●特集 最近の膜による水処理技術

イオン交換膜による酸・アルカリの回収技術

正 司 信 義

旭硝子株式会社 ケミカルエンジニアリング事業部 ☎ 136-0071 東京都江東区亀戸 2-25-14

Ion exchange Membranes Technology for acid and Base Recovery

Nobuyoshi Shoji

Chemical Engineering Div., ASAHI GLASS Co., Ltd.
25-14, Kameido 3-chome, Koutou-ku, Tokyo 136-0071, Japan

Ion exchange membranes technology for acid and base recovery is reviewed. Diffusion dialysis is advanced for its low investment cost and high recovery of both waste acid and waste base. On the other hand, it has disadvantages of low concentration of recovered liquid and increase of total quantity of liquid. To improve such disadvantage of diffusion dialysis, a combination process of a diffusion dialysis and electrodialysis is proposed. A newly developed hydrogen ion selective membrane enabled an electrodialysis process to recover concentrated acid from acid waste at the same time separating dissolved metal ion from free acid. Regeneration of acid and base with a bipolar membrane electrodialysis is also introduced.

Key words : ion exchange membrane / acid recovery / base recovery / diffusion dialysis / electro dialysis / bipolar membrane

1. はじめに

日本におけるイオン交換膜技術¹⁾は、食料塩の自給(電気透析槽による海水濃縮)やソーダ工業における水銀法電解の廃止(イオン交換膜電解への製法転換)といった社会的背景の基に発展してきたが、今後は広い意味での環境対策プロセスとしてのイオン交換膜技術が発展していくものと考えられる。

なかでも、酸・アルカリは各種産業において幅広く使われており、その使用量も多いため、廃液の処理も重要な問題となる。特に酸は濃度が下がると酸化力が落ちるため、かなりの遊離酸を残した状態で廃棄されることが多く、廃液中に残された遊離酸の分離回収は重要な問題である。

本稿では、酸・アルカリ回収に利用されているイオン交換膜プロセスを実例を示して解説したい。

Table 1 Acid and base recovery processes by ion exchange membranes

プロセス (イオン交換膜)	対象廃液	特徴
1. 拡散透析 (アニオン交換膜・カチオン交換膜)	酸 アルカリ	分離回収 低コスト
2. 拡散透析+電気透析 (アニオン交換膜)+(アニオン/カチオン交換膜)	酸	分離濃縮回収
3. 選択化膜電気透析 (水素イオン選択透過膜/アニオン交換膜)	酸	分離濃縮回収 廃液量削減
4. バイポーラ膜電気透析 (バイポーラ膜+アニオン/カチオン交換膜)	中性塩	クローズドシステム

Fig. 1 Diffusion dialysis acid recovery

2. 酸・アルカリ回収プロセス

酸・アルカリの回収に使用されるイオン交換膜プロセスを Table 1 に示した。表から分かるように、実プロセスとしては酸回収が主であり、アルカリ回収はまれである。

2.1 拡散透析酸回収

拡散透析は酸回収を目的として考案されたプロセスであり、イオン交換膜を用いた酸の分離回収法として最も広く利用されてきた。拡散透析酸回

Fig. 2 Material balance of a diffusion dialysis acid recovery (Aluminum etching waste)

収の原理を Fig. 1 (上) に示した。水素イオンはイオン径が他の金属イオンと比べて著しく小さいため、濃度差に従って対アニオンと共に拡散によってアニオン交換膜を透過できるが、イオン径の大きい金属イオンはアニオン交換膜を透過できず、廃液側に残る。拡散透析酸回収では、アニオン交換膜で仕切られた2室間の濃度差を駆動力として酸を移動させるため、電気を使う電気透析と比べて、装置が簡単でランニングコストも安くなるというメリットがある。実際の拡散透析槽は、アニオン交換膜で仕切られた数10組から数100組の廃酸室、回収酸室によって構成されている (Fig. 1 下)。

Fig. 2 に拡散透析酸回収の実プロセス例を示した。酸廃液の処理量 1 m^3 に対して、回収用に、ほぼ同量の水を使用して酸を回収する。酸の回収

Fig. 3 Material balance of a diffusion dialysis base recovery (Base treatment waste of organic material)

Fig. 5 Acid recovery by a diffusion dialysis and an electro dialysis combined process

率は 89%, 金属の除去率は 97% と効率良く酸の分離回収が行われているが、最終的な廃液となる透析廃液の量は、もとの酸廃液の量と変わらず、量が問題となる廃液処理コストの面ではメリットがなく、回収した酸だけのメリットとなる。また、回収酸の濃度も当然、廃酸よりも低くなるため、追酸によるメイクアップで工程全体の水バランスが取れるかが鍵となる。

Fig. 4 Electro dialysis (Table salt)

2.2 拡散透析アルカリ回収

拡散透析酸回収と同じ原理で、使用するイオン交換膜をアニオン交換膜からカチオン交換膜に替えることによって、アルカリの回収が可能となる。Fig. 3 にプロセス例を示した。酸（水素イオン）に比べると、アルカリ（水酸イオン）は拡散速度が遅いため、アルカリの回収率を上げるためには、膜両側の濃度差をそれなりに保つ必要があり、必然的に酸回収よりも添加する水の量が増加する。

2.3 拡散透析・電気透析酸回収

電気透析は炭化水素系イオン交換膜の代表的なプロセスであり、製塩、食品分野での脱塩、造水、工程廃水処理等の分野で幅広く利用されている。電気透析ではアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に組み合わせることにより、イオン交換膜を通してイオンが出ていく部屋（脱塩室）とイオンが入って来る部屋（濃縮室）とが交互に形成される。実際の電気透析槽では、脱塩室と濃縮室が、数組から 1,000 組程度まで積層され、その両端に電極が配置してあり、電極により生じた電位差により、イオンの濃縮・脱塩が行われる (Fig. 4)。

Fig. 6 Mechanism of a hydrogen ion permselective membrane

		廃酸	回収酸	脱酸液
水素イオン選択透過膜	流量 m ³ /h	2.22	1.45	0.88
	硫酸 g/L	170	237	38
	AL g/L	15	1.24	36
	酸回収率 %		91	

Fig. 7 Material balance of a hydrogen ion permselective membrane process

縮回収され、拡散透析槽からの回収酸と合わせて再利用される。全体としては、酸の回収率は97%にも達し、最終的な廃液量も工程から排出される廃液量の3分の1に減少している。

3.4 水素イオン選択透過膜電気透析

拡散透析法と電気透析法の組み合わせによる酸回収プロセスは、お互いの欠点を補った巧妙なプロセスであるが、拡散透析槽と電気透析槽の2種類の透析槽が必要となり、設備が大きくなることは避けられない。しかし、電気透析槽で使われるカチオン交換膜に、拡散透析酸回収で使われるアニオン交換膜の金属イオンを排除する機能を付与できれば、電気透析槽だけで、酸の選択分離・濃縮回収が可能となる。最近になり、この種の膜が水素イオン選択透過膜²⁾として開発され、アルマイト処理廃液に適用され効果をあげている。

水素イオン選択透過膜はベースとなるカチオン交換膜の片側に、新規なポリスルホン骨格のアニオン交換層を設けた複層膜で、薄いアニオン交換層にて金属イオンを排除し水素イオンのみを透過させる。水素イオン選択透過膜による酸回収の原理をFig. 6に、実施例をFig. 7に示した。酸の回収率91%、金属の排除率95%という高い値を保ちながら、最終廃液の量は、工程廃液の40%にまで減量されている。単に遊離酸を濃縮回収す

Fig. 8 Water splitting in a bipolar membrane

電気透析法では電位差を駆動力としてイオンを運ぶため、濃度差によってイオンを運ぶ拡散透析のように、系内に水を添加する必要はなく、濃縮回収が可能であるが、各イオンが輸率に従って濃縮されるため、酸だけを選択的に金属イオンと分離して回収することはできなかった。そのため、拡散透析による酸の金属イオンとの分離回収と電気透析による濃縮回収を組み合わせたプロセスが実用化されている。

Fig. 5に拡散透析槽と電気透析槽を組み合わせた酸回収の実例を示した。最初の拡散透析槽では、添加水の量を従来の約半分に減らすことで、全体の液量の増加を最小限に抑え、回収酸濃度の低下を抑止している。次に、拡散透析槽にて回収しきれなかった酸は後段の電気透析槽によって濃

Fig. 9 Composition of a bipolar membrane electro dialyzer

るだけでなく、廃液も濃縮されており、高濃度硫酸バンとしての付加価値を生んでいる。

3.5 バイポーラ膜電気透析

酸・アルカリを直接回収するのではなく、酸・アルカリの中和によって生じた中性塩を分解することで酸・アルカリを再生する方法として、バイポーラ膜電気透析がある。Fig. 8 にバイポーラ膜電気透析に使われる、バイポーラ膜の構造と原理を示した。バイポーラ膜は中間層を介して、アニオン交換膜とカチオン交換膜とが積層されたバイポーラ構造をしており、アニオン・カチオンともこの膜を透過することはできない。そのため、バイポーラ膜に電位差を加えると、中間層にて水が解裂し、生成した水素イオン・水酸イオンが電位差に従って、それぞれ反対側に膜を透過することで電流が流れる。実際のバイポーラ膜電気透析槽では、バイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜とでユニットセルを構成し、それを積層することでバイポーラ膜電気透析槽が組み立てられる (Fig. 9)。

Fig. 10 は、財団法人造水促進センターを中心として行われた、硫酸ソーダ廃液を原水としたバイポーラ膜電気透析槽のパイロットプラントである。

Fig. 10 Process flow of a bipolar membrane electro dialyzer

バイポーラ膜電気透析では、中性塩の分解により生じたアルカリによって、イオン交換膜内部にて硬度成分が析出し、イオン交換膜を破壊する恐れがある。そのため前処理として、硬度成分除去を目的としたキレート樹脂塔が必要となる。キレート樹脂により精製された塩水は電気透析槽により最適な濃度に濃縮された後にバイポーラ膜電気透析槽にて分解される。中性塩の分解により、約 10% の硫酸と約 14 % の苛性ソーダが再生され、分解されずに残った淡塩水は原水槽に戻され、前処理を経て再びバイポーラ膜電気透析槽に供給される。濃縮用の電気透析槽からは脱塩水が排出されるが、運転条件の調整により、塩濃度として 1 g/l 程度にまで抑えることが可能である。

実商化に当たっては、バイポーラ膜電気透析槽で生成される、濃度の低い酸・アルカリを消費するプロセスが近くに有ることが必要である。また、バイポーラ膜電気透析槽ではバイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜とユニットセル当たり 3 種類の膜を必要とするため、どうしてもコストが高くなることは避けられない。そのため、最近では有機塩からの有機酸の製造等、比較的付加価値の高い製品への応用が検討されている。

	電気透析槽				バイポーラ膜電気透析槽		
	供給塩水	脱塩水	濃縮液	補給水	淡塩水	酸	7%アルカリ
流量(L/h)	90	81	14.4	5.3	11.1	13.8	6.1
濃度(N)	0.6	0.15	2.9	-	1.5	1.5	3.6

7. おわりに

酸・アルカリの回収プロセスは今後とも、イオン交換膜利用技術の重要な分野になるものと考えられる。基本的には、酸・アルカリ廃液は遊離酸・遊離アルカリが残っている間は、徹底的に回収再利用し、工程から最終的に排出される廃液量を極力減らすことが大事である。ただし、実際にはイオン交換膜が効率良く使える条件と、工程全体

の水バランスを考慮して、ケースバイケースで最適なプロセスを組み上げる必要がある。

文 献

- 1) 糸井ほか，イオン交換膜技術に関する最近の研究動向（その 1），日本海水学会誌，**52** (2)，51-73 (1998)
- 2) 堀江，電気透析による新しい酸回収プロセス，日本海水学会誌，**51** (4)，242-246 (1997)
(受付 1998 年 7 月 5 日 掲載決定 8 月 6 日)