

# 硼酸のイオン交換樹脂による塩素イオンからの分離

“Separation of Boric Acid from Chloride Ion on Ion Exchange Resins”,  
by

Takeo Yamabe and Utako Shimojo

山辺 武郎・下条うた子

## 1. 硼酸の製造

硼酸は国内資源としては、海水したがって苦汁中に少量存在し（苦汁中に  $\text{HBO}_2$  として  $1\text{g/l}^1$ ），また群馬県磯辺温泉（ $\text{HBO}_2$  として  $0.520\text{g/kg}^2$ ）等に見られるように硼酸を多量に含む鉱泉が北海道，東北，関東地方に多い。

硼酸の製法は溶剤で抽出する方法，硼酸エステルとして分離する方法<sup>3</sup>等が考えられるが薬品の損失等を考慮すると容易ではない。最近石橋，江見，長瀬<sup>4</sup>はポリビニルアルコール（P. V. A.）が硼酸および硼砂と複合物を作って吸着する性質を応用し，濃厚苦汁から硼酸，硼砂を吸着し，ついで酸あるいは熱水で溶離する方法を考案した。本法は P. V. A. がイオン交換樹脂のように完全に不溶性となり，かつ溶離がもっと容易になると有望である。

これらの原料は一般に硼酸としては稀薄溶液であるので，適当な方法，例えばイオン交換法で濃縮するのが望ましい。しかしほとんどすべての場合に塩素イオンが混在しており，かつ塩素イオンの選択性は硼酸イオンにくらべてはるかに大であるから<sup>5</sup>，そのままでは濃縮できない。もし硼酸のみの溶液ならば，OH形の強塩基性陰イオン交換樹脂を用い溶液から硼酸を吸着させ苛性ソーダで溶離することにより濃縮できる。またこの場合硼酸溶液に多価アルコール例えばグリセリンあるいはマンニト等を加えると硼酸が強酸になるのもっと容易に濃縮することができる。したがって硼酸と塩素イオンとの分離がこの問題の一つの鍵となる。

## 2. Ion Exclusion (イオン排除法)

Ion Exclusion (イオン排除法) はイオン交換樹脂を用いイオン性物質と非イオン性物質との分離を行う方法で，アメリカの Dow Chemical Co. の Bauman 等によって発明せられた方法<sup>6</sup>である。

イオン排除法の根本原理はドンナン膜平衡<sup>7</sup>である。簡単のため活量 (a) の代りに濃度 (N) を用いて近似せしめることとすれば  $\text{A}^+\text{Y}^-$  のイオン性物質はドンナン平衡により，

$$N_{AR} \cdot N_{YR} = N_{AS} \cdot N_{YS} \quad \text{[文献}^8\text{; 8 頁(22)式]} \quad (1)$$

となる。ただし  $N_{AR}$ ， $N_{YR}$  はそれぞれ樹脂中の  $\text{A}^+$ ， $\text{Y}^-$  の濃度， $N_{AS}$ ， $N_{YS}$  はそれぞれ溶液中の  $\text{A}^+$ ， $\text{Y}^-$  の濃度である。したがって，例えば  $\text{A}^+$  で飽和せられた樹脂 (AR) と稀薄溶液 (AY) とを接触させたとき，樹脂中のイオン性物質 (AY) の濃度は樹脂中の非交換性イオン  $\text{Y}^-$

の濃度 ( $N_{YR}$ ) と同じであり，かつ  $N_{AS} = N_{YS}$ ，また  $N_{AR}$  はほぼ樹脂の交換容量 Q (mE/cc) に等しいと考えられるので，例えば外部溶液濃度 0.1 N，交換容量 2 (mE/cc) のときは

$$N_{AYR} = N_{YR} = (0.1)(0.1)/2 = 0.005\text{ (N)} \quad \dots\dots (2)$$

となる。一方非イオン性物質 (M) では

$$N_{CR} = N_{CS} \quad \dots\dots (3)$$

となる。ただし  $N_{CR}$ ， $N_{CS}$  はそれぞれ樹脂中および溶液中の M の濃度である。

この性質の比較のため

$$K_d = N_R/N_S \quad \dots\dots (4)$$

をとる。ただし  $N_R$ ， $N_S$  はそれぞれ樹脂中および溶液中の濃度である。(4)式の  $K_d$ <sup>9</sup> は AY については(2)式より 0.05，M については(3)式より 1 となる。すなわちイオン性物質の  $K_d$  は非イオン性物質の  $K_d$  にくらべて遙かに小であり，その結果イオン性物質は樹脂から排除 (exclude) されることとなる。

$K_d$  が相当に差のある二つの物質はクロマトグラフ的に分離しうる。すなわち上にのべた  $\text{A}^+\text{Y}^-$  (イオン性物質) と M (非イオン性物質) とを例にとれば， $\text{A}^+$  で飽和した陽イオン交換樹脂 (AR)，あるいは  $\text{Y}^-$  で飽和した陰イオン交換樹脂 (RY) を用い，AY と M との混合溶液を通し，ついで水にて流出せしめると，AY は樹脂より排除せられて早く流出し，M は遅れて流出し分離することができる。すなわちイオン排除法によれば再生液のような薬品は何も用いないで，ただ水のみを溶離液として用いる点の特徴である。

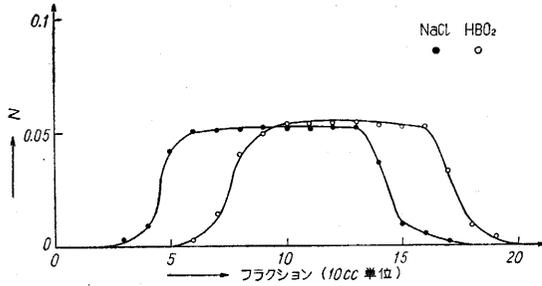
硼酸は食塩のような塩素イオンに対しては非イオン性物質と考えられるのでイオン排除法による分離が可能である。Bauman 等はいくつかの分離例 (食塩とエチルアルコール，食塩とホルムアルデヒド，塩酸と酢酸) を示し，また塩酸と硼酸との分離も行ったとのべているがこの点に関しては具体的なデータはあげていない<sup>10</sup>。

イオン排除法の分離効果の促進に影響する因子として最大のものは樹脂の容積かつカラムの長さを大にすることと，分離せんとする液の濃度および容積を小にすることである。また樹脂の種類も著るしく影響し，もちろん強酸性陽イオン交換樹脂，強塩基性陰イオン交換樹脂の方が効果がよい。その他の因子としては粒度を小にし，流速を小にし，温度を高くすると分離が促進される。

## 3. 実験結果

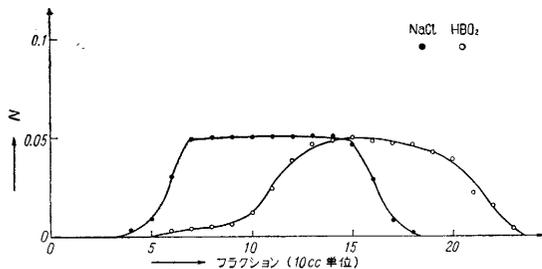
実験はクロマトグラフ用の強酸性陽イオン交換樹脂

研究速報 (CG-120, 100~200メッシュ) および強塩基性陰イオン交換樹脂 (CG-400, 同メッシュ) を用い、それぞれ径 15mm のガラス円筒に充填してカラムを形成した。温度は常温で行い、流出液は 10cc ずつのフラクションをとり、塩素イオンはクロム酸カリウムを指示薬として常法で、硝酸はグリセリンを加えて中和滴定により求めて組成を定めグラフに記した。



第1図 CG-120 (100cc) の流出曲線

第1図は CG-120, NaR 100cc に対し、容積 100cc, NaCl, HBO<sub>2</sub> 各 0.05 N の混合溶液を用い、1.3cc/分の速度で流下せしめた。第2図は CG-400, RCl 100cc に

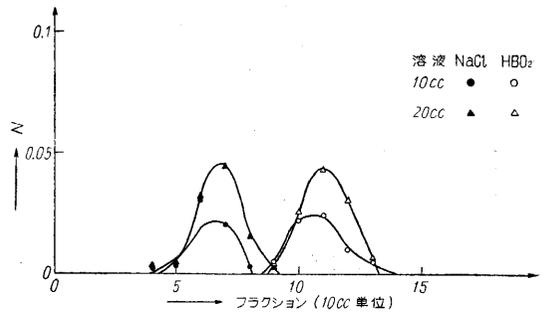


第2図 CG-400 (100cc) の流出曲線

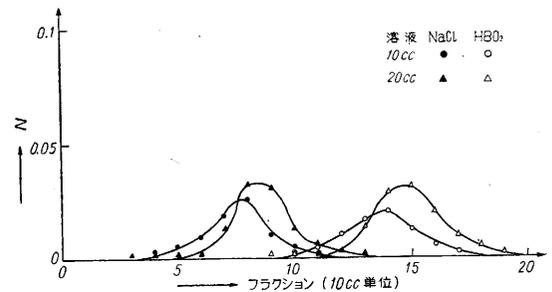
対し同じ混合溶液を 1.4cc/分 の速度で流下せしめた。この結果はいずれも不十分であったが、イオン性物質の NaCl が早く流出し、一部の分離は行われていると見なし得た。

第3図は CG-120, NaR 150cc に対し容積 10 あるいは 20cc, NaCl, HBO<sub>2</sub> 各 0.05N の混合溶液を用い流速 1cc/分で流下せしめ、第4図は CG-400, RCl 150cc に対し同じ混合溶液を用い流速 1.4cc/分で流下した。

図より明らかなように、この条件では分離はほとんど完全である。すなわち、例えば CG-120, 容積 10cc の混



第3図 CG-120 (150cc) の流出曲線



第4図 CG-400 (150cc) の流出曲線

合溶液のときに 30~80cc の間に純粋な食塩溶液が流下し、80~130cc の間に純粋な硝酸溶液が流下して完全に分離することができた。(1957. 8. 28)

文献

- 1) 福永, 製塩及苦汁工業, 192 頁 (1950)
- 2) 武藤, 日化 73, 108 (1952)
- 3) 同上, 日化 75, 407 (1954)
- 4) 石橋, 江見, 長瀬, 日塩誌 11, 44 (1957)
- 5) 山辺, 工化, 60, 156 (1957)
- 6) W. C. Bauman, 日本特許公告, 5869 (1953)
- 7) R. M. Wheaton, W. C. Bauman, Ind. Eng. Chem. 45, 228 (1953)
- 8) T. Yamabe "Studies On the Ion-Exchange Equilibria" 生研報告, 6, No. 1, 8 頁 (1956)
- 9) W. C. Bauman, R. M. Wheaton, D. W. Simpson "Ion Exclusion" Nachod, Schubert 編 Ion Exchange Technology, 182~202 (1956)

後記: 本研究に対し樹脂を寄贈された日本オルガノ商会清水博士に対し厚く感謝する次第である。

水車特性におよぼす吸出管内空気吸入の影響 (続報)

Effect of Admission of Free Air to the Draft Tube on Water-Turbine Characteristics by Tomio Ida

井田 富夫

さきに吸出管内に空気を吸入した時の水車特性の変化について速報したが<sup>(1)</sup>, その後引続いて行った実験と理論解析とにより一応結論を得たので、その一部を速報する。第1図の装置で、落差Hのもとで空気吸入中の運転状態における羽根車、出口2の圧力および流速をそれぞれ  $p_2'$ ,  $v_2'$  とし、これと同一状態を空気吸入をとめて吸出高さ  $H_d$  を  $\Delta H$  減少させて再現したとしよう ( $\Delta H = H$

$-H' = H_d - H'_d$ )。また空気吸入を行わないで、落差Hのもとで前述の場合と相似な運転状態をなす時の圧力、流速を同様に  $p_2$ ,  $v_2$  で表わすと、平均流線上の流れのエネルギー式から次式が導かれる。

$$\Delta H = \left( \frac{p_2'}{\gamma} - \frac{p_2}{\gamma} \right) \times \left\{ 1 - \frac{\eta_d}{1 + \zeta_b + \zeta_c k^2} \right\} \dots \dots (1)$$

ここで、 $\zeta_b (v_2^2/2g)$  = 羽根車に与えられたエネルギーヘッ