上で圧力曲線が一致することは、この範囲の反応がほとんど平衡状態にあると考えられるから、反応はほとんど 970~980°C 以下で進行している。このことは前報⁶⁾で四塩化ケイ素大過剰の場合、還元反応と 1100°C 以上で生ずる不均化反応とは重複しないことを確認したが、これと同様に本実験の約 30% 亜鉛過剰および理論比配合の組成^{*7}の場合にも両反応は重複しないことを認めた。

以上の結果、約 30% 亜鉛過剰および理論比配合のいずれの場合も 900°C 以下で還元反応の大部分が進行し、約 950°C 以上では理想気体の法則が適用できる気相反応であった。

5.2 反応速度

反応速度の測定温度範囲を亜鉛の沸点以上および 1100°C 以下としたが、これは気相反応でしかも 1100°C 以上の不均化反応をとまわらない温度範囲としたためである。ここで亜鉛の圧力曲線の屈折点を 970°C とすると、この温度以上の反応が気相反応とな

*7 表 1~3 の原料組成

り、反応速度式の成立する温度範囲 (980~1065°C) と一致する。すなわちこの屈折点の 970°C 以上が理想気体の法則が適用できる範囲となり、圧力曲線より推定した温度をより正確に修正する結果となった。事実、950°C 付近の測定を行なってみたが、一定の速度定数が得られなかったので表 4 の測定結果より除いた。

この速度式が成立つことは亜鉛が単原子分子の状態に反応することになる。Hildebrand⁷⁾によれば亜鉛の蒸気の大部分は単原子分子で、ごく一部分が $2\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}_2$ の重合状態にある。そしてこの重合度は 100°C で 4% の値を示し、高温ではさらに少なくなると報告している。よって反応速度式はこの点においても矛盾していない。

(昭和 39 年 11 月 15 日、学協会連合 10 回大会講演発表、昭和 40 年 4 月 4 日、日本化学会第 18 年会講演発表)

7) 松浦, “無機化学全書 VIII-1”, 丸善 (1962) p. 253

塩類濃縮における脱塩室濃度の影響^{*1}

(昭和 40 年 12 月 4 日 受理)

田坂 雅保・香川 毓美^{*2}

塩類の電解濃縮に関する関係式を第 1 報で報告したが、その中に含まれているイオン交換膜の特性、すなわち輸率、イオンに随伴して動く水量、イオンや水の見かけの拡散係数は一般的には外液濃度に依存する。

そこで架橋度の低いイオン交換体と塩化ビニルを使用して、外液濃度の影響を受けやすい不均質膜を製作し、脱塩室濃度および電流密度を変化させて定常濃縮を行ない、外液濃度による膜の特性の変化を調べた。その結果ただ脱塩室濃度を一定に保てば、膜の特性はほぼ一定として取り扱えることが明らかとなった。

1 緒 言

イオン交換膜を使用して塩類を電解濃縮する場合、電解質と水の移動について次式が成立することを第 1 報¹⁾で報告した。

$$Q_s = \frac{\eta SI}{F} - D_s S \Delta \mu_{\pm} \quad (1)$$

$$Q_0 = h_s Q_s + D_0 S \Delta P \quad (2)$$

ここで、 Q_s : 電解質の移動量、 Q_0 : 水の移動量、 S : 有効膜面積、 I : 電流密度、 $\Delta \mu_{\pm}$: 平均の化学ポテンシャル差、 ΔP : 浸透圧差、 η : 電流効率、 h_s : 単位電解質あたりの随伴水量、 D_s : 電解質の見かけの拡散定数、 D_0 : 水の見かけの拡散定数である。しかし脱塩室濃度が低くなると上式の適合性は悪くなり、そのことは水の移動に関する (2) 式において顕著であった。

一般にイオン交換膜においては、外液濃度の変化により膜内濃度に変化するので、厳密には膜の諸性質、 η 、 h_s 、 D_s 、 D_0 も外液濃度の変化により変化すると考えられる。(1)、(2) 式の誘導にはほとんど仮定は含まれていないから、この膜の特性の変化が

(1)、(2) 式と実験との不一致を引き起こすものと想像される。本報においては架橋度の小さいイオン交換樹脂を用いて膨潤しやすいイオン交換膜を調製し、外液濃度により膜の性質が変化する場合は電解濃縮の条件を明らかにしようとするものである。

膜の性質は溶液の重心移動の方向によって大きく変化することが Teorell²⁾、Frank³⁾、Kobatake ら⁴⁾によって指摘されているが、電解濃縮の場合には溶液は常に脱塩室から濃縮室に向かって流れている。したがって電解濃縮の場合には脱塩室濃度一定という条件で膜の特性が一定となり、(1)、(2) 式がよく実験に適合することが示される。

2 実 験

2.1 膜

イオン交換体として DVB 2% で架橋された非常に架橋度の小さい Dowex 50 W-X 2 (カチオン交換体) と Dowex 1-X 2 (アニオン交換体) を 300 mesh 以下に粉碎して使用し、結合剤としてポリ塩化ビニル (5% 酢酸ビニル共重合体、平均重合度 800) を使用した。膜はイオン交換体と塩化ビニルを 6 対 4 の割合で配

*1 本報を「イオン交換膜による塩類濃縮の研究(第 4 報)」とする。前報(第 3 報)、田坂、平井、香川、工化、68、1655 (1965)。

*2 Masayasu TASAKA, Ikumi KAGAWA 名古屋大学工学部応用化学教室: 名古屋市中種区不老町。

1) 田坂、香川、工化、68、1646 (1965)。

2) T. Teorell, *J. Gen. Physiol.*, 42, 831, 847 (1959).

3) U. F. Frank, *Ber. Bursenges. Phys. Chem.*, 67, 657 (1963).

4) Y. Kobatake, H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, 40, 657 (1963).

合してロール法により製膜し、さらに加熱加圧成形して作製した。膜の調製のとき使用した可塑剤はメタノール中で完全に抽出除去して使用した。脱可塑剤を行なうとき、膜のメタノール中での膨潤度が大きいと破損しやすく膜の作製は困難であった。しかし一度でき上った膜は安定で、電解濃縮実験中に破損するようなことはなかった。膜の厚さはカチオン交換膜 0.24 mm, アニオン交換膜 0.26 mm であった。

2.2 輸 率

次のようなセルを構成し、その膜電位測定から膜の静的輸率を求めた。そのときの膜の両側の平均濃度が脱塩室濃度 0.25, 0.5, 1 N になるように、溶液濃度は 1/6 と 1/3, 1/3 と 2/3, 2/3 と 4/3 N とした。

濃 度 satd. c(1) c(2) satd.

膜表面の拡散層を除くためには溶液を膜に吹きつけるように流して行なった⁵⁾。

2.3 濃縮装置

第1報¹⁾と同様に濃縮室3室と脱塩室4室(電極室2室を含む)の7室からなるメタクリル樹脂製の装置を用いたが、大きな膜の作製が困難なため小型装置を使用した。各室は円筒型をしておりその直径は 6 cm, 中央5室の膜間距離は 0.9 cm であり、電極室の幅は 1.5 cm である。電極室の流速は電流密度により 60~160 cm³/min とし、脱塩室の流速は 30~65 cm³/min とした。

2.4 実験方法

電解質溶液の濃縮は第1報と同様に脱塩室には所定濃度の塩化ナトリウム溶液を流し、濃縮室には膜を通過して入る溶液以外に外部からの液の注入は行なわなかった。測定は中央3室について行なった。脱塩室濃度はその2室の平均値を使用した¹⁾が、両者は実験誤差内で一致していた。所定電流を通じたときの電解質と水の移動量を求めるためには、脱塩室から濃縮室へ移動した液量を overflow させその液量と濃度を測定して求めた。なお定常状態の値は、時間の経過にかかわらず濃度変化のなくなった値を採用した。

3 結果および考察

カチオン交換膜とアニオン交換膜の静的輸率の濃度による変化を示すと表1のようになる。平均濃度が 0.25 N から 1 N に変わると輸率は外部溶液の濃度の影響を受けて 0.9 から 0.7 へと大きく変化している。ここで輸率 $t_{\pm}$ は

$$-\Delta\psi = \pm(2t_{\pm}-1)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm}(2)}{a_{\pm}(1)} \quad (3)$$

表1 静 的 輸 率

濃 度 (N)		輸 率	
c(1)	c(2)	t_+ (カチオン交換膜)	t_- (アニオン交換膜)
0.174	0.353	0.90	0.86
0.350	0.708	0.80	0.79
0.703	1.411	0.70	0.70

5) M. Nagasawa, I. Kagawa, *Discussion Faraday Soc.*, 21, 52 (1956).

表2 実 験 条 件 お よ び 結 果

No.	濃 度 (N)		電流密度	濃縮液量	D_s (meq/dm ² ·hr· l·atm)	D_0 (g/dm ² · hr·atm)	H_s (mol/mol)	η	η_{calc} ($t_+^*+t_-^*-1$)
	C_d	C_c	(A/dm ²)	(ml/hr)					
1	0.254	0.991	1	5.72	0.21	0.33	22.7	0.72	0.87
2	0.250	1.282	2	9.75					
3	0.249	1.550	4	18.12					
4	0.501	1.175	1	4.28	0.42	0.26	21.3	0.70	0.79
5	0.509	1.444	2	8.04					
6	0.512	1.732	4	15.18					
7	1.006	1.540	1	3.21	0.53	0.18	18.7	0.62	0.75
8	1.004	1.802	2	6.00					
9	0.994	2.061	4	11.22					

を用いて求めた。 $\Delta\psi$ は電位差, R は気体定数, T は絶対温度, $a_{\pm}$ は平均活量である。

脱塩室濃度 $C_d=0.25, 0.5, 1$ N について電流密度 I を 1, 2, 4 A/dm² と変化させて電解濃縮を行なった結果を表2に示す。膜のイオン交換体の架橋度が小さいため濃縮室濃度は第1報の値の約半分ぐらいで非常に低い値を示している。これらの結果に(1)式を適用して図示すると図1がえられる。DVB 約 8%⁶⁾を含むイオン交換樹脂を使用した前報の実験においては脱塩室および濃縮室濃度による D_s, η の変化は無視できた。しかし膨潤度の大きい膜を使用した本実験結果では D_s, η は電流密度の変化に基づく濃縮室濃度 C_c には依存しないが、脱塩室濃度 C_d により大きく変化している。 C_d が一定のとき C_c が変化しても輸率が変化しないということは Kressman と Tye⁷⁾ が $C_d=0.5$ N について行なった結果と一致する。また D_s の値は前報に比べて非常に大きく自由拡散による影響が大であることを示している。

水の移動量について(2)式を適用し、横軸に $Q_s/\Delta P$, 縦軸に $Q_0/\Delta P$ を取って図示すると図2となる。 D_0 の値は 0.184~0.329 (g/hr·dm²·atm) と第1報の 0.005~0.039 と比較して約 5~10 倍以上である。そして電解質の移動の場合と同様 C_d が一定であ

図1 関係式(1)による実験結果の解析

○: 脱塩室濃度 0.25 N, ◐: 脱塩室濃度 0.5 N, ●: 脱塩室濃度 1 N

6) F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1962) p. 574.

7) T. R. E. Kressman, F. L. Tye, *Discussion Faraday Soc.*, 21, 185 (1956).

図2 関係式(2)による実験結果の解析

○: 脱塩室濃度 0.25 N, ◐: 脱塩室濃度 0.5 N, ●: 脱塩室濃度 1 N

れば C_0 が変化しても (2) 式が成立し, h_s と D_0 は定数として取り扱われる。表2には単位電解質に随伴して動く水量 h_s (g/mol) を H_s (mol/mol) に換算して示した。

このように本実験で使用した膜は架橋度が小さいため h_s , D_s , D_0 は前報の値よりはるかに大きくなっており, 相当異なっているにもかかわらず, C_d さえ一定に保てば C_0 は変化しても膜の特性である η , h_s , D_s , D_0 の変化は無視され, (1) および (2) 式は成立する。Frank³⁾ や Kobatake と Fujita⁴⁾ は膜をはさんで濃度差と圧力差がある系について電気を流した場合, 1枚の膜の抵抗はそのときの溶液の重心の移動する方向によって大きく異なり, 2種類の傾向をもつことを示している。この現象と関連して電解濃縮の場合を考えると, 溶液の重心移動の方向は脱塩室か

ら濃縮室へとなっているため, 膜の性質の大部分が脱塩室濃度により支配され, η , h_s , D_s , D_0 を定数として取り扱うことができるものと考えられる。

電解濃縮実験の結果, カチオン交換膜とアニオン交換膜の水の還元輸率 τ_0 の和が h_s の形で求まっている。そこで非平衡の熱力学を1枚の膜にたいして応用し求められた膜電位 $\Delta\psi$ と動的輸率 t^* に関する

$$-\Delta\psi = (2t_+^* - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}(2)}{a_{\pm}(1)} + \tau_0 RT \ln \frac{a_0(2)}{a_0(1)} \quad (4)^{8)}$$

を適用して電流効率 η に対応する $t_+^* + t_-^* - 1$ を求めると表2の最後列となる。これらの値は表1の結果に水の項を考慮したもので, ただ脱塩室濃度における動的輸率を示している。このようにして求めた $t_+^* + t_-^* - 1$ を図1から求めた η と比較すると全体に約0.1位 $t_+^* + t_-^* - 1$ の方が大きくなっている。このことは膜の動的輸率が1でないためにイオン交換膜にたいする副イオン濃縮室から脱塩室に流れ, その結果多少濃縮室濃度が膜の輸率に影響しているものと考えられる。したがって脱塩室濃度に対応する動的輸率が1に近ければ近いだけ, その時の η は脱塩室濃度によって決定されるようになると考えられる。 η 以外の h_s , D_s , D_0 も輸率が1でないため多少濃縮室濃度の影響が加わっているものと考えられる。しかし濃縮室濃度の影響はこのように架橋度の小さい膜においても小さく, 定常濃縮においてはただ脱塩室濃度を一定にすれば η , h_s , D_s , D_0 は定数とみなすことができ, (1) および (2) 式が常に成立することが明らかとなった。

終始御指導下さった永沢 満教授に深謝します。

∞) A. J. Staverman, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 176 (1952)