

イオン交換平衡について

山 邊 武 郎

イオン交換*は古くから硬水軟化に用いられていたが、化学工業における単位操作の一つとして、他の應用についても関心が持たれるようになったのは最近のことで、これは全くイオン交換樹脂の進歩によるものである。ここではイオン交換樹脂を用い普通のイオン (Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , NH_4^+ , Ba^{++} 等) の間のイオン交換平衡について簡単な實驗式を導いた。

1. 緒 論

古くからゼオライトがイオン交換體として硬水軟化に用いられていることは良く知られたことである¹⁾。イオン交換樹脂の發達した今日においても、合成ゲル状ゼオライトはその數量においてイオン交換樹脂の數倍の生産量を示し、硬水軟化劑としては他に匹敵するものはない。

しかしながらイオン交換體として硬水軟化以外の用途を考えると、その安定性、能力等において、ゼオライトはイオン交換樹脂に劣るところがある。しかもイオン交換樹脂の最近の發達は目ざましく、將來の發展は計り知れないものがある。

イオン交換樹脂はその上ゼオライトと異つて、その合成方法によりイオン交換にあずかる活性基が明かであるから、特に平衡の研究に好適である。ここでは、以上の理由から、活性基として SO_3H 基をふくむ陽イオン交換樹脂“ダイヤイオン K”を用い、特殊な交換反應と考えられる水素イオン交換反應は一應除外して、最も普通の、そして最も應用範圍の廣い中性交換 (pH を 7 附近に止めて行うイオン交換) を考えた。ただしダイヤイオン K は弱酸基の OH 基をふくむので、アルカリ性になると兩方の酸基 (SO_3H 基と OH 基) が働いて複雑となるから、pH は常に 7 以下として OH 基の影響をのぞいた。

イオン交換の中で SO_3H 基の中性交換が最も代表的なものであることは異論のないところであるが、水素イオン交換、種々の陰イオン交換、あるいはゼオライトの交換反應等なお説明を要する重要な交換反應が存在する。しかしそれらの交換反應は SO_3H 基の中性交換の結果か

ら類推することができるので、ここでは取扱わなかつた。

イオン交換を實際に應用する場合には普通流動法が用いられる。流動法とは圓筒内にイオン交換樹脂 (以下簡單のため樹脂とよぶ) を充填し、交換液を流動させて、流出液を順次に系外に取去る方法である。平衡値を流動法に適用できるか否かは化学工業における一つの問題であるが、實際の場合には流出液は速度の影響を無視しても平衡液そのものにならないのであつて、必ずいくらかの量は樹脂に附着し、後で洗滌水により取りのぞく必要がある。それであるから平衡値の精密度はあまり高いものである必要はない。このことを考慮して著者は平衡式としては、對數的に直線關係が得られることで十分であるとした。またイオン交換平衡は温度にあまり影響されないので、温度はすべて常溫と定めた。

2. 種々の實驗式

イオン交換には $\text{Na}^+ \sim \text{K}^+$ の交換のような等原子價 (1 價 ~ 1 價等) の交換反應と $\text{Na}^+ \sim \text{Mg}^{++}$ 等の異原子價 (1 價 ~ 2 價等) の交換反應が考えられる。従來交換平衡の研究は等原子價、特に 1 價 ~ 1 價の反應について行われることが多かつたが、その結果を 1 價 ~ 2 價等の異原子價の交換に擴張しても満足な結果が得られないことが多かつた。しかも實用的には 1 價 ~ 2 價の交換の方がむしろ重要である。そこでこの研究では $\text{Na}^+ \sim \text{Mg}^{++}$ の交換反應を中心として考察を進めた。

ここで種々の記號を定める。濃度としては樹脂中では $\text{mE}/\text{R}(\text{g})$ (ただし E は瓦當量數, m はミリの單位をあらわす。従つて mE はミリ瓦當量數をあらわす。R は樹脂母體), 溶液中では $\text{mE}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を取る。

$$\text{mMg}^x = \text{樹脂中の Mg}^{++} \text{の濃度} = \text{Mg}^{++} \text{ in resin (mE)/R(g)}$$

$$[\text{Mg}^{++}] = \text{溶液中の Mg}^{++} \text{の濃度} = \text{Mg}^{++} \text{ in solution (mE)/H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$L = \text{水と樹脂母體との重量比} = \text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{R}(\text{g})$$

$$P_{\text{Mg}} = \text{Mg}^{++} \text{の樹脂と溶液との分配比} = \text{Mg in resin (mE)/Mg}^{++} \text{ in solution (mE)}$$

$$D_{\text{Mg}} = \text{Mg}^{++} \text{の分配係數すなわち樹脂中の濃度と溶液中の濃度との比} = \text{mMg}^x/[\text{Mg}^{++}]$$

イオン交換平衡は Freundlich の吸着等溫式を基礎とする實驗式と質量作用法則を基礎とする理論式とが對立し、今日では質量作用法則の方が有力になつているが、

* イオン交換の定義については生産研究第 1 巻⁴⁾にくわしくのべた。簡單にいへば活性基を持つ不溶性のイオン交換體が溶液中のイオンとイオンのやりとりをする現象で、その條件における平衡に達してその授受が終るのである。

實用的な方面ではなお前者が用いられている現状である。

前者に屬する實驗式として、最も實用的と考えられているのは Rothmund の式である²⁾。この式は $\text{Na}^+ \sim \text{Mg}^{++}$ 交換では、

$$\frac{m_{\text{Mg}^{++}}x}{(m_{\text{Na}^+})^2} = K \left(\frac{[\text{Mg}^{++}]}{[\text{Na}^+]^2} \right)^N \quad (1)$$

これに反し $\text{Na}^+ \sim \text{K}^+$ 交換では

$$\frac{m_{\text{K}^+}x}{m_{\text{Na}^+}x} = K \left(\frac{[\text{K}^+]}{[\text{Na}^+]^2} \right)^N \quad (1')$$

である。K, N は實驗的に定める恒数であるが、(1) 式は單位の取り方でその値が變化するから、濃度を上記のように定めておく。

イオン交換が質量作用法則に従うものとすれば、その反應式は $2\text{NaR} + \text{Mg}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{MgR}$ (R は樹脂母體) で表わしうるので

$$K = \frac{(m_{\text{Mg}^{++}}x)[\text{Na}^+]^2}{(m_{\text{Na}^+}x)^2[\text{Mg}^{++}]} \quad (2)$$

となる。しかし實際には (2) 式は濃度が分析濃度でなく活量を示す場合に成立するので、活量係数によつて補正しなければならぬ。しかし樹脂中の活量の計算は極めて困難で今日でも未だ成功していない。

著者はそこで (2) 式を基礎として、(1) 式のように指數を實驗的に對數グラフで求めることにより實驗式を導くこととし、なおその指數を原子價に關係ある數として求めた。その際 1 價～1 價, 1 價～2 價等の平衡の場合に同じ型式の式で表わし得ることを第 1 の條件とし、恒数の値が單位に關係なく得られることを第 2 の條件とした。

(2) 式に前の記號をあてはめると簡単に

$$D_{\text{Mg}} = K \cdot (D_{\text{Na}})^2 \quad (3)$$

となるが、これを一般に

$$D_{\text{Mg}} = K \cdot (D_{\text{Na}})^N \quad (4)$$

とすれば、 D_{Mg} , D_{Na} は無次元數であるから、K, N は單位に關係ない數となり、しかもこの式は明かにイオンの原子價に關係のない一定型式の式であるから、上に述べた條件を満足する實驗式が得られる。

さらに

$$D_{\text{Mg}} = \left(\frac{\text{Mg}^{++} \text{ in resin (mE)}}{R(g)} \right) \left(\frac{\text{Mg}^{++} \text{ in solution (mE)}}{\text{H}_2\text{O}(g)} \right) = P_{\text{Mg}} \times L$$

であるから、(3) 式は

$$P_{\text{Mg}} = K \cdot (P_{\text{Na}})^2 \cdot L \quad (5)$$

となる。そこで L が一定のとき (4) 式と同様に

$$P_{\text{Mg}} = K \cdot (P_{\text{Na}})^N \quad (6)$$

と考え、さらに L の變化による K, N の變化を求めると、上述の條件を満足する別の實驗式が得られる。

この研究では (1), (4), (6) の各式に實驗結果を適用し

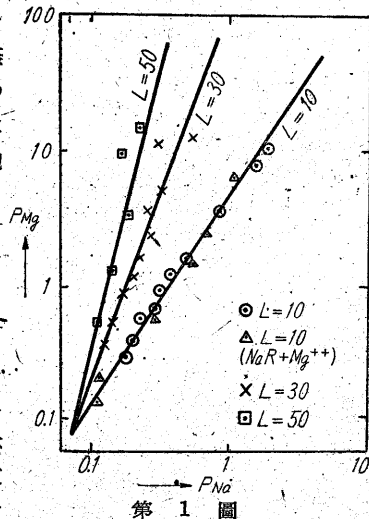
て、(6) 式が最もすぐれていることを認めたのである。

3. 實驗方法および實驗結果

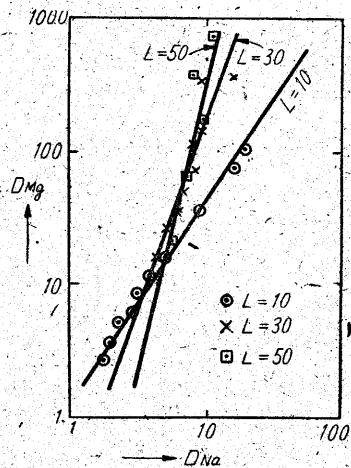
實驗はフラスコ内に一つのイオンで飽和した樹脂の一定量を入れ、これに他のイオンの一定量をふくむ溶液を加えて行い、平衡に達したときの溶液中の Mg^{++} を定量してその平衡値を定めた。初めの條件である樹脂中の飽和イオンの量は例えば Mg^{++} で飽和した樹脂では、その一定量に Na^+ の大過剰を加えて Mg^{++} を追出し、流出液中の Mg^{++} を定めて計算した。

實驗結果を第 1 表より第 4 表に示す。樹脂母體の重さはすべて 5g を取つた。従つて

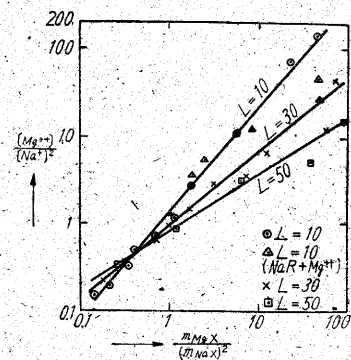
L=10 の場合には樹脂中の水分と溶液中の水とを合せて 50g になるようにした。イオン交換は當量交換(すなわち交換したイオンの瓦當量數は等しい)が行われるので、第 1 表の場合のように Mg 樹脂と Na^+ との交換の場合には平衡時には溶液中の $\text{Mg}^{++}(\text{mE})$ と樹脂中の $\text{Na}^+(\text{mE})$ とは等しくなる。それと初めの條件から他のイオンの量も計算できる。第 2 表はこれによつて P_{Mg} , P_{Na} 等を計算した表である。第 3 表は逆に L=10 の場合に Na 樹脂と Mg^{++}



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

との交換を行った場合で、この場合には平衡時に樹脂中の Mg^{++} (mE) と溶液中の Na^+ (mE) とが等しくなる。第4表は $L=30$ および 50 の場合の結果である。

第1表~第4表について、(6)、(4)、(1) 式をそれぞれ第1、第2、第3圖に兩對數グラフで示した。圖の中△印のものだけ Na 樹脂+ Mg^{++} の交換を行ったものである。なのでその點を明記した。他はいずれも Mg 樹脂+ Na^+ の交換を行ったものである。

4. 實驗結果の考察

(1)、(4) 式の誘導には L による變化を考慮していないが、實驗結果から $L=一定$ の場合にだけ直線關係を得ることは明らかである。また $L=10$ における \odot (Mg 樹脂+ Na^+) と \triangle (Na 樹脂+ Mg^{++}) の2組の平衡値について、(6) 式(第1圖)((4) 式も同じ) と (1) 式(第3圖) を比較して見ると、(6) 式(第1圖) の方が平衡値が同一直線上にあることから、(6) 式のすぐれている

ことは明らかである。

第1表 Mg 樹脂と Na^+ との交換平衡 ($L=10$)

條件: 樹脂 5g, 水 50g

番號	初めの條件		平衡時の各イオンの量			
	樹脂 Mg^{++} (mE)	溶液 Na^+ (mE)	樹脂 Mg^{++} (mE)	樹脂 Na^+ (mE)	溶液 Mg^{++} (mE)	溶液 Na^+ (mE)
1	12.30	65.88	2.68	9.62	9.62	56.26
2	12.30	55.96	3.33	8.97	8.97	46.99
3	12.30	41.97	4.33	7.97	7.97	34.00
4	12.30	34.98	4.69	7.61	7.61	27.37
5	12.30	27.98	5.78	6.52	6.52	21.46
6	12.30	20.99	6.78	5.52	5.52	15.47
7	12.30	13.99	7.62	4.68	4.68	9.31
8	14.80	6.99	11.57	3.23	3.23	3.76
9	14.83	2.80	13.09	1.71	1.71	1.09
10	14.80	1.89	13.56	1.24	1.24	0.65

第2表 $L=10$ における P_{Mg} , P_{Na} , D_{Mg} , D_{Na} および $\frac{mMg \times [Mg^{++}]}{(mNa \times)^2}$, $\frac{[Mg^{++}]}{[Na^+]^2}$ (Mg 樹脂+ Na^+)

番號	P_{Mg}	P_{Na}	D_{Mg} = $(P_{Mg} \times 10)$	D_{Na} = $(P_{Na} \times 10)$	$\frac{mMg \times [Mg^{++}]}{(mNa \times)^2}$ = $5 \times \frac{Mg^{++} \text{ in resin (mE)}}{[Na^+ \text{ in resin (mE)}]^2}$	$\frac{[Mg^{++}]}{[Na^+]^2}$ = $50 \times \frac{Mg^{++} \text{ in solution (mE)}}{[Na^+ \text{ in solution (mE)}]^2}$
1	0.28	0.17	2.8	1.7	0.14	0.15
2	0.37	0.19	3.7	1.9	0.21	0.20
3	0.54	0.23	5.4	2.3	0.34	0.34
4	0.62	0.28	6.2	2.8	0.40	0.51
5	0.89	0.30	8.9	3.0	0.68	0.71
6	1.22	0.36	12.2	3.6	1.10	1.15
7	1.64	0.50	16.4	5.0	1.74	2.69
8	3.60	0.86	36.0	8.6	5.51	11.4
9	7.65	1.57	76.5	15.7	22.4	72.0
10	10.94	1.90	109.4	19.0	44.0	145.9

第3表 Na 樹脂と Mg^{++} との交換平衡 ($L=10$)

條件: 樹脂 5g, 水 50g

番號	初めの條件		平衡時の溶液中の Mg^{++} (mE)
	樹脂 Na^+ (mE)	溶液 Mg^{++} (mE)	
1	9.34	73.54	65.15
2	9.70	52.27	43.52
3	9.70	21.69	14.13
4	9.74	10.45	4.21
5	9.74	8.13	2.37
6	9.70	5.42	0.70

(平衡時の樹脂中のイオン量,あるいは溶液中の Na^+ (mE) は計算により知り得るので省略した)

第4表 Mg 樹脂と Na^+ との交換平衡

番號	$L=30$, 樹脂 5g, 水 150g			$L=50$, 樹脂 5g, 水 250g		
	初めの條件		平衡時の溶液中の Mg^{++} (mE)	初めの條件		平衡時の溶液中の Mg^{++} (mE)
	樹脂 Mg^{++} (mE)	溶液 Na^+ (mE)		樹脂 Mg^{++} (mE)	溶液 Na^+ (mE)	
1	12.75	90.00	9.47	12.75	90.00	8.78
2	12.75	67.50	8.23	12.75	45.00	5.51
3	12.75	45.00	6.69	12.75	18.00	2.81
4	12.75	36.00	5.94	13.26	6.00	1.25
5	12.75	27.00	4.82	13.26	4.50	0.83
6	12.75	18.00	3.80			
7	12.75	13.50	2.70			
8	12.75	9.00	2.11			
9	12.75	4.50	1.01			
10	12.75	2.70	0.92			

($L=20, 40$ の場合も實驗値を求めたが同じ關係を示すのでここでは省略した)

(6) 式 (第1圖) と (4) 式 (第2圖) とをくらべると (4) 式が L の變化について亂雑であるに反し (6) 式は L が増加するにつれて P_{Mg} が規則正しく増加し、かつこれらの直線は一點に集まっている。従つて圖から交點が ($P_{Na0}=0.069$, $P_{Mg0}=0.076$) として得られ、かつ $N=0.93+0.063L$ のように N と L とは一つの直線關係で結ばれるので、(6) 式は

$$\log\left(\frac{P_{Mg}}{0.076}\right) = (0.93+0.063L) \log\left(\frac{P_{Na}}{0.069}\right) \quad (7)$$

のように P と L とをふくむ一つの實驗式として書き表わされる。(7) 式は L に関して質量作用法則より誘導した (5) 式と異つた關係を示している。もちろん (6) 式が (4) 式よりすぐれていることは明かである。

他のイオンと Na^+ との平衡についても同様な實驗を行つた。その結果 $L=10$ ではすべて第1圖と同じ關係を得た。その結果を (8)~(12) 式に示す。

$$\log P_{Mg} = 0.67 + 1.54 \log P_{Na} \quad (8)$$

$$\log P_{Ca} = 1.22 + 1.49 \log P_{Na} \quad (9)$$

$$\log P_{Ba} = 1.78 + 1.90 \log P_{Na} \quad (10)$$

$$\log P_{K} = 0.17 + 0.73 \log P_{Na} \quad (11)$$

$$\log P_{NH_4} = 0.15 + 0.80 \log P_{Na} \quad (12)$$

$L=30, 50$ は Ba^{++} と K^+ について行い、 $Na^+ \sim Ba^{++}$ は第1圖と全く同じ關係を示し、 $Na^+ \sim K^+$ の場合は $L=30, 50$ の値は $L=10$ の場合の直線關係 (11) 式と一致した³⁾。すなわち $Na^+ \sim K^+$ のような1價~1價の交換では L に無關係に (6) 式が成立する。この場合 (4) 式では $L=30, 50$ の値は $L=10$ の直線と一致しない。この點でも (1) 式は (6) 式に劣る。なお K 樹脂 + Na^+ の交換では $P_K = m_{KX}/m_{NaX}$, $P_{Na} = [K^+]/[Na^+]$ となるので (6) 式と (1) 式は全く同じ關係式となり、實驗値をよく説明しうる。Rothmund の式が實用的と見られたのはこのためであらう。

5. 種々の應用

a) 一般の場合

簡單のため $L=10$ すなわち例えば水溶液 (水 1kg) と樹脂 (母體 100g) の交換反應を考える。初めの樹脂の組成を $Mg^{++} aE$ (E は上述のように瓦當量數), $Na^+ bE$ (ただし $a < b$ とす) とし、初めの溶液中には $Mg^{++} cE$, $Na^+ dE$ (ただし $c > d$) 存在するとし xE の交換が行われたとすれば、この場合 xE の Na^+ が樹脂から溶液に出て、 xE の Mg^{++} が溶液から樹脂に入ることとなるので、(8) 式により

$$\log\left(\frac{a+x}{c-x}\right) = 0.67 + 1.54 \log\left(\frac{b-x}{d+x}\right) \quad (13)$$

となる。(13) 式は一般にはとけないが、圖の上から x を求めることができる。

この場合三つのイオン例えば Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} が存在する場合でも (13) と同じような式を $Na^+ \sim Ca^{++}$, $Na^+ \sim Mg^{++}$ について求め、その交換量を同時に定めることができる。

b) 海水と平衡する樹脂の組成

海水と平衡する樹脂の組成も a) と同様に求める。樹脂の能力を 4.4 mE/g とし、海水の組成を簡單のため Na^+ 445 mE/l, Ca^{++} 23 mE/l, Mg^{++} 93 mE/l とし、樹脂 100g に海水 1 l (水約 1kg) (すなわち $L=10$) を用いたとする。平衡状態における樹脂中の Mg^{++} を x mE, Ca^{++} を y mE とすれば、(8) および (9) 式により

$$\log P_{Mg} = \log \frac{x}{93} = 0.67 + 1.54 \log \frac{440 - (x+y)}{445}$$

$$\log P_{Ca} = \log \frac{y}{23} = 1.22 + 1.49 \log \frac{440 - (x+y)}{445}$$

となる。これより $x \leq 120$ mE, $y = 110$ mE, $440 - (x+y) = 210$ mE となり、樹脂の組成は Na^+ 2.1 mE/g, Ca^{++} 1.1 mE/g, Mg^{++} 1.2 mE/g となる。これは硬水軟化等に用いた際に食鹽水の代りに海水を再生液として用いた場合の樹脂の組成の極限で、實際はこれよりなお Na^+ が少いことを示すものである。

6. 結 論

(1) L すなわち水と樹脂との重量比を一定としたとき、陽イオン交換平衡は一般に $P_A = K(P_B)^N$ で表わされる。 P_A , P_B はそれぞれ A イオン, B イオンの分配比, K , N は恒數である。

(2) $L=10 \sim 50$ の變化に對しては一般に

$$\log\left(\frac{P_M}{P_{M0}}\right) = (N_1 + N_2 L) \log\left(\frac{P_{Na}}{P_{Na0}}\right)$$

が成立する。 P_{M0} , P_{Na0} , N_1 , N_2 は恒數である。ただし M が 1 價のときは L によつて P は變化しない。

(3) 海水 (組成: Na^+ 445 mE/l, Ca^{++} 23 mE/l, Mg^{++} 93 mE/l) と平衡する樹脂 (能力: 4.4 mE/g) の組成は Na^+ 2.1 mE/g, Ca^{++} 1.1 mE/g, Mg^{++} 1.2 mE/g となる。

後 記

この研究に際し、樹脂“ダイアイオン K”を寄贈していただいた日本化成工業株式會社に厚く感謝する次第である。

また實驗は佐藤俊一氏が行つたもので、その周到な計畫と正確な結果に對し深く感謝する次第である。この研究はすでに工化誌³⁾にその大要を發表したものであるが、ここでは實驗式の紹介とそれを用いた簡單な應用について述べた。(26.9.13.受)

文 献

1. F.C. Nachod 編 "Ion Exchange" H.F. Walton, 5 (1949)
2. V. Rothmund, G. Kornfeld, Z. anorg. Chem. 103, 129 (1918) 108, 215 (1919)
3. 山邊・佐藤, 工化, 54, 483 (1951)
4. 山邊・栗原, 生産研究, 1, 25 (1949)