

無機化学工業とイオン交換樹脂

——とくにイオン交換膜とイオン交換法による海水処理について——

山 辺 武 郎

1. 無機化学工業について

無機化学工業は無機製品の製造を取り扱う工業であるが、無機製品を水溶液として取り扱う場合は、イオンとして存在するのが普通であるので、一応イオン交換の研究の対象となる。

とくに工業に用いる用水の処理は広義では無機化学工業として取り扱われるが、この場合はイオン交換法は、最も有力な手段として登場してくる。

一般に無機製品の製造には濃厚溶液を用いる場合が多い。これはその方が製造に便利なのが第一の原因であるが、イオン交換法を除いては稀薄溶液を用いると、ほとんどその処理方法が無いこともその一因である。

しかし無機化学工業のうちには、どうしても濃厚溶液を用いることができない場合がある。たとえば上にのべた水処理はその最も重要な例であるが、そのほかに海水処理、種々の化学工業における廃水処理などがその例である。この場合にはイオン交換法がもっとも重要なあるいは唯一の方法である。

無機化学工業において水溶液を次の3種類に分類することは一つの考え方である。

- 1) 濃厚溶液 (10%以上)
- 2) 中程度の濃度の溶液 (0.05% (500 ppm)~10%)
- 3) 稀薄溶液 (500 ppm 以下)

濃厚溶液では従来行なわれた沈殿法、蒸発法、結晶法などにより無機製品を製造することが割合楽に行なわれるので、特別の場合を除いて、イオン交換法を利用することはない。

中程度の濃度の溶液はたとえば海水などであるが、これは従来ほとんどその処理方法が無いといわれたものである。特別な気候の地方では海水を太陽熱のみで蒸発し食塩の結晶をとることを行なっているが、とくにわが国のように気候に恵まれない地方では、結局よい方法が無いということになっていた。しかしこの程度の溶液はイオン交換膜としては、もっとも都合のよい濃度である。このため海水処理はイオン交換膜の最も重要な用途として登場することとなった。

稀薄溶液についてはほとんど粒状イオン交換樹脂の独り舞台である。たとえば水処理の場合がこれに当たり、

最も重要な用途として早くから登場し、今日でもその地位をますます固めている状態である。

種々の脱塩法においてその原水の濃度と方法のコストの比較を簡単にのべてみる¹⁾。得られる淡水は数百 ppm (ただし CaCO_3 として) とすると、すでに原水の濃度が 2,000 ppm になるとイオン交換樹脂法が最も高価になる。イオン交換膜法は原水の濃度が 2,000~10,000 ppm では最も安価な方法であるが、10,000 ppm (1%) をこすと次第にイオン交換膜法は高価になり、蒸発法と優劣がつかなくなり、数%以上にもなると蒸発法の方が有利となる。この比較には電力費、膜の原価など未確定の部分も含んでいるが、大体の傾向を表わしているものである。海水をイオン交換膜法で脱塩した場合、淡水原価が 250~500円/m³ 程度になるものと考えられる²⁾。逆にイオン交換膜法により得た塩の価格は、わが国の塩田法より廉くなることは確実であるが、輸入塩の価格トン4,000円以下にするにはなお相当な努力が必要であろう。

本編ではまずイオン交換法の特長についてのべ、つぎとくにイオン交換膜の製法と性質について紹介し、ついでイオン交換樹脂およびイオン交換樹脂膜による海水処理について言及することとした。

2. イオン交換法の特長

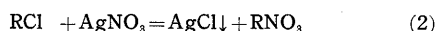
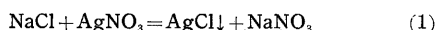
イオン交換法は前にのべたようにイオン交換膜は中程度の濃度の溶液に、粒状イオン交換樹脂は稀薄溶液に適した方法であるが、そのほかにイオン交換法としての特長をもっている。このため処理液の濃度が必ずしも上の条件に合わない場合でも研究の対象となり得る。

まず粒状イオン交換樹脂を用いるイオン交換法では

- 1) 陽イオンと陰イオンとを分離して考えること
- 2) 非常に高純度の製品が得られること
- 3) 再生によりくりかえし用いるが、イオン交換樹脂そのものは比較的高価であること

などの特長がある。

陽イオンと陰イオンとを分離して考えることは、次の例について説明してみる。

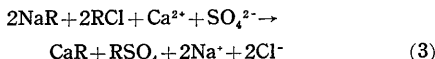


すなわち(1)式は硝酸銀溶液に食塩水を加えて塩化銀の

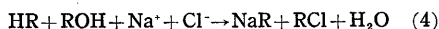
沈殿を得る方法で、(2)式は硝酸銀溶液に塩素型の陰イオン交換樹脂を加えて同じく塩化銀の沈殿を得る方法である。

(1)式の場合は塩化銀の沈殿をつくるのに無関係のナトリウムイオン(Na⁺)の存在を必要とするが、(2)式の場合は陽イオンはぜんぜん無くても塩化銀の沈殿をつくるができる。(2)式の場合もちろん塩素型の陰イオン交換樹脂をつくるには何か塩素イオン(Cl⁻)を含む溶液が必要であるが、それは塩酸であっても食塩であっても塩化カルシウムであっても、またその混合溶液であっても良いわけである。この場合はあまり適当な例でないかも知れないが、時に(1)式の反応の際の陽イオンの存在が邪魔になる場合もあり、しかも(2)式のRClへの再生には差支えないという場合にはイオン交換法が成立する。筆者はこの方法を海水からカルシウムイオンの除去すなわち海水の精製に適用した。

次に非常に高純度の製品が得られることについては、たとえば純粋の食塩を得るには



(3)式のようにナトリウム型の陽イオン交換樹脂と塩素型の陰イオン交換樹脂とを十分大量に用いると、溶液中の不純物は全部除かれて、非常に高純度の製品を得ることができる。この方法は水処理、分析化学方面に用いられている。とくに水素型の強酸性陽イオン交換樹脂と水酸型の強塩基性陰イオン交換樹脂を用いると



(4)式のように電導度水に匹敵するような純度の水(純水)を工業的に製造することができて、高压汽カン、原子力工業に大いに貢献した次第である。

最後に再生によりくりかえし用いるが、イオン交換樹脂そのものは比較的高価であることについては、イオン交換法の特長でもあり、また欠点にもなっている。樹脂は普通数百サイクルの使用に耐え、そのためコストを低下することができるが、再生は不連続で行なわねばならないのと、再生を完全に行なうことは得策でない点などがあり、いろいろと制約をうけることとなる。

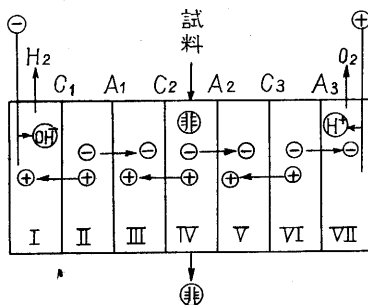
イオン交換膜を用いるイオン交換法については次のような特長がある。

- 1) 陽イオンと陰イオンと非イオン性物質を同時に分離しうること。
- 2) 再生を電流によって連続的に行ないうること。
- 3) 陽極および陰極ではそれぞれ電解がおこり酸性およびアルカリ性になること。

粒状イオン交換樹脂を用いる方法は、陽イオンあるいは陰イオンを捕集して再生剤で溶離するので、陽イオンと陰イオンと非イオン性物質を同時に分離することはできないし、再生は不連続になる。これに対しイオン交換

膜法は上のにのべるような特長はあるが非常に高純度の製品を得ることはできない。

イオン交換膜を用いる方法は第1図に示すような原理で行なう。

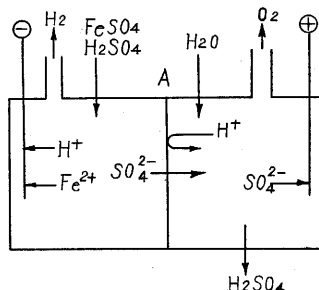


C_{1,2,3} 陽イオン交換膜
A_{1,2,3} 陰イオン交換膜

第1図 イオン交換膜を用いる装置

すなわちIV室に試料を入れると、非イオン性物質はそのままIV室に残り、陽イオンはIII室に、陰イオンはV室にうつる。もちろん、III、V室はそれぞれII、VI室より陰イオンおよび陽イオンが透過してくるが、それは任意に差支えないイオンを選ぶことができる。またI室は陰極による還元により水素ガスを発生し、アルカリ性(OH⁻)となるが陽イオン交換膜(C₁)によりOH⁻の透過を大体防ぐことができ、逆にVII室は陽極による酸化により酸素ガスを発生し、酸性(H⁺)となるが陰イオン交換膜(A₃)によりH⁺の透過を大体防ぐことができる。このような方法で実際に無機製品を製造した例はないが原理的に示したものである。すなわち、ここのにのべるように陽イオン交換膜は陽イオンのみを透過し、陰イオン交換膜は陰イオンのみを透過する性質があり、これを選択透過性といい、イオン交換膜の重要な性質であり、かつイオン交換膜を用いるイオン交換法の成立する理由である。

陽極および陰極で電解がおこり、それぞれ酸性およびアルカリ性になることは生じたH⁺; OH⁻が透過性が大きいため、一般には都合の悪いことである。そのためには室数を大にしていけるだけその影響をさけることが望ましい。しかし逆にこの性質を利用した方法も考えられる。



A: 陰イオン交換膜

第2図 硫酸による酸洗廃液の陰イオン交換膜による処理

第2図に示すのは鉄の硫酸による酸洗廃液から、鉄および硫酸を回収する方法³⁾で、陰極室で鉄イオンは還元されて鉄になり、硫酸イオンは陰イオン交換膜を通り、陽極室に入り陽極で硫酸となって回収される。

最後にこれらの方法に適当な溶液濃度

の存在する理由を説明する。

粒状イオン交換樹脂は、イオン交換によりイオンを捕集するには限度があり、交換容量以上のイオンを捕集することはできない。通常その場合の濃度は数 N であるので、かりに $0.5N$ の溶液を用いると、ただか樹脂の数倍程度の溶液しか処理できない。しかし稀薄溶液になると多量の溶液の処理が可能であり、かついかに溶液中のイオンが微量であっても、もしそのイオンが樹脂中に存在しないときは、交換平衡の関係でそのイオンを捕集することができる。したがって他の方法では処理が困難となる微量の不純物の除去が、この場合はかえて容易になる。この点が稀薄溶液の処理に、粒状のイオン交換樹脂が有利である理由である。

イオン交換膜の選択透過性は外部溶液が濃厚の場合に悪くなる。その原因は非対立イオン、すなわち陽イオン交換膜の場合の陰イオンがドナン膜平衡により浸透してくるからである。しかしまた外部溶液が稀薄溶液の場合は、水が純水に近くなるので比抵抗が大となり、結局電圧が上がりエネルギーの消費が大になる。したがって稀薄溶液の処理は不利であるし、またイオンを完全に除去することも得策でない。このためイオン交換膜を用いるイオン交換法はある適当な濃度の溶液が最も好都合のものとなる。

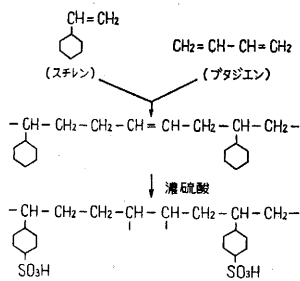
3. イオン交換膜の製法と性質

粒状イオン交換樹脂の製法および性質についてはすでにくりかえしのべられているので、ここではふれない⁹⁾。

イオン交換膜のうちここではイオン交換樹脂膜についてその種々の製法と性質について簡単にふれておく。

イオン交換膜には均質膜と不均質膜とがある⁹⁾。

均質膜は膜自体がイオン交換樹脂のみからなるもので1950年アメリカの Ionics 社の W. Juda によって発明されたもので⁶⁾、Juda はフェノールスルホン酸水溶液をホルムアルデヒドと 50°C で反応させ、縮合を一部行なわせた後膜状に成型し、 100°C で湿気存在の下に縮合を完成して陽イオン交換膜(商品名 Nepton CR-51, 61など)を製造し、また同様な方法でアミン縮合物をつくり弱塩基性の陰イオン交換膜(商品名 Nepton AR-111 など)



第3図 均質イオン交換膜の製造

を製造した。この膜には機械的強度を増すために耐酸性セインの網を補強剤として入れてある。

その後日本では桑田勉、古川貞雄および旭硝子KK⁷⁾がスチレン系のイオン交換膜の製造に成功した。粒状イ

オン交換樹脂の場合架橋剤に用いるジビニルベンゼンは、膜として成型するには硬すぎるので、ブナゴムの方法にならない、第3図に示すようにスチレンに架橋剤としてブタジエンを用い、得られた共重合物をロールで製膜し、これを濃硫酸中でスルホン化し、スルホン化と同時にさらに二重結合で架橋を進めた。この場合硫黄などで架橋する方法もっている。またこの方法によれば粒状イオン交換樹脂の場合と同様にクロロメチル化し、第三アミンと反応させて強塩基性陰イオン交換膜をつくることができる。

最近アメリカの American Machine of Foundry 社⁹⁾ではグラフト重合によるイオン交換膜の製造に成功した。ポリエチレンに適当な方法たとえば放射線によりスチレンをグラフト重合させ、ついで交換基を導入してイオン交換膜を製造している。

イオン交換膜とくに均質膜の製造は各社、各研究室の最も秘密とするところで詳細は不明であるが、旭硝子KK、旭化成KK、徳山曹達KKでは実用に値する膜が得られたように推察する。

不均質膜は粒状イオン交換樹脂に適当な結合剤を加えて成型したものであり、1950年アメリカの M. R. J. Wylie 等によって初めて試みられ⁹⁾、Rohm & Haas 社で一時試験的に出していた Amberplex C-1(陽)、Amberplex A-1(陰)などがそれである。

National Aluminate Corp. で出している Nalfilm は適当な重合度にとめたポリスチレンスルホン酸に結合剤としてポリアクリロニトリルなどを加え、共通の溶剤とてかし、平板上に流し溶剤蒸発により製膜している。この膜は 0.1 mm 以下の薄い膜である⁹⁾。

不均質膜は一般に均質膜に劣るとされているが、溶剤などを用い十分混和することを行なえば十分使用に耐える膜を製造しうる。膜の研究上不均質膜の有利な点是用いたイオン交換樹脂のイオン交換体としての性質、たとえば交換基の種類、架橋度などがよく判っていて、膜の性質とよく対照できることである。筆者の研究室ではこの方針によって不均質膜の試作を研究し、比較的良質の膜の試作に成功した。その方法をここに紹介することとする。

イオン交換樹脂は十分微粉砕したものをを用い、結合剤としてはポリ塩化ビニル(P. V. C.)、可塑剤としてジオクチルフタレート(D. O. P.)、溶剤としてシクロヘキサノンを用いた。

P. V. C. 10g と D. O. P. 10g を良く混和し、シクロヘキサノン 30 ml を加えよく攪拌して粥状とし、水浴上でときどきかきまぜながら透明となるまで加熱し、P. V. C. ペーストをつくる。

P. V. C. ペーストに微粉末状イオン交換樹脂を重量比で 1: 3~7 の割合に混和し、ついで $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ に加熱

しながらロールで良くねり溶剤が適量追い出されて、ロールに付着しにくくなったとき適当の厚みに製膜する。この方法は筆者の研究室の高井信治によるものでその労を感謝したい。

さてイオン交換膜として重要な性質は次のようである。

- 1) 選択透過性の良好であること。
- 2) 電気抵抗の小であること。
- 3) 機械的強度が大でありかつ耐久性のあること。
- 4) 電気浸透あるいは浸透圧による水の透過の小であること。
- 5) 拡散による溶質の移動の小であること。

選択透過性には二種類あり、普通の意味は異符号イオンの間の透過性、すなわち対立イオン（陽イオン交換膜の場合の陽イオン）の非対立イオン（この場合の陰イオン）に対する選択透過性である。これをよくするためには膜の固定イオン濃度を大にしなければならない。これには交換容量、すなわち乾燥樹脂 1g あたりの交換基の数を増せばよいが、ただ交換基の数を増しただけでは膨潤度が大きくなるので、架橋度を大にして抑える必要がある。しかし架橋度をあまり大にすることは、たとえばイオンの透過にはあまり好影響を与えない。固定イオン濃度としては 8N 程度が限度であろう。この選択透過性は濃度のことなる二つの同種塩の溶液で膜をはさみ、その間の膜電位の理論値よりのへだたりによって推測している⁹⁾。

もう一つの選択透過性は対立イオン同志、すなわち同符号イオンの間の選択透過性である。この性質はイオン交換膜の応用についても非常に重要であるが、問題が複雑であるので研究はあまり進んでいない。筆者はこの選択性について法則らしきものを考察しているが、残念ながらまだ数量的に表わすことには成功していない。この法則は同符号イオンの間の選択透過性については「イオン交換作用、すなわち捕集および溶離作用が大でかつ移動度の大きなものが選択透過性が大である」と表現することができる。分り易い表現をすれば「くっつき易く、離れ易く、動き易いイオンが最も透過し易い」ということができる。

この点について筆者の研究室における研究の一端を簡単に紹介しよう。まず捕集作用が大であることは通常のイオン交換の選択性が大であることを意味し、このため普通の強酸性陽イオン交換樹脂（交換基はスルホン酸基 (SO₃H)) よりつくった膜では、カルシウムイオンがナトリウムイオンよりも移動度が小であるにもかかわらず、透過性が大である。しかしイオン交換の選択性が大であっても透過性は大でない場合もある。たとえばアルギン酸の膜に対する第二鉄イオン (Fe³⁺) とアルミニウムイオン (Al³⁺) の透過性は Fe³⁺ がアルギン酸に対する選択性が

大にもかかわらず、Al³⁺ の透過性がやや大である。これは Fe³⁺ が溶離作用が小、あるいは離れにくいことを示している。またカルボン酸基を交換基とする陽イオン交換膜が Ca²⁺ の透過性が小になることもこれと同じ理由である。このように離れにくいのは、イオンがイオン交換体に対して普通のイオン交換作用のほかになんらかの特別な結合、たとえばキレート結合がおこって束縛されるのであろうと想像される。

またイオンの透過性は種々の条件によって影響される。電流密度を大にするとイオン交換作用の影響よりイオンの移動度の影響が大になる。たとえば強塩基性陰イオン交換膜に対する塩素イオン (Cl⁻) と硫酸イオン (SO₄²⁻) の透過性は、電流密度が小のときは Cl⁻ と SO₄²⁻ の透過性の差は小であるが、電流密度が大のときは Cl⁻ と SO₄²⁻ の透過性の差が大となる。すなわち電流密度が大のとき移動度の差が大きくなるからである。

両性イオンの透過性は pH の影響が著しく、pH が小のときは陽イオン透過性のものが pH が大になると陰イオン透過性となる。アミノ酸でもこの影響は顕著であるが、ただこの場合は等電点において、いずれの方向への透過性も極小、すなわち陽イオン交換膜、陰イオン交換膜の透過性がいずれも極小となる。この理由についてはまだよく判らないが、アミノ酸はいかなる pH でも両方向に移動することは新しく知られた興味ある事実である¹⁰⁾。

膜の電気抵抗は比抵抗と膜の厚みに分けて考えうる。もちろん比抵抗が小なる程、膜の厚みが薄い程電気抵抗は小である。膜の比抵抗は交換容量、すなわち乾燥樹脂 1g あたりの交換基の数と、含水量すなわち乾燥樹脂 1g あたりの水の量に関係し、交換容量、含水量が大であると比抵抗は小となる⁹⁾。均質膜の補強剤、不均質膜の結合剤はいずれも比抵抗を大にする。比抵抗は普通の膜では数百 Ω·cm 程度になっている。膜の厚みは薄いのがよく、Nalfilm は 0.1 mm 以下であるが、普通は 0.2~0.5 mm 程度である。一般に均質膜の方が電気抵抗は小さい。

機械的強度を大にし、かつ耐久性を大にするには膜を適当の硬さとし、化学的に安定でとくに酸化、酸、アルカリに耐えることが必要である。とくに膜の膨潤収縮がはなはだしいと、破損のおそれがあるので架橋度を大にするなどして防がねばならない。海水を取り扱うと微生物で汚損され膜を弱めることがあるが、あらかじめ塩素処理などを行なって防いでいる。不均質膜ではこの点を良くするには何といっても樹脂と結合剤を十分混合するためによくねるのが必要である。溶剤を用いる場合は溶剤が少なくなるとほろほろになり、多すぎるとべとついて良い膜ができない。また不均質膜で結合剤を多くし、均質膜でも補強剤を用いるのがよいが、それだけ電気抵抗が大になることはさげられない。

電気浸透による水の透過はある程度は止むを得ない。たとえば陽イオン交換膜は陰に帯電しているので、膜は陽極側に引張られるが、膜は動けないので、水が逆に陽極側から陰極側に移動する。一方陽イオンも同方向に動くので、結局電気浸透による水の移動はイオン交換膜による濃縮の効果を減殺することになる。八幡屋正は固定イオン濃度が大きなる程この水の移動が減少することを示した⁹⁾。

浸透圧差による水の透過、濃度差による溶質の拡散は膜が良質であればあまり大きくはない。この場合も均質膜が不均質膜よりこの損失が少ないといわれている。小田吉男、八幡屋正によればこれらの水の透過、溶質の拡散は膜の比抵抗と一定の関係をもち、比抵抗が大になるとこれ等の損失は小となる⁹⁾。

以上イオン交換膜に要求される種々の性質はお互いに両立しがたいものが多い。強いて順序を上げると機械的強度が大であることが第一で、選択透過性の良好であることが第二となる。その他イオン交換膜の使用目的によって適宜交換基を選び、架橋度をかえるなどすれば良いと思う。

4. 粒状イオン交換樹脂による海水処理

粒状イオン交換樹脂による海水処理は昭和 25~26 年頃までの一つの研究題目であった。その理由は

- 1) 何とかして海水より工業塩を自給したいこと。
- 2) イオン交換膜がまだ研究されていなかったこと。
- 3) イオン交換法には第 2 節であげた特長のあること。

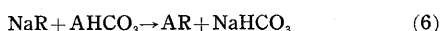
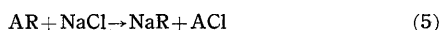
などである。

国内で塩を自給したいことは、わが国ソーダ業者の悲願であり、それが終戦直後の混乱により塩の輸入が不円滑となった時とくに痛切に感じられた。もちろんこれらのソーダ工業に用いる工業塩は、国内塩田における高価な塩はその対象にならない。その点では今日国内塩田が増産をつづけるに従い、企業整備の問題が起こってきたことからもうなずける。

海水は粒状イオン交換樹脂の処理の対象としては濃厚にすぎる。これに反しイオン交換膜は、海水程度の濃度はむしろ最適と考えてよい。イオン交換膜の出現によって粒状イオン交換樹脂による海水処理が、一応見捨てられたことは当然である。

しかしイオン交換法は、それ自身特長をもっているのので、なおその点について検討が進められている。

粒状イオン交換樹脂による海水処理の原理は、次のように表わしうる。



すなわち A という陽イオンを媒介として、陽イオン交換

樹脂を用い、NaCl すなわち海水で再生して NaR とし、それと A の重碳酸塩 (AHCO₃) 溶液とイオン交換させて重曹 (NaHCO₃) をつくり、ソーダ灰 (Na₂CO₃)、苛性ソーダ (NaOH) の原料とし、再び生じた AR はまた海水で再生をくりかえす。

普通工業的に重曹を製造するには、海水より得た食塩すなわち工業塩の飽和溶液にアンモニアガスと炭酸ガスを順次吹きこんで沈殿を得るのであるが、イオン交換法は海水のような稀薄溶液をそのまま用い、その中のナトリウムイオンのみを取り出しイオン交換樹脂に捕集し、これと重碳酸イオンを含む適当な塩とイオン交換させて重曹を得る。すなわちこの方法はイオン交換法の特長である陽イオンと陰イオンとを分離して考えることを巧みに利用したものである。

苛性ソーダ (NaOH) の製造は今日では食塩電解法を主とし、ソーダ灰の石灰乳による苛性化がこれについている。しかし適当な方法で濃厚な食塩水を得ることができれば



のように強塩基性陰イオン交換樹脂を用いても製造することができる。すなわち AOH という適当な塩基で樹脂を再生して ROH とし、ついで食塩水とイオン交換させて苛性ソーダを得ることができる。

陽イオン交換法では AHCO₃ として旭硝子 K K で重碳酸マグネシウム (Mg(HCO₃)₂) を用いる方法¹¹⁾、筆者は重碳酸アンモニウム (NH₄HCO₃) を用いる方法¹²⁾を研究し、陰イオン交換法では AOH として旭硝子 K K で石灰水または石灰乳 (Ca(OH)₂) を用いる方法¹³⁾、筆者はアンモニア水 (NH₃OH) を用いる方法を研究した¹⁴⁾。

しかしながらこれらの方法は次のような種々の難点をもちイオン交換膜の出現によって置きかえられる運命となったのである。

1) 海水が陽イオンとしてナトリウムイオンのみでなく、また陰イオンとして塩素イオンのみでなく、他に不純物として陽イオンとしてカルシウムイオン、マグネシウムイオン、陰イオンとして硫酸イオンを含むこと。

2) イオン交換樹脂の交換容量が不十分のためにその使用量が膨大となること。

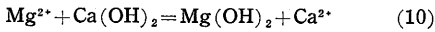
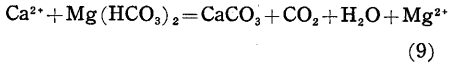
3) 得られる溶液が混合溶液にすぎないこと、すなわち(6)式では NaHCO₃-AHCO₃ の混合溶液、(7)式では NaOH-NaCl の混合溶液になるのみである。

4) 再生が完全にゆかないこと、すなわち(5)式、(8)式はいずれも平衡に達するのみであるので、右方向に進めるには多量の再生剤を必要とする。しかも交換が容易で重曹あるいは苛性ソーダが純度良く得られる条件を考えるので、自然再生が困難の場合が多くなるわけである。

筆者は海水の精製、すなわちカルシウムイオンあるいは

はマグネシウムイオンの除去が粒状イオン交換樹脂で行ないうるかどうか検討した。

海水の精製はカルシウムイオン、マグネシウムイオンの沈殿を与える HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- 等により行ないうる。カルシウムイオンに対しては HCO_3^- , CO_3^{2-} が好都合で、マグネシウムイオンに対しては OH^- が好都合であるが、カルシウムイオン、マグネシウムイオンの一方は次の方法で容易に除きうるので

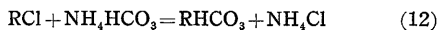
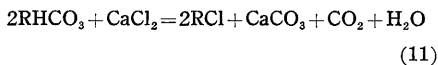


どちらか一方を除くために上の三つの陰イオンの一つを与えることができればよい。

しかし普通の塩として、これらの陰イオンを含む可溶性塩は少なく、ナトリウム (Na^+) 以外は考えられない。しかし Na^+ そのものが海水を原料とするわけであるのでいろいろ具合の悪い点がある。しかしこの方法、すなわち苛性ソーダ (NaOH) でマグネシウムイオンを除去し、炭酸ソーダ (Na_2CO_3) でカルシウムイオンを除く方法が実際に検討されている。この方法はあまり良い方法とは思われないが、これからのべる方法との優劣になると、いろいろ問題もあるのでそれについてはふれないこととする。

さて陰イオンとして HCO_3^- をとり、その可溶性塩として重碳酸アンモニウム (NH_4HCO_3) をとって考えてみよう。 NH_4^+ は高価なものであるが石灰乳により回収して使用できるので、一応くりかえし用いられるものとする。しかし NH_4HCO_3 をいきなり海水へ加えることは、今度は海水から NH_4^+ を回収する必要があるが好い方法は見当たらない。したがってどうしても NH_4^+ と HCO_3^- とを分離して考える必要がある。そこでイオン交換法が登場してくる。

すなわち



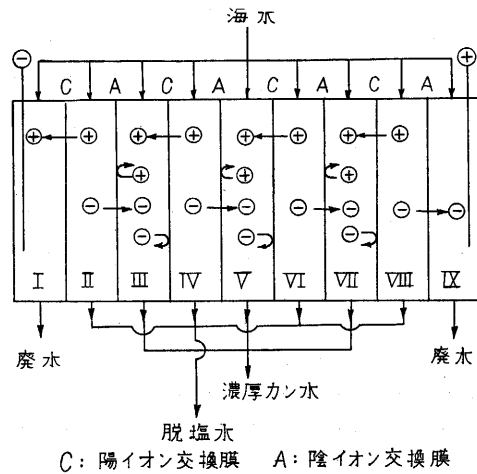
重碳酸アンモニウムにより強塩基性陰イオン交換樹脂を再生して RHCO_3 とし、これに海水を加えると海水中のカルシウムイオンはイオン交換によって生じた HCO_3^- により CaCO_3 として沈殿となり精製される。ついで RCl は再び NH_4HCO_3 で再生する。 Mg^{2+} を Ca^{2+} に換算してつくった人工海水を用いると完全再生した樹脂に対し約14倍の海水を処理しうる¹⁵⁾。もし Mg^{2+} を石灰乳で除去する操作を省略すると、海水の処理量をなお数倍(約70倍位)あげることが予測せられる。また NH_4HCO_3 として 2N 程度の濃厚溶液を用いうるのでアンモニアの回収も困難でない。

この方法は沈殿生成を利用するのでバッチ法で行なわ

ねばならずカラム法を用いることができない。また強塩基性陰イオン交換樹脂に対し HCO_3^- は Cl^- よりも選択性が悪いのでその結果再生剤ははなはだ多量必要である。しかし再生は不十分でも HCO_3^- として捕集された分はすべて沈殿生成に利用できる点是有利である。結局再生剤の量と海水処理量とをならみ合わせて適当なところをとることになるが、それだけ樹脂の処理量は減ずることになる。しかしこの方法は粒状イオン交換樹脂による海水処理の中では最も有望なものではないかと思っている。

5. イオン交換膜による海水処理

海水処理にはイオン交換膜は最も適したものということができる。



第 4 図 イオン交換膜による海水の濃縮および脱塩

イオン交換膜による海水処理の最も主要なものは、その選択透過性を利用して第 4 図の方法で海水の濃縮あるいは脱塩を行なうもので III, V, VII 室は濃厚カン水となり、II, IV, VI, VIII 室は脱塩水を得、I, IX 室は廃水である。

濃厚カン水は蒸発法などによって食塩の結晶をとることができ、脱塩水はたとえば飲料水、工業用水などに用いることができる。ただ両目的を同時に満足させることは困難で、わが国では主として海水の濃縮を、外国とくにアメリカでは主として海水の脱塩を研究している。蒸発法による食塩の採取の際石膏の存在はスケールのつく欠点があったが、石膏種添加法はこの欠点を除くことができた¹⁶⁾。徳山曹達 K K の研究によれば 15% TNaCl のカン水 (TNaCl はカン水中の Cl^- を NaCl に換算したもの) を得るのに約 300 kWh/TNaCl・t の電力を要するのみである¹⁷⁾。

しかしてイオン交換膜による海水の濃縮において、従来から問題となったのは次のような点である。

- 1) イオン交換膜として相当長期の使用に耐え、かつ

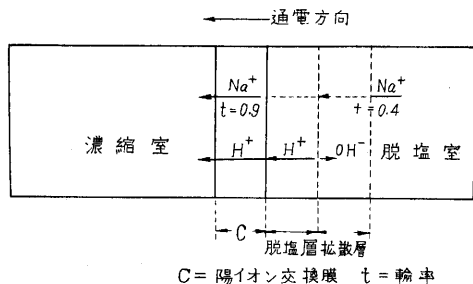
選択透過性などの諸性質のすぐれたものを必要とする。この点については第3節にくわしくのべた。

- 2) 海水中の不純物による影響を防ぐこと。
- 3) 電流密度の最適の条件をとること。

海水中の不純物による影響は大きな問題の一つである。まず海水中の微生物が膜を痛めることがいわれたが、これは大体水処理の殺菌と同じく塩素処理によって防ぐことができた。次に濃度が大きになると膜中に石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶が析出し、イオンの透過を困難にし、膜を痛めることがいわれた。また陰極側に近い膜では水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3) などが沈殿するが、これは液を酸性にすることによって防ぎ得る。

石膏の析出を防ぐには海水の精製を行なうこと、カルシウムイオン、硫酸イオンの透過を妨げる膜を用いることなどによる。第二の膜の点についてはまだ解決はついていないが、第3節にのべたように膜の交換基、架橋度などを変えることによりある程度達成せられるようにみえる。第一の海水の精製の点は難かしい。海水の精製費が高価なこと、また精製した海水は廃棄することが損である点に問題がある。すなわちイオン交換膜の場合イオンの移動を100%行なうことは得策でなく、流速を大にし相当量の海水は利用しないようにし、なるべく膜の両側の濃度の差を小さくしなければならない。したがって海水の精製は難かしい問題となる。結局なるべく食塩の選択透過性の大きい膜を用い、濃縮液を得るときに結果的にカン水の精製を行ない、ついで適当な方法で精製することになるものと思う。

電流密度は膜を効率よく使用するためにはなるべく大であることが望ましい。しかし電流密度を大にすると電力の消費が大になり、またいわゆる中性攪乱現象がおこる¹⁸⁾。すなわち第5図にのべるように電流密度が大きくなるとナトリウムイオンの輸率が溶液中で0.4、陽イオン交換膜中では0.9程度であるので脱塩層に Na^+ の輸送が間に合わなくなり、水中に僅かにある H^+ を運ぶことになり、脱塩室はアルカリ性に濃縮室は酸性になる。同様に陰イオン交換膜にもこの現象がおこり得る。



第5図 中性攪乱現象の説明

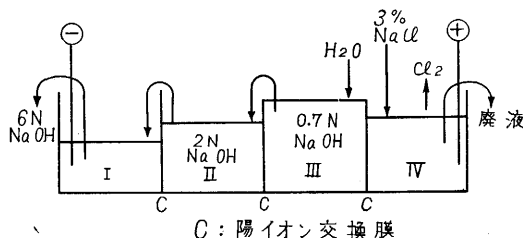
この現象がおこる限界電流密度は $2\sim 6 \text{ A/dm}^2$ といわ

れているので、電流密度を下げるると共に流速を大にするなどにより脱塩層の厚さを減少することなどにより防いでいる。またこの現象は膜自体の性質にもよるものといわれている。

イオン交換膜による海水の濃縮の際は、前にも説明した通り濃度が大きになるとだんだん膜の選択透過性が悪くなる。したがって適当な濃度以上にこの方法を行なうことは不利である。後は蒸発法により食塩を採取するかあるいはカン水のまま利用することになる。後者の場合はここで再び精製の問題がおこる。

以上種々の問題をのべたがやがて解決に到達することであろう。そのあかつきには現在の日本の塩田法による食塩の製造は、イオン交換膜による食塩の製造に太刀打ちできなくなり、輸入塩も必要としなくなるかもしれない。このことは技術の進歩と共に当然おこることであるが、深刻な社会問題もおこることが予測せられる。今日でもすでに企業整備案が検討せられているが、混乱のないように行なわれることを祈って止まない。

吉川貞雄、丸山英夫、桑田勉¹⁹⁾は陽イオン交換膜と陰極における電解反応を利用して、海水程度の稀薄な食塩水を用い効率よく高濃度 (6N) の苛性ソーダ (NaOH) を得ることができた。



第6図 陽イオン交換膜を用いた食塩電解装置

陽イオン交換膜を隔膜として陽極に3%食塩水を加えると陰極に純粋な NaOH を得る。この場合陰極に得る NaOH の濃度が大きくなると陰極電流効率が減少する。したがって中間室を設けて第6図のような方法を用い、選流量を中間室が NaOH の一定濃度になるようにすると効率よく (陰極電流効率約90%) 高濃度の NaOH が得られる。また3%食塩水の代わりに海水を用い第6図のIII、IV室の間に一室を設け炭酸ガスを通じるとその室に炭酸ソーダが生じ陽極室の塩素イオン (Cl^-) の漏洩を防ぎ海水中の不純物カルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) を沈殿として除くことができる。

6. むすび

イオン交換法による水処理については、種々の参考書^{4), 20)}もあるもので、ここではとくにのべないこととする。無機化学工業へのイオン交換法のその他の応用として

掛かることが短所であり、そのためかこのすぐれた方法が工業分析に利用されることがやや少ないようである。筆者等はこの点の改良について研究中であり、まず溶離液の濃度を自動的に連続的に変化せしめる装置として自然流下による希釈法と、電解による発生法との両方式について試作を行ない、若干のクロマトグラフィーに応用して好結果を得ている²⁷⁾。さらに進んで自動的にフラクションを採取できれば自動分析計と組み合わせて工業分析として実用できる方法についても検討中である。

§ 8. あとがき

イオン交換樹脂の分析化学への応用法に関してはわが国でも優れた研究者によって早くから着手され、多くの報告がなされていると共に、すぐれた成書^{22~25)}が刊行されているので、この方法を実施するための良い手引となる。またわが国でも分析化学会から進歩綜説²⁶⁾が出版されているので文献の調査に便利である。したがって分析に利用されんとするときはこれらの邦書によって十分にその基礎を得ることができるはずである。

終りに臨んでご指導を賜った岡宗次郎先生に感謝する次第である。

(1959. 12. 23)

文 献

- 1) E. Gagliardi, H. Reimers: *Z. anal. Chem.*, **160**, 1 (1958)
- 2) L. Wünsch, *Chem. Listy*, **5**, 376 (1957)
- 3) S. Fisher, R. Kunin, *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957)
- 4) H. J. Seim, R. J. Morris, D. W. Frew, *ibid.*, **29**, 443 (1957)
- 5) B. Kahn, D. K. Smith, C. P. Straub, *ibid.*, **29**, 1210 (1957)

- 6) H. J. Hettel, V. A. Fassel, *ibid.*, **27**, 1311(1955)
- 7) R. Kunin, *ibid.*, **21**, 87 (1949)
- 8) R. C. Sweet, W. Rieman, J. Beukenkamp, *ibid.*, **24**, 952 (1952)
- 9) M. Lerner, W. Rieman, *ibid.*, **26**, 610 (1954)
- 10) R. C. DeGiorso, W. Rieman, S. Lindenbaum, *ibid.*, **26**, 1840 (1954)
- 11) 竹田津, 日化, **78**, 148, 151 (1957); **76**, 756(1955)
- 12) K. A. Kraus, F. Nelson, *Prec. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, **7**, 113, Session 9B1, P/837, United Nations (1956)
- 13) K. A. Kraus, G. E. Moore, *J.A.C.S.*, **75**, 1460(1953)
- 14) K. A. Kraus, F. Nelson, G. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **58**, 11 (1954)
- 15) K. A. Kraus, F. Nelson, G. E. Moore, *J.A.C.S.*, **77**, 3972 (1955)
- 16) K. A. Kraus, F. Nelson, "Metal Separations by Anion Exchange", *ASTM Spec. Tech. Pub. No. 195(1958)* p. 27~57
- 17) R. Kunin, "Ion Exchange in Analytical Chemistry", *ASTM Spec. Tech. Pub. No. 195(1958)* p. 1~10
- 18) S. Fisher, R. Kunin, *Nature*, **177**, 1125(1956)
- 19) G. H. Osborn, "Synthetic Ion Exchangers", Chapman & Hall Ltd, London(1955)
- 20) 垣花, 村瀬, 日化, **75**, 907(1954); 村瀬, *ibid.*, **79**, 1389 (1957)
- 21) M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 48(1954)~**30**, 283(1957) の 15 報文
- 22) 本田, 垣花, 吉野, "イオン交換樹脂"(1955), 広川書店
- 23) 吉野, 藤本, "イオン交換法" 分析化学講座 40 (1957), 共立出版
- 24) 日本化学会編, 実験化学講座, 第 2 巻, 151, 203; 第 12 巻, 353(1956), 丸善
- 25) 本田, "イオン交換"(1954), 南江堂
- 26) 吉野, "イオン交換分析", 分析化学進歩総説 1958 年版, p. 18 (1958)
- 27) 武藤, 間宮, 南宮, 工化, **62**, 626 (1959)

(20 ページよりつづく)

は原子力工業への応用、廃液とくにメッキ工場の廃液の処理などが重要であるが、原子力工業への応用については本紙 27 頁を参照されたく、また廃液処理については数多い研究があるが、わが国ではあまり行なわれていないので省略する。その他の応用例としては日本碍子 K K で酸化ベリリウムの製造に利用しているなどあるが、筆者はその詳細を知り得ない。しかしこのような比較的高価な製品についてはイオン交換法は非常に有力な武器であるのでなお将来の発展の可能性をもつものである。

(1959. 12. 8)

文 献

- 1) R. Kunin "Ion Exchange Resins" 2nd. ed. p. 236, John Wiley & Sons, New York, (1958)
- 2) 小坂謙治 "イオン交換膜の応用の現状" *Organo Hi-Lites* **8**, No. 2, 14, (1959)
- 3) H. Bramer, J. Coull, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 67 (1955); C. Horne,

A. G. Winger, G. W. Bodamer, R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1121 (1955)

- 4) 清水博 "イオン交換樹脂" 共立出版 (1957)
- 5) 八幡屋正 "イオン交換樹脂の電気化学—イオン交換樹脂膜の性質と応用—" *工化* **61**, No. 7, 769 (1958)
- 6) W. Juda, W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1044 (1950)
- 7) 桑田勉, 吉川貞雄, 旭硝子 K K, 特許公告 4590 (1957)
- 8) 座談会 "イオン交換膜を語る" *Organo Hi-Lites* **8**, No. 2, 8 (1959)
- 9) M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, *J. Phys. Chem.* **54**, 204 (1950)
- 10) T. Yamabe, M. Seno, N. Takai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, No. 12, 1383 (1959)
- 11) 赤堀昇三郎, 旭硝子研究報告 **2**, 148 (1952)
- 12) 山辺武郎 *工化* **57**, 346 (1954)
- 13) 関野政一, 西原英, 特許公告 6712 (1951)
- 14) 山辺武郎, 鈴木荏司 *工化* **59**, 20 (1956)
- 15) 山辺武郎, 下条うた子 *日本塩学会誌* **8**, 223 (1954)
- 16) "製塩における種添加法" 日本専売公社中央研究所 (1955, 12)
- 17) 中沢治男, 尾上康治, 水谷幸雄 *工化* **61**, No. 7, 789 (1958)
- 18) 内野哲也, 中岡三郎, 羽仁浩, 八幡屋正 *電化* **26**, No. 8, 366 (1958)
- 19) 吉川貞雄, 丸山英夫, 桑田勉 *工化* **61**, No. 7, 793 (1958)
- 20) 清水博 "工業用水" 新化学工学講座 II-1 143~225 日刊工業新聞社 (1957)