

陰イオン交換による海水の精製

山 辺 武 郎

海水を直接蒸発罐で濃縮する製塩法においては、スケールの附着が最大の難関である。それ故この困難をさけるために、例えば次のような工程をとる必要がある。

- (1) Mg^{++} の除去
- (2) Ca^{++} の除去
- (3) 濃 縮
- (4) SO_4^{--} の除去
- (5) 食塩結晶と母液との分離

各工程の内、(1)は石灰乳の添加により Mg^{++} を水酸化マグネシウムの沈澱として除き、(3)は例えば蒸気加圧式製塩法を用い、(4)は(3)の工程の途中の適当な濃度で $-6^{\circ}C$ 位に冷却して SO_4^{--} をグローバー塩 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) の結晶として除き、(5)は例えば遠心分離機等で分離することができる。

(2)の工程は、一例として炭酸ソーダにより Ca^{++} を炭酸カルシウムとして除く方法もあるが、この場合石灰乳の添加により Ca^{++} は Na^{+} の $1/5$ にも達するので、高価なしかも塩を原料とする炭酸ソーダの利用は極めて不利である。

われわれは Ca^{++} の除去を何とか石灰と炭酸ガスとにより海水中に CO_3^{--} 或は HCO_3^{-} を導入して行いたい、普通の方法では不可能である。そこで著者は強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて海水中に HCO_3^{-} を導入する実験を行った。

この方面の研究は従来弱塩基性陰イオン交換樹脂 (OH 樹脂) で行われた。¹⁾²⁾ しかしこの場合は pH を下げる必要があり、かつ OH 樹脂への再生は相当困難の問題であった。

強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 を適当な方法で HCO_3^{-} 樹脂とし、その 36.4g (水分 34%、 HCO_3^{-} 含有量 4.0g) を用い、人工海水 550 cc と混合し、攪拌せしめつゝ約 2 時間反応せしめた。人工海水は $NaCl$ 24.39 g/l、 $CaCl_2$ 5.13 g/l の組成で海水に石灰乳を加え Mg^{++} を除いた成分と略々等しくした。ただしこの場合海水中の SO_4^{--} は全部 Cl^{-} におきかえて考えた。反応終了後混合物はガラス綿を用い沈澱を含む溶液を樹脂より分離し、更に濾紙により沈澱 ($CaCO_3$) を除き、濾液は砂皿で一時間加熱し更に生じた沈澱 ($CaCO_3$) を除去した。その結果 $NaCl$ 27.66 g/l、 Na_2CO_3 (たゞしアルカリ度より推定した) 2.48 g/l の液 360 cc を得た。これより換算すると乾燥 HCO_3^{-} 樹脂 90 g (水分 34%) によつて海水 1 l を処理して完全に Ca^{++} を除去することができる。

著者の陰イオン交換平衡の研究によれば³⁾

$$P_{Cl} = 4 \times P_{HCO_3}$$

たゞし

$$P_{Cl} = \frac{\text{樹脂中の } Cl^{-}(g)}{\text{溶液中の } Cl^{-}(g)}$$

$$P_{HCO_3} = \frac{\text{樹脂中の } HCO_3^{-}(g)}{\text{溶液中の } HCO_3^{-}(g)}$$

この平衡式より計算すると樹脂 36.4g を用い、人工海水 680 cc を処理することができる。この実験では人工海水をやゝ小量用いその完全を期した。

HCO_3^{-} 樹脂への再生は石灰と炭酸ガスとを原料とし、種々の方法で行うことができる。乾燥 HCO_3^{-} 樹脂 90 g を得るためには 1.2N NH_4HCO_3 1 l でほぼ再生が完了する。これによると $Ca(HCO_3)_2$ は常温で飽和溶液 0.02N 程度であるので約 6.0 l、 $Mg(HCO_3)_2$ は常温で飽和溶液 0.5N 程度であるので約 2.4 l を要することが予想せられる。 $Ca(HCO_3)_2$ を除いて再生液も比較的小量ですむ。

$Ca(HCO_3)_2$ は石灰乳に炭酸ガスの作用、 $Mg(HCO_3)_2$ は Mg^{++} に石灰乳の添加により得た水酸化マグネシウムに炭酸ガスの作用、 NH_4HCO_3 は NH_4^{+} に石灰乳を加えて蒸溜して得たアンモニアに炭酸ガスを通じてそれぞれ得ることができる。上のべた再生液の1回の使用に対しては、その炭酸ガス所要量より考えて石灰と炭酸ガスの原料の石灰石の補充量は約 20g となる。結局乾燥 HCO_3^{-} 樹脂 90 g を媒介として石灰石約 20 g を用い海水 1 l を処理して Ca^{++} の除去を行うことができる。たゞしこの工程に必要な熱量については製塩工程全部に関連のあるもの故こゝでは考慮しなかつた。

HCO_3^{-} 樹脂による海水中の SO_4^{--} の除去も予想せられるが、著者の陰イオン交換平衡のデータ³⁾ より計算した結果によれば、 SO_4^{--} は液が濃厚になるに従つて樹脂への吸着性は著るしく悪くなり、すでに海水程度の濃度では SO_4^{--} の除去は殆んど行われないうである。しかしこの点は未だ実験によつて確かめてはいない。

結論として製塩において最も困難の予想せられる Ca^{++} の除去を、石灰石より得た石灰と炭酸ガスとを原料とし、陰イオン交換樹脂を媒介として比較的有利に行うことができた。 (1953. 7. 23)

文 献

- 1) 旭硝子株式会社：日本特許 179649 (昭 25)
- 2) 山辺：生産研究，2，229 (昭 25) (速報)
- 3) 山辺：日本化学会第6年会講演 (工業化学雑誌に投稿中)