

炭酸カリウムの製造

木 佐 木 尚
杉 岡 輝 明
小 坂 勇 次 郎

The Preparation of Potassium Carbonate

Hisashi Kisaki
Teruaki Sugioka
Yujiro Kosaka

The transfer rate of each K^+ , Cl^- , CO_3^{--} and water passing through the cation exchange membrane was measured with the production of K_2CO_3 in view.

In order to get as high a concentrated solution of K_2CO_3 as possible, we combined KCl solutions (1,2,3,N) and K_2CO_3 solutions (4,6,8N) which had been separated by the cation exchange membrane, and then electrolysed these solutions under the condition in which the current density was maintained at $0.65\sim 7.0$ A/dm².

The larger the concentration difference between KCl and K_2CO_3 solutions, the larger the transfer rate of water became, and only diluted K_2CO_3 solution was obtained as the result.

It was also found that as the concentration of KCl solution, which was used, increased, K_2CO_3 solution became more contaminated by Cl^- .

When a small current density was applied, this process was found to be impractical. But, at in all cases, the current efficiency was very good, because the large quantity of water permeates through the membrane to the cathode.

1. まえがき

K_2CO_3 は現在、水銀電解法で一たん KOH をつくり、それに CO_2 ガスを反応させてつくられているようである。一方、溶解度の関係でアンモニアソーダ法の応用できないのは衆知のことであるから、我々は隔膜のかわりにイオン交換膜を使用した電解槽によって K_2CO_3 の製造を試みた。

原理は先に重炭酸ソーダの製造を行った方法¹⁾と全く同様であり、Na 塩のかわりにK塩を用いた点異なるだけである。本法は隔膜電解法の一つであり、従来の石綿にかわって陽イオン交換膜を用い、その陽イオン選択透過性の故に原料液と生成液を混合することなく高い電流効率を維持できる点が特徴である。もし陽イオン交換膜が完全選択性を有するならば、原料KClの一部が混入することもなく、かつ水銀法より消費電力も小さくならざるはずであるが、実際の膜については各種の条件が加わり満足すべき結果ではなかった。

既存の方法も、ここに試みた方法も K_2CO_3 は水溶液として得られるから、いずれも水を除かねばならない。そこで、できるだけ濃厚な状態で得られることが

望ましい。かかる観点から、原料 KCl および生成 K_2CO_3 溶液の濃い条件下でイオン交換膜の特性を知る必要が生じたので、後述する装置を用いて各イオンや水の透過速度を測定した。濃厚溶液の場合はイオン交換膜の特性として従来からも知られているごとく²⁾ 選択透過性が低下し、拡散によるイオンならびに水の浸透量がいちじるしく増加した。

2. 実験方法

〔1〕炭酸カリ製造法の概要

先に報告した重炭酸ソーダ製造法と同じく、イオン交換膜の選択透過性を利用して、KCl を電解すると同時に陰極液中に生ずる OH^- を CO_3^{--} に変え、易動度の大きいことによる電流損失を防ぐ方法である。原理図ならびに製造方法については本誌 (4巻1号 P.13 1960) にやや詳しく述べた。その主要部分は陰陽両電極間にアニオン交換膜とカチオン交換膜を有する三室型電解槽であり、適当な濃度の KCl 溶液と CO_2 ガスとが原料となる。まず電解槽の中央室に流入せる KCl 溶液中の Cl^- は陽極室に泳動して極より Cl_2 ガスとして遊離し、カチオン交換膜を通して陰極方向に

泳動せる K^+ は一応 KOH として蓄積される。しかし同室へ $KHCO_3$ 溶液を循環させることにより K_2CO_3 として取得される。

なお各極室へ移動する水はイオン交換膜を隔てておかれた溶液の濃度に基く浸透圧の差、および電流密度によって異なるが、その絶対値はイオン交換膜の特性と、存在するイオンの特性によって規定される。

本プロセスによって得られる陰極液は $KHCO_3$ と K_2CO_3 の混合溶液であるが、いずれも Na 塩の場合に比べ溶解度は相当大きいので、後の工程にて水を分離するのに都合のいいよう常に濃厚な状態で得たい。しかしカチオン交換膜を隔てて KCl と K_2CO_3 の濃厚溶液がおかれている系においては Cl^- と CO_3^{--} は同膜中を互に逆の方向に拡散して、 Cl^- は K_2CO_3 を汚染し、 CO_3^{--} は電流効率低下の原因となる。両液間の濃度差が大きい時には、浸透圧による水の移動量も大きく、定常状態においてはとうてい希望する濃度の液が得られないことになる。

〔2〕実験装置および操作

本プロセスはイオン交換膜を用いて陰極室へ泳動する K^+ の輸率を上昇せしめた点に特徴があるので、原料液 (KCl) 生成液 (K_2CO_3) の濃度や電流密度の影響をみるために図1の装置を用いた。 C_1 カチオン交換膜をはさんで K_2CO_3 溶液と KCl 溶液をおいた場合各イオンはそれぞれ矢印の方向に移動するが Cl^- だけは拡散方向と電氣的泳動方向は逆になる。

セルはカチオン交換膜2枚、アニオン交換膜2枚で5室に区分してあるが注目しているのは C_1 膜である。アニオン交換膜は単に陽極の影響を受けぬように用いたもので、Ⅲ室の KCl 溶液は濃度変化のないようかくはんすると同時に大量を流した。Ⅳ室はⅤ室の溶解 Cl_2 に影響されぬようもうけたものでⅢ室と同一溶液を流した。 C_2 のカチオン交換膜は C_1 に及ぼす陰極の影響をふせぐことと、長時間にわたる電解中にできるだけ K_2CO_3 濃度を一定に保つために用いたものであ

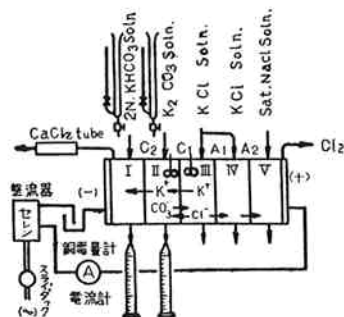


Fig. 1 Experimental apparatus for electrolytic transfer measurements.

る。セルの大きさは見かけ上の膜面積 $45cm^2$ (樹脂部面積約 $22cm^2$)。各室容積約 $100cc$ の塩化ビニール製円筒である。

電解前の液はビュレットにてはかりとり、ⅠⅡ室に入れた残部は電解中に極端な液面高さや濃度の変化がないように少しずつ流した。電解後の液はメスシリンダーで測ると共に、 H_2 ガスに伴って逃げる水は $CaCl_2$ 管で捕え、セルや膜面に付着している液は蒸留水で洗い出して容積を補正した。電解時間は1~7時間で約11,000クーロンの電気を流した。

使用したイオン交換膜はすべて当社製造のもので、カチオン交換膜の性能については前報¹⁾ 記載のものと同一である。膜の厚みはみかけ上 $0.4\sim 0.5mm$ であるが補強用のサラン綱目中央部においては約 $0.01mm$ 程度である。この点膜の電気抵抗は小さくなるが一方拡散による汚染または損失の大きくなる不利は免れない。

3. 実験結果

実際に生産を行なうに当っては取得陰極液濃度の高い方が有利である。そこでⅡ室には、4, 6, 8, N の K_2CO_3 溶液を用い、その各々に原料液として1, 2, 3, N の KCl 溶液を組合わせ各種の電流密度下で測定を行なった。

表1は C_1 のカチオン交換膜単位面積を通過する K^+ の泳動量を示したものである。カチオン交換膜の輸率100%と仮定した場合の理論泳動量と比べると、いずれも95%以上の電流効率を示しはなはだ良好な値であった。

Table 1 Migration rate of K^+ (meq./dm²·hr.)

| Conc. C. \ D. (A/dm ²) | 7.0 | 5.0 | 3.0 | 1.5 | 0.65 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| ^N ^N 4-1 | 262 | 186 | 112 | 56 | 23 |
| 6-1 | 257 | 185 | 112 | 57 | 24 |
| 8-1 | 260 | 185 | 110 | 56 | 24 |
| 4-2 | 261 | 185 | 110 | 54 | 23 |
| 6-2 | 256 | 184 | 107 | 54 | 23 |
| 8-2 | 258 | 185 | 109 | 56 | 24 |
| 4-3 | 259 | 184 | 108 | 53 | 24 |
| 6-3 | 256 | 185 | 108 | 55 | 24 |
| 8-3 | 255 | 185 | 109 | 55 | 24 |
| Theo. | 261 | 187 | 112 | 56 | 24.3 |

膜電位の値等から推定されるイオン交換膜の輸率は外液が濃厚になる程 Donnan 浸透塩の量が増すために低下するのが普通である。それにもかかわらずこのように高い値を維持しているのは浸透圧差による水の移動方向が CO_3^{--} の漏出を阻止する方向にあるためと

考えられる。

表1にて濃度を示す数字は前がII室の K_2CO_3 溶液、後がIII室のKCl溶液のものである。なお使用液濃度が高いのでイオン交換膜その他に吸着または付着せる溶質量が多くなり測定値は誤差を伴い易い。本実験でも電流効率値は約±3%の誤差を含んでいる。

水の移動については図2に示したごとくになった。イオン交換膜を挟んでおかれた溶液の濃度比が大きいほど移動量は大きい。図に示したのはI II室の容積増加速度であって純粋に水そのものではないが、実験前後の濃度変化は小さいから一応水の増加量とみなしてよいと思う。

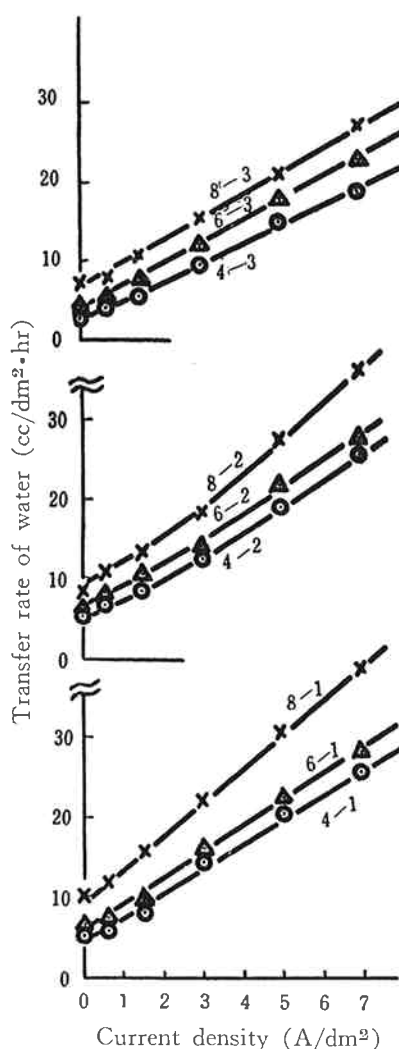


Fig. 2 Transfer rate of water (at Room Temp.)

この増加した水が、電気泳動によるものと浸透圧差によるものの二つより成っているものと仮定すれば、常用される範囲の電流密度 $3A/dm^2$ における後者の割合は表2のごとくなる。電流密度の小さい範囲ではますます大きくなり決して小さい値ではない。

表3は電場方向とは逆向きにIII室よりII室へ向ってカチオン交換膜中を拡散する Cl^- の移動速度を示した

Table 2 The ratio of permeated water based on osmotic pressure difference. (%)
Current Density $3 A/dm^2$

| $K_2CO_3 \backslash KCl$ | 1 N | 2 N | 3 N |
|--------------------------|-----|-----|-----|
| 4 N | 42 | 41 | 37 |
| 6 N | 44 | 45 | 41 |
| 8 N | 47 | 45 | 44 |

Table 3 Migration rate of Cl^- (meq./dm²·hr.)

| Conc. \ C.D.(A/dm ²) | 7.0 | 5.0 | 3.0 | 1.5 | 0.65 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| $4-1^N$ | 0.4 | 0.8 | 1.8 | 3.6 | 5.7 |
| 6-1 | 0.7 | 1.5 | 2.4 | 4.9 | 6.9 |
| 8-1 | 1.6 | 3.5 | 5.9 | 8.9 | 12.5 |
| 4-2 | 4.5 | 6.1 | 6.8 | 7.8 | 10.3 |
| 6-2 | 5.4 | 6.2 | 7.0 | 9.8 | 13.9 |
| 8-2 | 7.1 | 9.5 | 11.8 | 15.2 | 18.0 |
| 4-3 | 7.8 | 10.2 | 13.3 | 16.1 | 18.5 |
| 6-3 | 8.5 | 14.1 | 15.0 | 18.6 | 21.8 |
| 8-3 | 11.4 | 15.3 | 17.7 | 22.5 | 25.7 |

ものである。電流密度の小さい時は原料 KCl 溶液の濃いことおよび浸透水の多いことに助けられてはなはだ大きな値である。表1に示した K^+ の泳動速度はI II室に増加したアルカリの量で示してあるが、そのほか表3に示した Cl^- の移動速度に相当する K^+ が移動しているはずである。両表を比較する時、条件によってはほぼアルカリ増加量に等しい KCl の混入がみられる。

これら Cl^- および K^+ の通過と同時に図2に示した水がやはり同じ方向へ移動している。各イオンの移動速度を水の移動速度で除し、濃度の単位で表現したのが表4、表5である。 K^+ は電氣的泳動によるものと単に KCl として拡散浸透し来たものの二つより

Table 4 The concentration of Cl^- when it is passing through the cation exchange membrane. (eq./l)

| Conc. \ C.D.(A/dm ²) | 7.0 | 5.0 | 3.0 | 1.5 | 0.65 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| $4-1^N$ | 0.02 | 0.04 | 0.13 | 0.50 | 0.94 |
| 6-1 | 0.02 | 0.07 | 0.15 | 0.48 | 0.78 |
| 8-1 | 0.04 | 0.12 | 0.27 | 0.56 | 1.07 |
| 4-2 | 0.17 | 0.32 | 0.54 | 0.93 | 1.58 |
| 6-2 | 0.20 | 0.30 | 0.51 | 0.99 | 1.67 |
| 8-2 | 0.19 | 0.35 | 0.64 | 1.15 | 1.75 |
| 4-3 | 0.41 | 0.70 | 1.36 | 2.72 | 4.6 |
| 6-3 | 0.37 | 0.79 | 1.25 | 2.07 | 3.4 |
| 8-3 | 0.42 | 0.72 | 1.15 | 2.15 | 3.2 |

Table 5 The concentration of K^+ when it is passing through the cation exchange membrane. (eq./l)

| Conc. \ C.D.(A/dm ²) | 7.0 | 5.0 | 3.0 | 1.5 | 0.65 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| ^N 4—1 | 10.2 | 9.1 | 8.2 | 7.5 | 4.8 |
| 6—1 | 9.0 | 8.4 | 7.1 | 6.2 | 4.0 |
| 8—1 | 6.8 | 6.1 | 5.2 | 4.1 | 3.0 |
| 4—2 | 10.4 | 10.0 | 9.1 | 7.3 | 4.9 |
| 6—2 | 9.4 | 8.7 | 7.9 | 6.2 | 4.5 |
| 8—2 | 7.3 | 7.0 | 6.4 | 5.3 | 3.8 |
| 4—3 | 14.0 | 13.0 | 12.5 | 11.7 | 10.0 |
| 6—3 | 11.4 | 11.0 | 10.2 | 9.3 | 8.3 |
| 8—3 | 9.8 | 9.5 | 8.3 | 7.3 | 6.2 |

成っていると考えられるが、後者の割合は表4表5を比べてみればわかるごとくはなほ大きな値になることもある。

本プロセスによって K_2CO_3 溶液を製造するに当っては、経済性の点も加味して、できるだけ高い濃度で得られること、できるだけ Cl^- による汚染の少ないこと、消費電力の小さいこと等が要求される。しかし前述の結果が示すようにこれらの諸要求を同時に十分満足させる範囲はないが、ある程度の満足を得られる範囲は存在する。

4. むすび

電解法による K_2CO_3 の製造を目的として、特に高濃度領域におけるカチオン交換膜の選択透過性をしらべた。

本法の成否はイオン交換膜の選択透過性一つにかかっているが、後の操作において工業的に有利なように陰極室に循環する K_2CO_3 溶液の濃度を上昇すれば、当然原料 KCl 溶液との濃度差による浸透液量が多くなり、定常的に高濃度 K_2CO_3 溶液が得られなくなる。

又原料 KCl 溶液濃度が高くなると拡散によって陰極室に侵入する KCl の量が多くなり、不純な K_2CO_3 溶液しか得られなくなる。 Cl^- による汚染の程度は、原料 KCl 溶液濃度が高く、電流密度の低いほど急激に激しくなる。

さらに、いわゆる拡散によって陰極室に侵入する Cl^- および水の量はイオン交換膜の特性でもあるが、同種の膜なら厚みの大なるほど少なくなることが考えられる。今後イオン交換膜に改良を加え、多少電気抵抗を増しても緻密にして厚い膜、すなわち拡散の少ない膜を用うるならば本プロセスの成立する可能性もあるが、ここに用いた膜は濃厚な K_2CO_3 溶液を得る場合には有効でなかった。

文 献

- 1) 小坂, 木佐木, 藤田: 本誌 4 卷 1 号, 13, 1960
- 2) N. W. Rosenberg, J. H. B. George & W. D. Potter: J. Electrochem. Soc. 104, 111 (1957)