イオン交換膜を用いる食塩水の電解濃縮に及ぼす温度および電流密度の影響^{*1}

(昭和 41 年 9 月 21 日 受理)

白子 忠男・安積 敬嗣・高嶋 四郎^{*2}

イオン交換膜を用いる食塩水の電解濃縮に及ぼす温度と電流密度の影響について実験を行ない、定常状態における濃縮液の濃度およびその生成量を測定し、濃縮液量の変化を電気浸透水量と拡散水量とにわけて検討した。

その結果、濃縮の電流効率は温度および電流密度にあまり関係なくほぼ一定であり、濃縮濃度は主として濃縮液量によって支配されることを確かめ、膜を通る電気浸透水量と拡散水量の温度係数を求め、温度は電気浸透水量に比べて拡散水量に著しく影響することを認めた。また、電気浸透水量から最高到達濃度を推定することができた。

1 緒 言

イオン交換膜法による電解濃縮において、溶液の濃度や電流密度の影響を調べた研究は比較的多いが、温度の影響を取り扱った報告は少ない。山根¹は、静的な方法で陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のそれぞれ個々についての浸透水量を測定し、それを基にして濃縮液濃度に及ぼす温度と電流密度の影響を調べている。原液の温度と電流密度により濃縮液濃度は相当に異なるから温度の影響は工業的にも重要な意味を持っている。

そこで、温度と電流密度を変えて食塩水の電解濃縮を行ない、それぞれの場合について濃縮液の濃度およびその生成量を測定し、水の移動を電気浸透水量と拡散水量とにわけて検討した。

2 実 験

電解槽は、既報²⁾と同型の 9 室槽で、原液の流通経路および濃縮室液の採取法は変わらないが、有効膜面積は 52(=13×4) cm²で、膜間隔は濃縮室が 5 mm、希釈室が 13 mm で、陽イオン交換膜には Neosepta CL-2.5 T、陰イオン交換膜には Neosepta AV-4 T を用いた。

原液(希釈室液)は塩化ナトリウム溶液で、その濃度は 1 N、その流量は一室あたり 400 ml/min とし、その温度は 20, 30 および 40°C である。電流密度は 1~10 A/dm² の範囲で種々変化させ、各場合について 10 数時間の予備電流を通じて濃縮室液の塩素イオン濃度の変化が認められなくなったときを定常状態とし、そのときの濃縮濃度および濃縮液量を測定した。

表 1 電 解 濃 縮 結 果

	温 度 (°C)	電 流 密 度 (A/dm ²)						
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0
濃 縮 液 量 (ml・hr ⁻¹ ・dm ⁻²)	20	4.4	7.8	10.4	12.8	15.0	—	—
	30	5.1	8.6	11.5	14.4	17.0	23.0	—
	40	5.6	9.0	12.1	15.2	18.0	24.0	33.0
	20	3.21	3.83	4.34	4.64	4.83	—	—
濃 縮 濃 度 (N)	30	2.79	3.46	3.87	4.28	4.52	4.76	—
	40	2.64	3.20	3.60	3.92	4.16	4.50	4.83
	20	14.1	29.9	45.1	59.4	72.5	—	—
濃 縮 当 量 (meq・hr ⁻¹ ・dm ⁻²)	30	14.1	29.8	44.5	61.6	76.8	109.5	—
	40	14.8	28.8	43.6	59.6	74.9	108.0	159.4
	20	74.0	80.1	80.6	79.6	77.5	—	—
電 流 効 率 (%)	30	75.6	79.9	79.5	82.5	82.3	83.9	—
	40	79.3	77.2	78.0	79.9	80.3	82.7	85.4

*1 本報を「イオン交換膜に関する研究(第15報)」とする。

*2 Tadao HAKUSHI, Takatugu AZUMI, Shiro TAKASHIMA
姫路工業大学：姫路市伊伝居。

1) 山根礼一, 電気化学, 31, 240 (1963)。

2) 白子忠男, 安積敬嗣, 工化, 68, 2226 (1965)。

3 結 果

表 1 に電解濃縮結果を示すが、濃縮室の液量と濃度は、電流密度が増すとともに増大し、温度が上がると液量は増大するが濃度は低下する。しかし、濃縮当量は温度の影響はあまり受けず、電流効率は温度および電流密度の変化によってほとんど変わらず約 80% である。

4 考 察

4.1 濃縮当量

表 1 から明らかなように、電流効率は温度および電流密度にほとんど関係なく一定である。したがって、電流密度 (x ; A/dm²) と濃縮当量 (E ; meq・hr⁻¹・dm⁻²) とは比例関係を示し、(1) 式の関係が成り立つ。

$$E = ax \quad (1)$$

a は単位通電量あたりの濃縮当量 (meq・A⁻¹・hr⁻¹) をあらわすものであり、ここでは単位濃縮量と呼ぶ。そして、 a の値を求めると表 2 に示すように、電流密度や温度に関係なく一定であり、その平均値は 14.9 となる。したがって、本実験からは (2) の実験式をうる。

$$E = 14.9 x \quad (2)$$

このことから、濃縮液の濃度に影響するものは主として水の移動量すなわち濃縮液量によって支配されることが明らかである。

表 2 単位濃縮当量 a の値

温 度 (°C)	電 流 密 度 (A/dm ²)						
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0
20	14.1	14.8	15.0	14.9	14.5	—	—
30	14.1	14.9	14.8	15.4	15.4	15.6	—
40	14.8	14.4	14.5	14.9	15.0	15.4	15.9

4.2 濃縮液量

図 1 に、濃縮液量 (V ; ml・hr⁻¹・dm⁻²) と濃縮当量との関係を示すが、高電流密度の場合すなわち 20°C では 2.0 A/dm² 以上、30°C では 3.0 A/dm² 以上、40°C では 4.0 A/dm² 以上では大体直線関係がみられ、つぎの関係式 (3) が成り立つ。

$$V = bE + c \quad (3)$$

b は電解時のイオンの移動に付随して起こる水の移動量 (ml・meq⁻¹) であり、これは膜中でのイオンの水和水に関係する値と考えられ、 b を単位電気浸透水量と呼ぶ。また、 c は膜の両側の溶液の濃度差による拡散水量 (ml・hr⁻¹・dm⁻²) を示すものと考えられる。図 1 の直線部分から各濃度についての実験式を求めると、

図1 濃縮当量と濃縮液量の関係
●: 40°C, ○: 30°C, ◎: 20°C

(4), (5) および (6) の各式となる。

$$V_{20} = 0.170E + 2.71 \quad (4)$$

$$V_{30} = 0.177E + 3.53 \quad (5)$$

$$V_{40} = 0.181E + 4.37 \quad (6)$$

(4), (5), (6) の各式から, b 値および c 値の温度係数を算出すると, それぞれ 0.0035 および 0.031 となる。そこで, 一般式としては実験式 (7) が与えられる。

$$V = 0.170\{0.0035(t-20)+1\}E + 2.71\{0.031(t-20)+1\} \quad (7)$$

(7) 式の t は温度 (°C) であるが, その影響は電気浸透水量については小さいが, 拡散水量には大きいことが明らかである。

なお, b の値から膜中での水和水が求められるが, その値を算出すると 9.4~10.0 mol/mol であり, Jarvis ら³⁾ の 9.8 mol/mol, 田坂ら⁴⁾ の 8.3~11.6 mol/mol と非常に近い値を示している。

一方, 濃縮液量と電流密度の関係は (1) および (3) の式から (8) 式であらわすことができる。

$$V = abx + c \quad (8)$$

そして, 実際の値としては, (2), (7) 両式から実験式 (9) がえられる。

$$V = 2.53\{0.0035(t-20)+1\}x + 2.71\{0.031(t-20)+1\} \quad (9)$$

さて, 電流密度が低くなると濃縮液量が (9) 式で予想されるよりも少なくなる。そして, 20°C では 1.0 A/dm² 以下, 30°C では 2.0 A/dm² 以下, 40°C では 3.0 A/dm² 以下の各場合は (9) 式は適用できない。これは, 低電流密度, 高温度になるほど濃縮液濃度が低下し濃縮液と原液との濃度差 (ΔC) は小さくなり, 拡散水量が減少することに基因すると考えられる。

単位電気浸透水量 b の値は, 電流密度にはあまり影響されないと考えられるので, 拡散水量 (V_D) は (7) 式から近似的に (10) 式で求められる。

$$V_D = V - 0.170\{0.0035(t-20)+1\}E \quad (10)$$

図2は, 拡散水量 (V_D) と濃度差 (ΔC) との関係を求めたも

図2 濃度差と拡散水量の関係
●: 40°C, ○: 30°C, ◎: 20°C

のであるが, V_D は ΔC が 2.8~3.8 N の範囲内では大体一定値を示すが, 2.8 N 以下では非常に低下することがわかる。

4.3 濃縮濃度

濃縮当量と濃縮液量とから濃縮濃度 (C ; N) は定まるから, (1) および (8) 式より (11) 式が成立する。

$$1/C = V/E = (c/a)(1/x) + b \quad (11)$$

すなわち, $1/C$ と $1/x$ とは直線関係を示すことになる。そこで, それぞれの温度について $1/C$ と $1/x$ との関係を求めると (12), (13) および (14) の各実験式がえられ, 図3 のようになる。

$$1/C_{20} = 0.182(1/x) + 0.170 \quad (12)$$

$$1/C_{30} = 0.237(1/x) + 0.177 \quad (13)$$

$$1/C_{40} = 0.293(1/x) + 0.181 \quad (14)$$

図3の直線は (12), (13), (14) の各式による値を示すが, この計算値は低電流密度の場合を除いて実測値とよく一致する。また, この場合にも前述したように低電流密度における拡散水量の低下の現象は明瞭に認められる。

図3 電流密度と濃縮濃度の関係
●: 40°C, ○: 30°C, ◎: 20°C

さらに, (11)式から電流密度が無限大になったときの濃縮濃度すなわちこの膜による最高到達濃度は $1/b$ によって推定できるが, その濃度は本実験では 20°C で 5.88 N, 30°C では 5.65 N, 40°C では 5.52 N と算出される。

終りに, 本研究に対しご協力をいただいた 堂野礼三氏 および 青森 裕氏に感謝の意を表します。

3) J. W. Jarvis, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 1960, 620.

4) 田坂雅保, 香川毓美, 工化, 68, 1646 (1965).