーダ溶液の多膜電解濃縮について

小坂 勇次郎  
江村 徳昭

## On the Electrodialytic Concentration of Dilute Sodium Carbonate Solution by the Multi-Membrane System

Yujiro Kosaka  
Noriaki Emura

The processes of electrodialytic concentration of dilute sodium carbonate solutions or mixture of sodium carbonate and sodium chloride solutions by the multi-membrane system was studied fundamentally, with a view to ascertain chiefly the relations between current efficiency and the operational conditions.

It was observed that the current efficiency of  $\text{Na}^+$  was little affected by changes in concentration or composition of the dilute solutions or current density. And the current efficiency of  $\text{CO}_3^{--}$  increased with increasing current density and decreasing concentration of the dilute solution, while the opposite results were seen in  $\text{Cl}^-$ .

It was also observed that  $\text{Cl}^-$  is subject to more selective coccentration as compared with  $\text{CO}_3^{--}$ . This is presumably due to a high selective adsorption of  $\text{Cl}^-$  in anion exchange membranes used. It was further noted that the ratios of transport numbers of  $\text{CO}_3^{--}$  and  $\text{Cl}^-$  gradually approached to that of free solution with increasing current density. The results are obtainable regardless of concentration and composition of the solutions.

### 1. まえがき

海水利用工業の一環として、海水より直接炭酸ソーダを製造する方法がある。たとえば、強塩基性陰イオン交換樹脂をまず重炭酸マグネシウム溶液などにより  $\text{HCO}_3$  型にし、次いでアンモニア水により  $\text{CO}_3$  型にした後、海水を通せば比較的簡単に炭酸ソーダ溶液を得ることができる。しかし、得られた溶液は比較的希薄で (0.4~0.45N) かつ若干の不純物 (主に食塩) を含むため、この溶液を適当な方法で濃縮、不純物の分離、更に固型化することが、本法による炭酸ソーダの製造においては大きなキイポイントであると考えられる。本報は陰イオン交換樹脂塔より得られた希薄炭酸ソーダ溶液を濃縮する方法の一つとして、従来より海水濃縮等に利用されているイオン交換膜による多膜電解濃縮法を適用することを試みたもので、特に若干の食塩を含む炭酸ソーダ溶液を濃縮した際、食塩の混入量がどの程度電流効率等に影響を及ぼすかについて検討したものである。

### 2. 実験法

#### (1) 電解装置

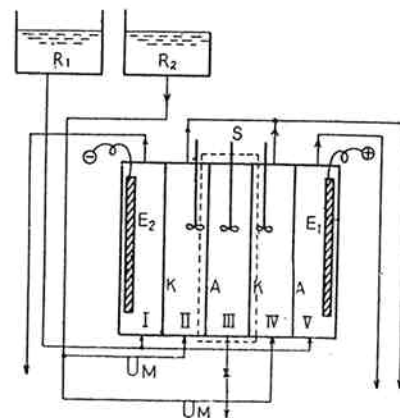


Fig. 1 Schematic representation of apparatus for electrodialytic concentration of sodium carbonate solutions.

K : cation membrane    A : anion membrane  
E : electrode            R : reservoir  
S : stirrer                M : manometer

図1に電解装置の概略を示した。電解ソウは既報<sup>1)</sup>のものと同じである。ここで、I, V室は電極室、II, IV室は希釈室、III室は濃縮室で、破線で囲んだ部分が多膜電解ソウ中1単位に相当する。用いたイオン交換

## 希薄炭酸ソーダ溶液の多膜電解濃縮について

膜はいずれも当研究室で作成したもので、強酸性半均質型陽イオン交換膜および強塩基性不均質型陰イオン交換膜である。電解用電極  $E_1$  は白金板、 $E_2$  はニッケル板を用いた。また、II, IIIおよびIV室にはカキマゼ機を取付けた。電極液および希釈液はそれぞれ貯ソウ  $R_1$ ,  $R_2$  より流量計Mを通して、電ソウ底部より入り上部より溢流し受器に流れ込むようにした。

## (2) 実験操作

まず、希釈室に後述のごとき濃度または組成の炭酸ソーダ溶液または炭酸ソーダ・食塩混合溶液を所定の流速で流下させ、電極室には電極反応の影響を少なくするため希釈室と同じ溶液を大量に流下する。また濃縮室には同じく後述のごとき炭酸ソーダ溶液または炭酸ソーダ・食塩混合溶液を一定量入れ、各室とも激しくカキマゼながら所定の電流密度で通電し、イオン交換膜の conditioning を行う。次いで素早く濃縮室溶液を抜き出し、conditioning に用いたものと同じ溶液を一定量入れる。電極室および希釈室には引続き前と同じ流速で溶液を流下させ、各室とも激しくカキマゼながら所定の電流密度で約 3000 coul. 通電する。通電後、濃縮室の溶液を抜き出し容積を測ると共に、中和法により  $\text{CO}_3^{--}$  濃度、Mohr 法により  $\text{Cl}^-$  濃度を求めた。しかして、濃縮室の  $\text{CO}_3^{--}$  および  $\text{Cl}^-$  の増加量と銅電量計で求めた通電量より、それぞれのイオンの電流効率を算出した。また  $\text{Na}^+$  の電流効率は  $\text{CO}_3^{--}$  と  $\text{Cl}^-$  のその和とした。

この際用いた各室の溶液濃度を表1に示した。実際に陰イオン交換樹脂塔に海水を通して得られる溶液中には  $\text{Cl}^-$  以外に若干ではあるが種々の夾雑イオンを含んでいる。しかしここではこれらの影響を無視し、純粋な炭酸ソーダ溶液または炭酸ソーダ・食塩混合溶液を用いた。

series 1~10は希釈室溶液濃度および組成が電流効率等におよぼす影響について検討したもので、series 11, 12は希釈室と濃縮室の組成を同一にして電解したものである。各 series 共電流密度は  $0.5\sim 4 \text{ Amp./dm}^2$  の間で検討した。

## (3) 拡散ならびに交換平衡実験

イオン交換膜の静的な性質が電流効率に及ぼす影響を定性的に知るため、簡単な拡散ならびに交換平衡実験を行なった。

拡散実験には前記の電解ソウを用いた。series 12に用いた溶液を各室に入れて激しくカキマゼ、一定時間後濃縮室溶液を抜き出し、各イオンの増減を求めた。

陰イオン交換膜について  $\text{CO}_3^{--}$  と  $\text{Cl}^-$  の交換平衡実験を行った。すなわち、試料膜を series 12に用いた溶液と十分平衡させた後取り出し、附着水を口紙でぬぐい、1N硝酸ソーダにより膜中の  $\text{CO}_3^{--}$  および  $\text{Cl}^-$  を排出せしめて各イオンの膜内濃度を求めた。

以上実験はすべて室温 ( $4\sim 19^\circ\text{C}$ ) で行った。

Table 1 Concentration of the solution in each compartment

Series No.	Concentration of solution in the II and IV compartments (N)				Initial concentration of solution in the III compartment (N)	
	inlet		outlet		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaCl
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaCl		
1	0.50	0	0.49	0	2.0	0
2	0.40	0.10	0.39 <sub>5</sub>	0.09 <sub>5</sub>	2.0	0
3	0.30	0.20	0.29 <sub>5</sub>	0.19	2.0	0
4	0.10	0.15	0.09	0.14	2.0	0
5	0.15	0.10	0.14 <sub>5</sub>	0.09	2.0	0
6	0.20	0.05	0.19	0.04 <sub>5</sub>	2.0	0
7	0.25	0	0.23	0	2.0	0
8	0.10	0	0.08	0	2.0	0
9	0.08	0.02	0.06 <sub>5</sub>	0.01 <sub>5</sub>	2.0	0
10	0.06	0.04	0.05	0.03	2.0	0
11	0.04	0.06	0.03 <sub>5</sub>	0.05	0.8	1.2
12	0.20	0.05	0.19	0.04 <sub>5</sub>	1.6	0.4

## 希薄炭酸ソーダ溶液の多膜電解濃縮について

## 3. 実験結果および考察

図2, (a), (b)に電流密度と各イオンに対する電流効率の関係を示した。これらの図より明らかなごとく,  $\text{Na}^+$ の電流効率は希釈液の濃度, 食塩混入の有無, 混入量の如何にかかわらず常に95%前後の値を示している。また電流密度の低下と共に若干低下する傾向は, 普通多膜式電解濃縮に見られるものと全く同様で, おもに拡散の影響と思われる。他方  $\text{CO}_3^{2-}$ の電流効率は電流密度の上昇と共に大幅に上昇し, また  $\text{Cl}^-$ のそれは逆に低下する。そしてその依存性は希釈液全濃度が大きい程著しい。このような変化は拡散のみの影響とは考えられず, 後述のごとく電流密度によって  $\text{CO}_3^{2-}$ と  $\text{Cl}^-$ の輸率比の変化に起因するものと推測される。また図2(b)中の series 6と12の電流効率は比較的良く一致している。これは, 電流効率は濃縮液の組成にはほとんど影響されないで, 希釈溶液条件の影響が支配的であることを示すものである。

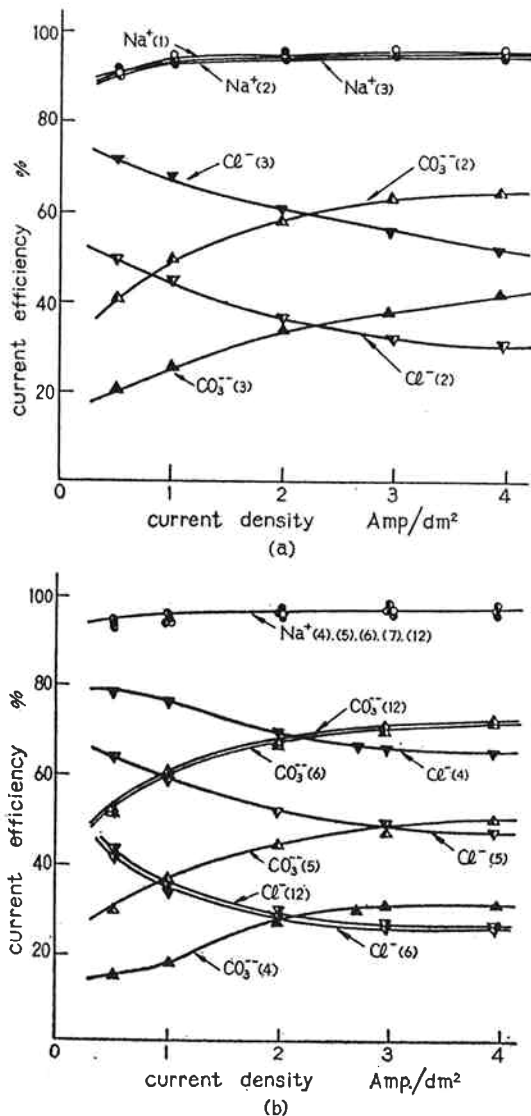


Fig. 2 Current density vs. Current efficiency (Numbers refer to series.)

次に図3に希釈液全濃度と電流効率の関係を示した。ここで,  $\text{Na}^+$ の電流効率は濃度によってほとんど変化しないため省略した。いずれの電流密度においても, 濃度の低下と共に  $\text{CO}_3^{2-}$ の電流効率は上昇し,  $\text{Cl}^-$ のそれは低下しただいに特定の電流効率に収束する傾向を示している。また図4に希釈液の炭酸ソーダ当量分率と電流効率の関係を示した。当然のことながら炭酸ソーダの当量分率の低下と共に  $\text{CO}_3^{2-}$ の電流効率は低下し, それと対象的に  $\text{Cl}^-$ の電流効率は上昇する。

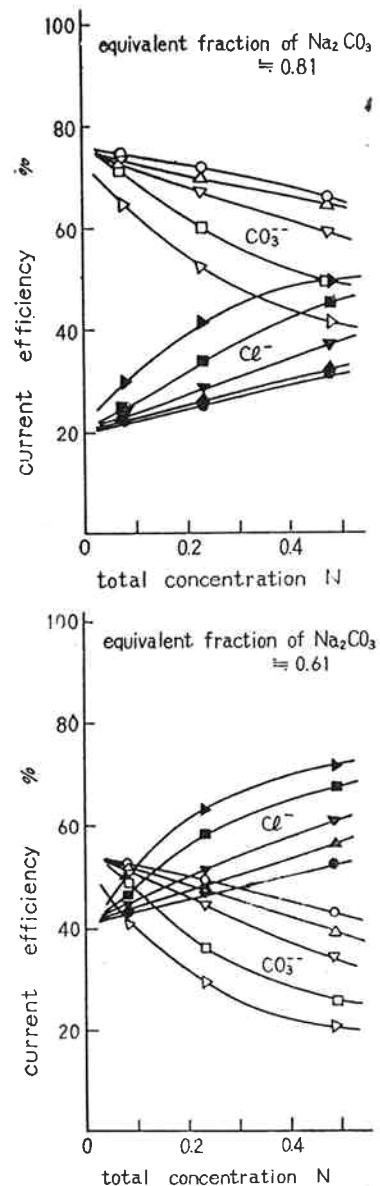


Fig. 3 Relations between current efficiency and total concentration of the solutions in the compartments II and IV

○, ●. current density 4 Amp./dm<sup>2</sup>  
 △, ▲. 3 Amp./dm<sup>2</sup>  
 ▽, ▼. 2 Amp./dm<sup>2</sup>  
 □, ■. 1 Amp./dm<sup>2</sup>  
 ▷, ▶. 0.5 Amp./dm<sup>2</sup>

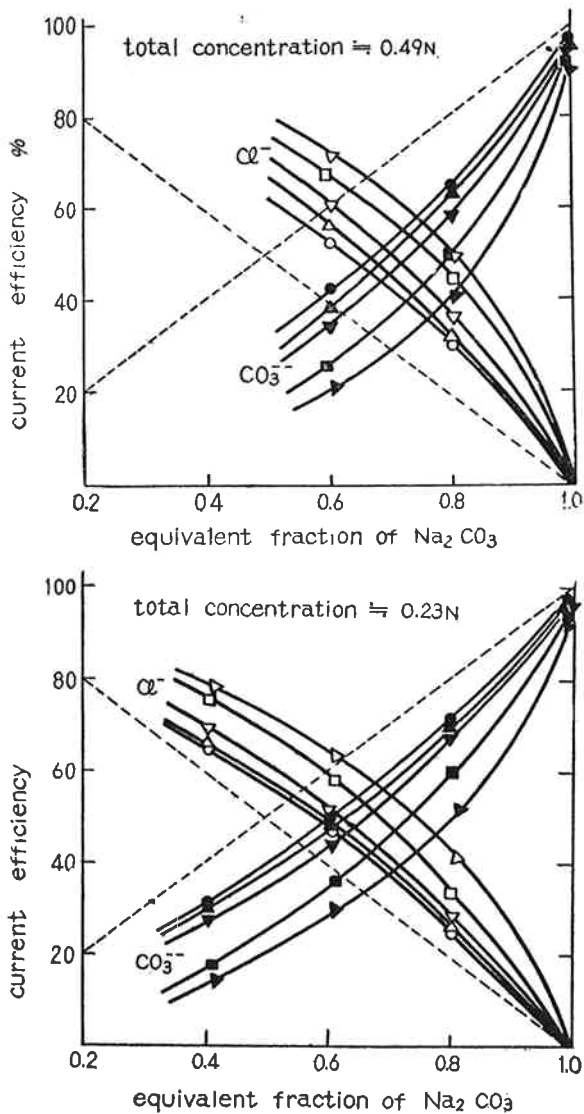


Fig. 4 Relations between current efficiency and equivalent fraction of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  of the solutions in the compartments II and IV.

○, ●. current density 4 Amp./dm<sup>2</sup>  
 △, ▲. 3 Amp./dm<sup>2</sup>    ▽, ▼. 2 Amp./dm<sup>2</sup>  
 □, ■. 1 Amp./dm<sup>2</sup>    ▷, ▶. 0.5 Amp./dm<sup>2</sup>

以上示した各図より明らかなごとく、操作条件によって可成り変化するも、常に  $\text{Cl}^-$  が  $\text{CO}_3^{2-}$  より選択的に濃縮される傾向を示しているが、以下この点を中心に考えてみる。

一般に濃縮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。<sup>2)</sup>

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

ここで  $\alpha_i = t_i^K - t_i^A$

$I$  ; 電流密度     $(\Delta \dot{M}_i)_{I=0}$  ; イオンの拡散速度  
 $t_i^K, t_i^A$  ; 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。

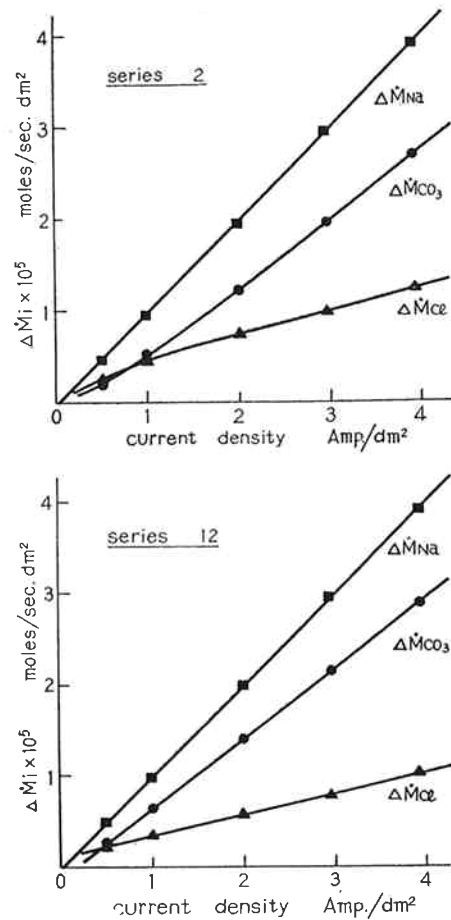
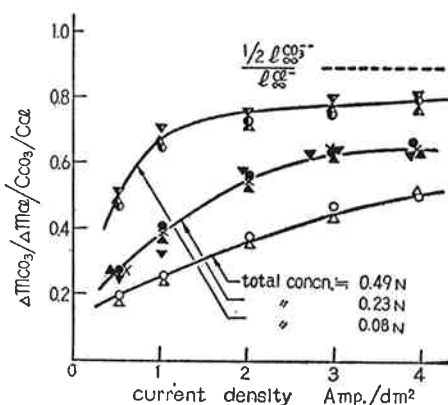


Fig. 5 Relations of current density to transfer rate (moles of  $i$  ion transferred to compartment III per unit time)

ここで行った実験では同じ series の各実験の  $(\Delta \dot{M}_i)_{I=0}$  の値は一定とみなしてさしつかえないので、電流密度によって  $\alpha_i$  が変化しなければ当然  $\Delta \dot{M}_i - I$  線図は直線関係にある。図5に一例として series 2 および12の各イオンの増加速度を示した。この図からも明らかなごとく、いずれのseriesにおいても  $\Delta \dot{M}_{\text{Na}}$  は  $I$  に対して直線関係にあったが他方  $\Delta \dot{M}_{\text{CO}_3}$ ,  $\Delta \dot{M}_{\text{Cl}}$  は様子を異にした。たとえば series 2 の  $\Delta \dot{M}_{\text{CO}_3}$ ,  $\Delta \dot{M}_{\text{Cl}}$  は 2 Amp./dm<sup>2</sup> 以下において直線性から外れている。また series 12 のように 0.5~4 Amp./dm<sup>2</sup> の範囲内で直線関係にあるものでも、0.5 Amp./dm<sup>2</sup> 以下の電流密度において直線性から外れるものと推測される。すなわち series 12 の  $\Delta \dot{M}_i - I$  線図の直線の外挿値より求めた  $(\Delta \dot{M}_i)_{I=0}$  と拡散実験より求めた値との比較は表2に示したごとくかなり異っているので、当然 0.5 Amp./dm<sup>2</sup> 以下の低電流密度において  $\Delta \dot{M}_i - I$  線図が直線性から外れ、 $(\Delta \dot{M}_i)_{I=0}$  値は拡散実験値に近づくものと推測せざるを得ない。このような直線性からの外れは当然  $\alpha_i$  の変化を意味するものである。

**Table 2** Diffusion rates observed and Calculated from Fig. 5, in series 12.

diffusion rates.	Obs. by diffusion expt.	Calc. from Fig. 5
$(\Delta \dot{M}_{\text{CO}_3})_{I=0} \times 10^6$ moles/sec.dm <sup>2</sup>	0.07	-1.2
$(\Delta \dot{M}_{\text{Cl}})_{I=0} \times 10^6$ moles/sec.dm <sup>2</sup>	-0.13	1.1

**Fig. 6** Separation factor vs. current density  
○; series 2, △; 3, ●; 6, ▲; 5, ▼; 4, ×; 12  
●; 9, ▲; 10, ▼; 11.

このような輸率変化の電流密度に対する依存性は定性的に図6に示した電流密度と分離率（濃縮室の $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ の増加比を希釈室の $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ の濃度比で除した値）の関係より明らかとなる。ここで分離率は見かけ上の移動速度比に相当するものと考えられるが、これより電流密度小なるほど、また希釈液全濃度が大きなるほど $\text{Cl}^-$ を選択的に濃縮する。すなわち、 $\text{CO}_3^{2-}$ の輸率が小さくなることを示している。また、たとえばseries 4, 5, 6, 12の分離率は比較的良好一致を示しているが、これは希釈液および濃縮液の組成は分離率に著しい影響を与えないことを示すもので、やや興味ある点である。

**Table 3** Selectivity coefficient for carbonate-chloride exchange with anion exchange membrane.

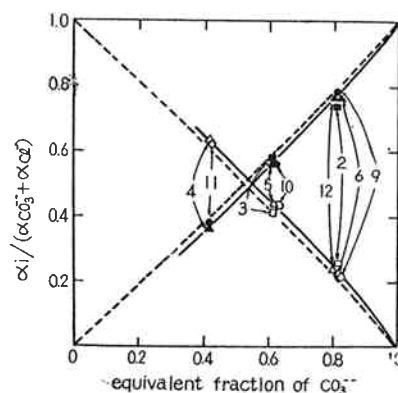
Expt. No.	1	2	3
$C_{\text{CO}_3} + C_{\text{Cl}} \text{ (N)}$	1.99	1.99	0.25
$C_{\text{CO}_3}/C_{\text{Cl}}$	3.98	3.98	4.00
$\bar{C}_{\text{CO}_3}/\bar{C}_{\text{Cl}}/C_{\text{CO}_3}/C_{\text{Cl}}$	0.082	0.087	0.19

( $\bar{C}$  and  $C$  refer to concentration of internal and external solutions, respectively.)

このように $\text{CO}_3^{2-}$ に比べ $\text{Cl}^-$ がより選択的に濃縮される原因の一つとして、用いた陰イオン交換膜の $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ に対する選択吸着性の差異の影響が考

られる。表3に用いた陰イオン交換膜の交換平衡実験結果を示した。膜内の $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ の濃度比を外液のその比で除した選択係数が1より小さいことはこの膜が $\text{Cl}^-$ 選択吸着性であることを示すものである。そして外液全濃縮度が大きいほど選択性が著しくなる。前述の分離率が1より小さく、かつ希釈液全濃度が大きくなるほど小さくなることは、選択吸着性の差異、すなわち、膜内濃度の変化より定性的に説明できる。平衡時における選択吸着性の影響は低電流密度において著しく、電流密度の上昇と共にこの影響はしだいに失なわれる、すなわち分離率が図6に破線で示した自由溶液中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。<sup>3)</sup>

そこで、高電流密度における $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ の輸率がどのような値になるか簡単に検討した。前述の $\Delta \dot{M}_i - I$ 線図において、高電流密度における直線部分の傾斜より電流密度が非常に高くなった場合の輸率 $\alpha_i$ を求め得る。結果を図7に示した。ここで破線で示したのは無限希釈自由溶液中における計算値である。これより希釈液の濃度、組成の如何にかかわらず、自由溶液中の値に近く、高電流密度になると $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{Cl}^-$ の輸率比は自由溶液中の値に近づくことを示している。

**Fig. 7** Transport numbers for  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  at high current density  
(.....refer to that in free solution, and number refer to series)

同符号イオン間の選択透過性については、陽イオン交換膜について検討した二、三の報告<sup>3) 4) 5) 6)</sup>にも見られるごとく、交換平衡時における選択吸着性または固定電荷との相互作用の強弱ならびに電流密度が、陰イオン交換膜の場合にも大きく関与することが明確になったわけで、ここに用いたような $\text{Cl}^-$ 選択吸着性の強い陰イオン交換膜をこのような電解濃縮に適用することは $\text{CO}_3^{2-}$ より $\text{Cl}^-$ が選択的に濃縮されるため非常に不利であり、またたとえ電流密度を上昇しても自由溶液中の輸率比以上に選択的に $\text{CO}_3^{2-}$ を濃縮し得な

希薄炭酸ソーダ溶液の多膜電解濃縮について

いことが判明した。したがって、電流効率の面より考えれば、 $\text{Cl}^-$  選択吸着性が小さいかまたは、 $\text{CO}_3^{--}$  選択透過性を有する陰イオン交換膜を用い、さらに陰イオン交換樹脂塔より得られる炭酸ソーダ溶液中の食塩混入量をできるだけ小さくする手段を講じることが本濃縮法をさらに有利にする要点だと考えられる。

#### 4. むすび

イオン交換膜を利用した多膜電解濃縮ソウを用いて、炭酸ソーダ・食塩混合溶液の微分的濃縮実験を行い、各イオンの電流効率について検討した。その結果、次の諸点が明らかとなった。

- (1)  $\text{Na}^+$  の電流効率はいずれの条件においても95%前後の値を示し、非常に良好であった。
- (2)  $\text{CO}_3^{--}$  の電流効率は電流密度の上昇、希釈液全濃度の低下、希釈液中の炭酸ソーダの当量分率の上昇とともに大きくなり、逆に  $\text{Cl}^-$  の電流効率は低下する。
- (3)  $\text{CO}_3^{--}$  と  $\text{Cl}^-$  の輸率比は、低電流密度においては

非常に小さいが、電流密度の上昇とともに大きくなりしだいに自由溶液中の値に近づく。しかし、いずれの条件においても  $\text{Cl}^-$  が選択的に濃縮されることはさげられない。

本研究の大要は日化中四国支部岡山地方大会 (1959年) において発表した。

#### 文 献

- 1) 小坂, 江村, 脇山; 東洋ソーダ研究報告 3 No. 2 30 (1959)
- 2) 坂井, 清山; 電化 24 274 (1956)
- 3) 石橋; 工化 61 798 (1958)
- 4) Gregor, Wetstnoe: Discuss. Frad. Soc., 21, 162 (1956)
- 5) 織田, 村越, 齊藤, 松田; 電化 25 328 (1957)
- 6) Woermann, Bonhoeffer, Helfferich: Z. Physik. Chem., 8, 265 (1956)