

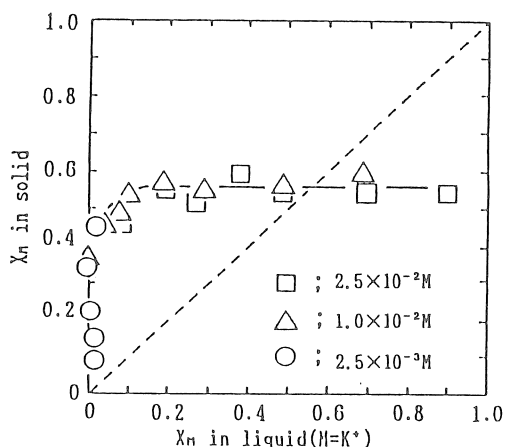
9102 K⁺, Br⁻ イオン記憶イオン交換体の開発

鈴木 喬(山梨大学)

1. 海水のように多量に存在する(Na⁺, Cl⁻)系からNa⁺およびCl⁻と化学的特性の類似している価数の等しい同符号微量イオン(K⁺, Br⁻)を選択的に分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々はK⁺あるいはBr⁻を選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を創製することを目的とした。今回は特に層状構造を有する合成フッ素雲母系化合物のK⁺イオンに対する選択性を種々検討した結果について報告する。

2. 3種のフッ素雲母系化合物Na⁺型テニオライト[NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺T]、Na⁺型ヘクトライト[Na_{1/3}Mg_{8/3}Li_{1/3}Si₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺H]、Na⁺型フッ素四ケイ素雲母[NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺TS]を試料として用いた。試料の理論陽イオン交換容量はNa⁺T、Na⁺H、Na⁺TSでそれぞれ235、78、233 meq/100gである。Na⁺T、Na⁺H、Na⁺TSのNa⁺→K⁺イオン交換等温線図は各試料(Na⁺TとNa⁺TSは0.1g、Na⁺Hは0.3g)の(K⁺+Na⁺)イオン濃度がそれぞれ2.5×10⁻²、1.0×10⁻²、2.5×10⁻³Mである25℃(KCl+NaCl)水溶液40cm³中におけるバッチ反応結果より作成した。またK⁺イオンに対する選択性をさらに検討するためにNa⁺/K⁺比10、20、30のNa⁺イオン過剰水溶液および実海水中からの各試料に対するK⁺イオンの除去特性を検討した。

3. Na⁺TのK⁺イオンに対するイオン交換等温線図を検討した結果、等温線は低K⁺イオン濃度域で点線で示した対角線を大きく越えている、すなわち、Na⁺TはK⁺イオンに対して優れた選択性を有することが判明した(図参照)。またその選択性には水溶液中の(K⁺+Na⁺)イオン濃度の大小にほとんど依存しないことも判明した。同一条件下におけるNa⁺H、Na⁺TSのK⁺イオンに対するイオン交換等温線図も検討した結果、K⁺イオンに対する選択性の序列はNa⁺T > Na⁺H >> Na⁺TSであると結論された。さらに、Na⁺Tの過剰のNa⁺イオン存在下および実海水中からK⁺イオンに対する除去特性を検討した結果、Na⁺Tは水溶液中のNa⁺イオンの量に依存せずほぼ一定量のK⁺イオンをイオン交換除去することが明らかとなった。以上の結果より、Na⁺Tは海水中からのK⁺イオンの選択的採取剤として優れた特性を有することが判明した。



9102 K⁺、Br⁻ イオン記憶イオン交換体の開発

鈴木 喬 (山梨大学)

1. 研究目的

海水のように多量に存在する (Na⁺、Cl⁻) 系から Na⁺および Cl⁻イオンと化学的特性の類似している価数の等しい同符号微量イオン (K⁺、Br⁻) を分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々は K⁺あるいは Br⁻イオンを選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を開発することを目的とした。すなわち、K⁺あるいは Br⁻イオンを格子イオンとして安定に保持できる本研究の代表者である鈴木が提案している「格子イオンイオン交換体」に分類できる特殊な構造の無機系イオン交換体を先ず合成し、その中の K⁺、Br⁻イオンを Na⁺、H⁺、Cl⁻イオン等で強引に、しかし構造を変える事無くイオン交換させた“物”を創製できれば、その“物”の中で Na⁺、H⁺、Cl⁻イオンは居心地が悪く不安定であり、K⁺、Br⁻イオンと選択的に容易にイオン交換し元の安定構造である K⁺、Br⁻イオン含有格子イオン交換体にもどるであろうと考えた。つまり、この“物”が K⁺、Br⁻イオン記憶イオン交換体としての特性を有するであろうと考え研究を進めている。

2. 研究方法

2. 1 試料の調製

3種のフッ素雲母系化合物 Na⁺型テニオライト [NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺T]、Na⁺型ヘクトライト [Na_{1/3}Mg_{8/3}Li_{1/3}Si₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺H]、Na⁺型フッ素四ケイ素雲母 [NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂·2H₂O;Na⁺TS] を合成し試料として用いた。試料の理論陽イオン交換容量は Na⁺T、Na⁺H、Na⁺TS でそれぞれ 235、78、233 meq/100g である。

2. 2 実験方法

Na⁺T、Na⁺H、Na⁺TS の Na⁺→K⁺イオン交換等温線図は各試料 (Na⁺T と Na⁺TS は 0.1 g、Na⁺H は 0.3g) の (K⁺ + Na⁺) イオン濃度がそれぞれ 2.5×10⁻²、1.0×10⁻²、2.5×10⁻³ M である 25℃ (KCl + NaCl) 水溶液 40cm³ 中におけるバッチ反応結果より作成した。また K⁺イオンに対する選択性をさらに検討するために Na⁺/K⁺ 比 10、20、30 の

Na⁺イオン過剰水溶液および実海水中からの各試料に対する K⁺イオンの除去特性を検討した。

水溶液中の各イオンの定量分析は原子吸光法により、反応前後の各試料の構造変化は粉末X線法により検討した。

3. 研究結果および考察

3. 1 K⁺イオン交換の経時変化特性

図1、図2に 1.0×10^{-2} M (10 mmol/l) の K⁺イオン水溶液 40cm³ 中に 0.1g、Na⁺TS および Na⁺T 試料を加えた時の 25℃ における経時変化曲線を示した。縦軸は各試料中より除去された K⁺イオンの理論イオン交換容量に基いた交換比率 (%) で示してある。図より Na⁺TS、Na⁺T に対する K⁺イオンの交換速度は比較的早く約4時間でほぼ定常飽和状態に達することが判明した。また、そのさい Na⁺T は Na⁺TS の 25%より高い約 55%のイオン交換率であったが、理論交換容量には達しない事も判明した。

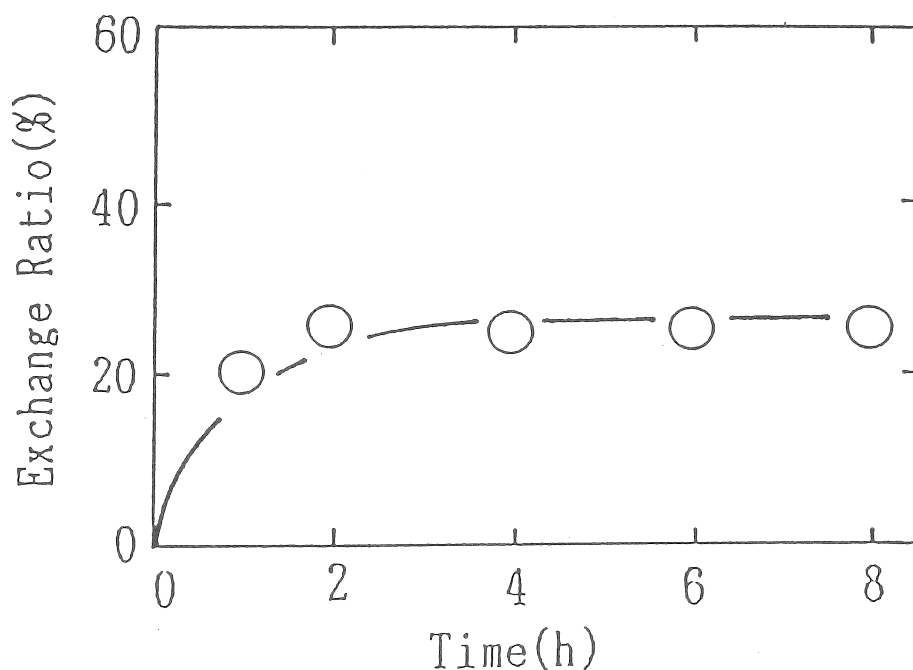


Fig. 1 Time dependence of cation-exchange reaction of Na⁺TS for K⁺ in solution .

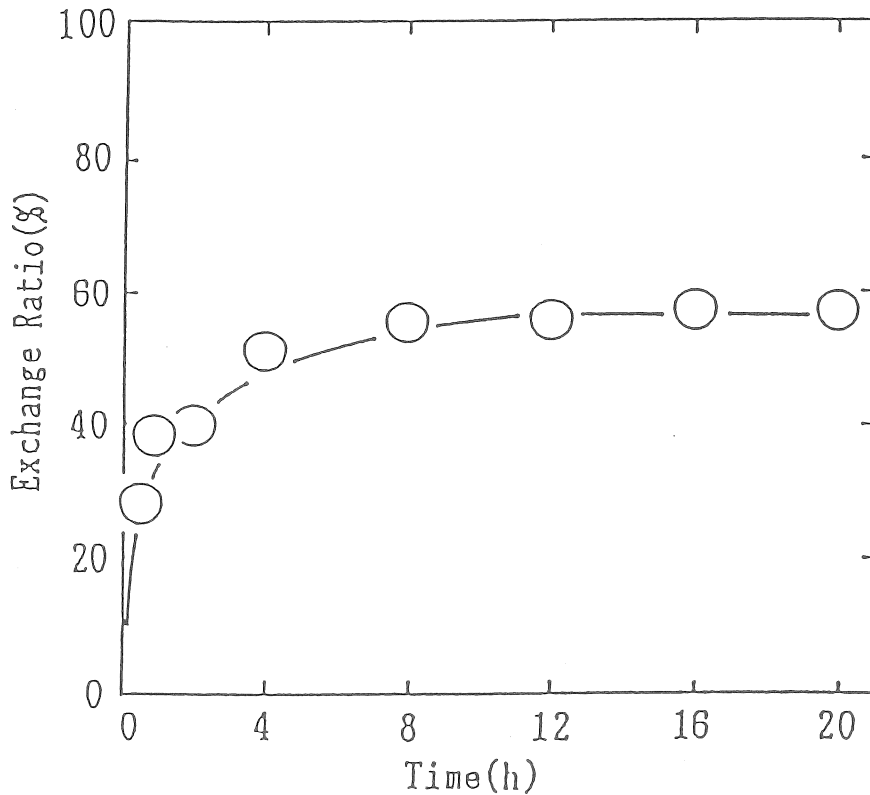


Fig. 2 Time dependence of cation-exchange reaction of Na^+T for K^+ in solution

3. 2 イオン交換等温線

3. 2. 1 Na^+TS に対する K^+ イオンのイオン交換等温線

図3に Na^+TS 0.1g を ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) イオン濃度が 10 および 2.5 (mmol/l) の水溶液に加え、25°C で十分にイオン交換平衡が成立した時 (24時間後) の K^+ イオンのイオン交換等温線を示した。図より Na^+TS 中の K^+ イオンのモル分率は傾きが 45° の点線より下に位置する、すなわち水溶液中のモル分率より低くなっており Na^+TS による K^+ イオンの選択性は良くない事、また ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) イオン濃度の大小によりほとんど選択性に差異のない事も判明した。

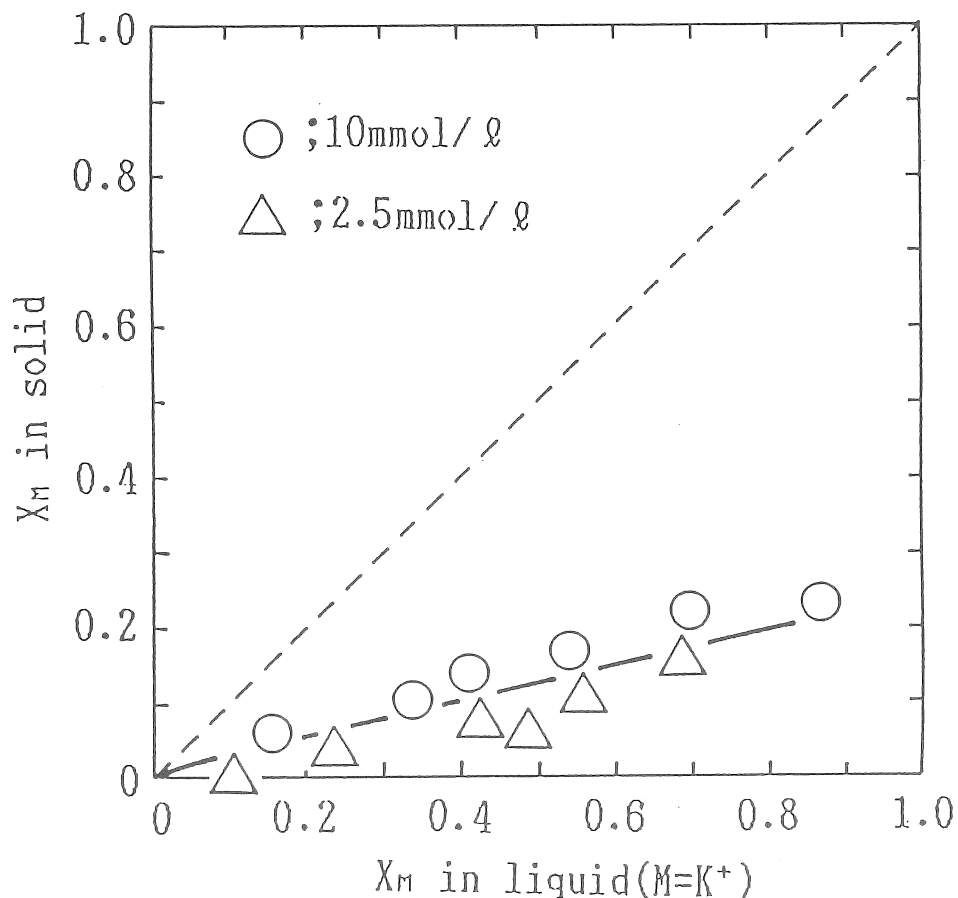


Fig. 3 Ion-exchange isotherms of Na^+TS for K^+

3. 2. 2 Na^+H に対する K^+ イオンのイオン交換等温線

図4に Na^+H 0.3g を図3と同一条件で ($K^+ + Na^+$) イオン水溶液に加えた時の K^+ イオンのイオン交換等温線を示した。図より測定値は点線で示した対角線よりわずかに上方に位置することより、 K^+ イオンの Na^+H に対する選択性は Na^+ イオンより若干優れている事が判明した。この事実は図には示さなかったが Li^+H に対する Na^+ と K^+ イオンの選択性の差異からも確認された。

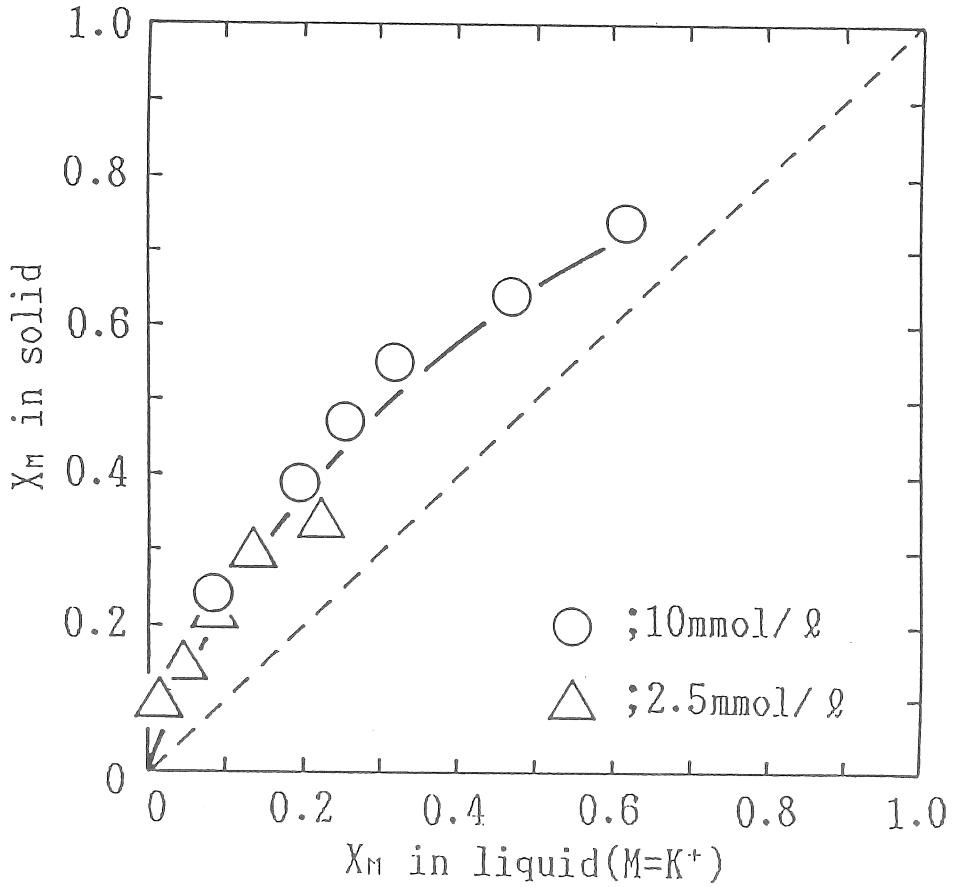


Fig. 4 Ion-exchange isotherms of Na^+H for K^+

3. 2. 3 Na^+T に対する K^+ イオンのイオン交換等温線

図5に図3と同一条件における K^+ イオンのイオン交換等温線を示した。図よりイオン交換等温線はいわゆる直角平衡を示し、 Na^+T は K^+ イオンに対し高い選択性を示す事が判明した。またその高選択性は $(K^+ + Na^+)$ イオンの濃度に依存しないことも判明した。

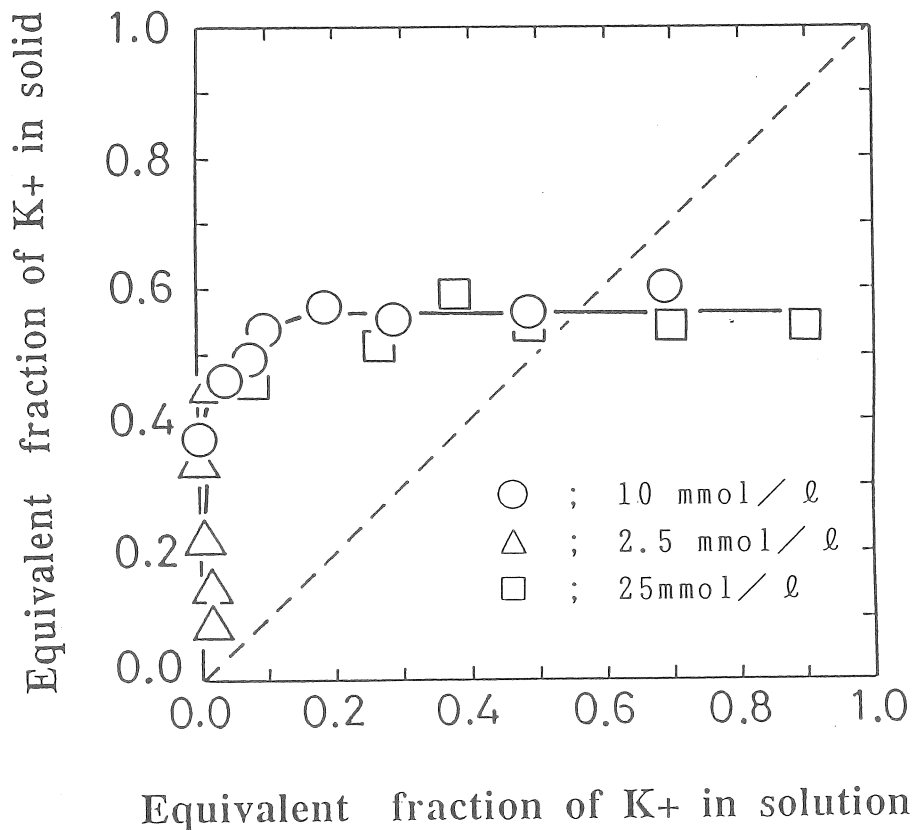


Fig. 5 Ion-exchange isotherms of Na⁺T for K⁺

3. 2. 4 各試料に対するイオン交換等温線の比較

図6に (K⁺ + Na⁺) イオン濃度が 10 (mmol/l) の水溶液 40cm³ に Na⁺TS と Na⁺T を 0.1g (Na⁺H は 0.3g) 加えた時の K⁺イオン交換等温線を比較して示した。図より明瞭に各試料の選択性の序列は Na⁺T > Na⁺H > Na⁺TS であることが判明した。

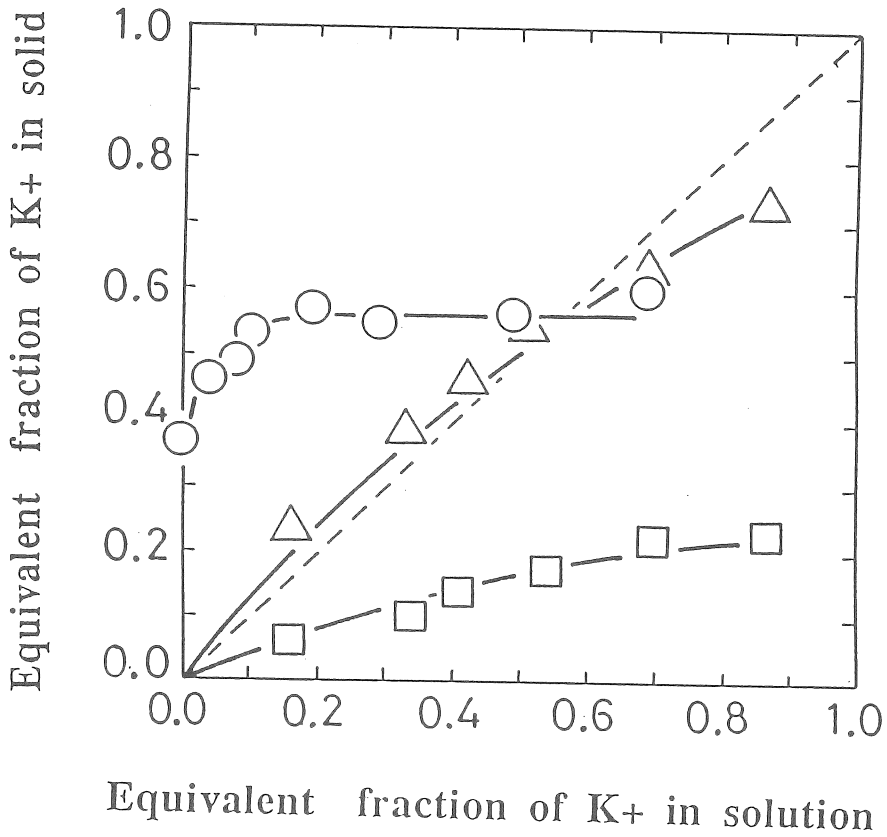


Fig. 6 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ exchange isotherms on Na^+T (○), Na^+H (△), and NaT^+S (□) at a constant total molarity of 1.0×10^{-2} M

3. 3 Na^+T の K^+ イオンに対する選択性の詳細な検討

表1に、 K^+ イオンに対する Na^+ イオンの比率を1~30倍に変化させた種々の($\text{NaCl} + \text{KCl}$)水溶液中から Na^+T にイオン交換除去される K^+ イオンの挙動を整理して示した。表より K^+ イオンの初濃度が200~500 ppmのいずれの系においても Na^+ イオンの濃度の大小に依存せずほぼ一定量の K^+ イオン(濃度表示で120 ppm)が除去されることが判明した。すなわち Na^+T は共存する Na^+ イオンの量に依存せず K^+ イオンを選択的に除去することが明らかとなった。

Table 1 K⁺ ion selectivity on Na⁺T of 0.1 g in (NaCl + KCl) solutions of 40 cm³ with an excess of Na⁺ ions.

Na ⁺ /K ⁺ ratio	Initial K ⁺ concentration			
	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
	K ⁺ uptake (ppm)	K ⁺ uptake (ppm)	K ⁺ uptake (ppm)	K ⁺ uptake (ppm)
1	116.8	125.6	117.1	119.2
10	110.8	120.7	112.3	125.9
20	112.2	120.7	114.8	123.2
30	112.2	115.0	120.5	124.1

そこで K⁺イオンを Na⁺イオンと分離する場合実用的に意義のある分配係数 K_d を求めた。ここで K_d とは Na⁺T 中の K⁺イオンの濃度 (mmol/g) と水溶液中の K⁺イオンの濃度 (mmol/cm³) の比であり、その値が大きい程分離特性が良いことになる。結果は図 7 に示す如くであり、Na⁺T 試料は K⁺イオンの低濃度領域で大きな K_d 値を示しており、この結果からも Na⁺T は K⁺イオンの選択的除去剤として有望であると考えられる。

3. 4 実海水中からの K⁺イオンの採取・除去

表 2 に筆者の一人杉田による実海水の分析値を示した。本海水中の Na⁺イオンと K⁺イオンの重量比は約 30 であった。

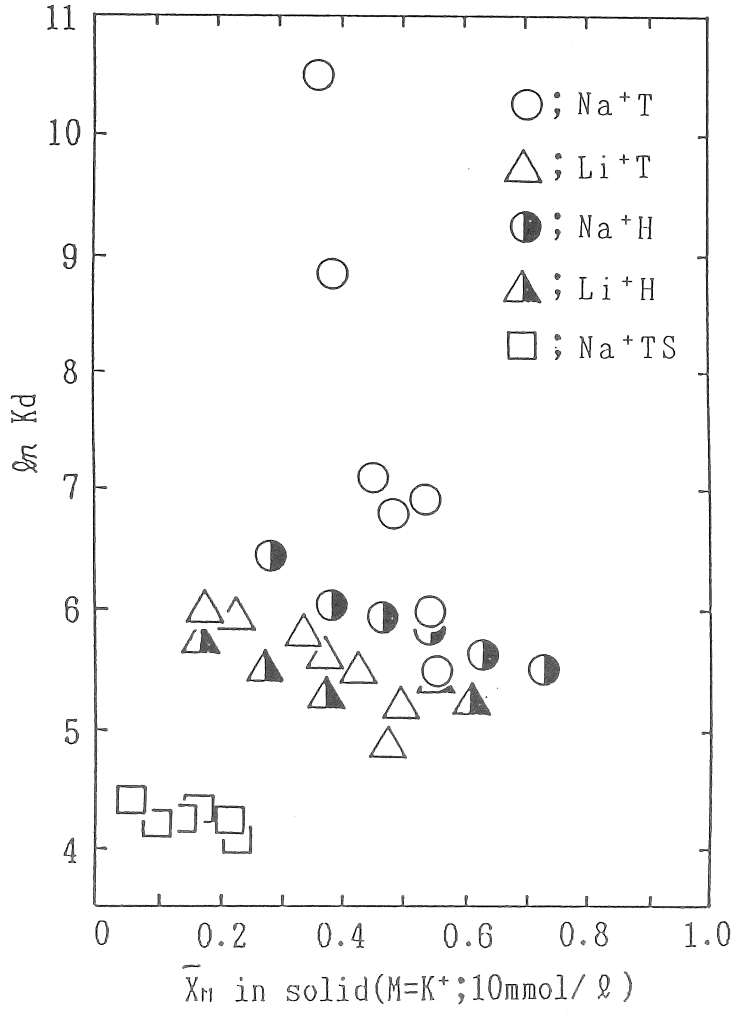


Fig. 7 Distribution coefficients of K⁺

Table 2 Analytical values of a seawater

K ⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Li ⁺ (ppm)
3.71 × 10 ²	1.06 × 10 ⁴	4.72 × 10 ²	2.30 × 10 ²	0.5

K⁺ : Na⁺ = 1 : 28.4

この実海水 40cm³ に Na⁺T 試料を 0.1g ~ 0.5g 加え 25℃、バッチ法で4時間処理した後の、K⁺イオンの Na⁺T による除去挙動を表3に示した。表3より Na⁺T 試料 0.1g で図5、表1に示した基礎実験結果とほぼ同量の K⁺イオンが除去されること、また Na⁺T 0.4g でほぼ全量の K⁺イオンが除去されること、すなわち1ℓの海水中の K⁺イオンをすべて除去するのに 10g の Na⁺T で十分である事が判明した。このように Na⁺T は Na⁺イオンが多量存在する海水中からの K⁺イオン除去・採取剤として優れた特性を有することが判明した。

Table 3
Removal behavior of K⁺ ions in a seawater (40 cm³) by Na⁺T samples (0.1~0.5 g)

amount of Na ⁺ T (g)	initial K ⁺ concentration (ppm)	removal amount of K ⁺ (ppm)	removal ratio (%)
0.1	371.4	105.8	28.5
0.3	371.4	268.1	72.2
0.4	371.4	369.7	99.5
0.5	371.4	371.4	100.0

4. おわりに

以上今報告では新たに見出した層状構造合成フッ素雲母系イオン交換体である Na⁺T の K⁺イオンに対する高選択性に関し種々検討した結果を述べた。Br⁻イオンに関しては現在種々検討中である。

Development of Potassium and Bromide Ions-memorizing Inorganic
Ion-exchangers

Head Investigator Takashi SUZUKI

Collaborator Michihiro MIYAKE

Collaborator Shizuo SUGITA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology,
Faculty of Engineering, Yamanashi University,

Summary

It is difficult to selectively separate and take up small amounts of K^+ ions from seawater in the presence of a large excess of Na^+ .

During investigations of the cation-exchange characteristics of inorganic ion-exchangers, we have discovered that K^+ ions in aqueous solution are strongly held on some synthetic fluorine tetrasilicic micas by a cation-exchange reaction at room temperature, i.e., some potassium ion-memorizing inorganic ion-exchangers have been prepared.

From among the successfully synthesized micas, sodium ion-exchanged taeniolite (Na^+T ; $NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2 \cdot 2H_2O$) and sodium ion-exchanged hectorite (Na^+H ; $Na^{1/3}Mg_{8/3}Li_{1/3}Si_4O_{10}F_2 \cdot 2H_2O$) were found to be promising and the removal behavior of K^+ ions from a model aqueous solution and practical seawater to the hopeful samples was examined by using normal batch-and-column methods.

It was found that $Na^+ \rightleftharpoons K^+$ exchange isotherm on Na^+T rises steeply and attains plateau above the diagonal line in the initial stages, which reveals that K^+ ions are extremely preferred over Na^+ ions in the low-concentration region of K^+ ions. The order of K^+ ion selectivity was to be $Na^+H < Na^+T$ in the low-concentration region of K^+ ions.

Further, the Na^+T was found to selectively take up a regular amount of K^+ ions without depending on the concentrations of Na^+ and K^+ ions in solution.

Taking the results into account we can conclude that Na^+T can be utilized in the separation and uptake of K^+ ions from seawater (K^+ : 380 ppm, Na^+ : 10500 ppm).