アルギン酸の電解精製に関する研究—Ⅶ*

電解精製用電極について

小 島 良 夫

(東京工業大学資源化学研究所)

Studies on the Preparation and Purification of Alginic
Acid by Electrodialysis—Ⅶ.
On the Electrode
Yoshio KOJIMA

Pt, Fe, Pb, Ni and graphite were tested on their adaptability as electrode in electrolytic preparation of alginic acid from the sodium alginate solution. Pt and graphite were found to be useful as the anode, Ni and graphite as the cathode.

アルギン酸の電解精製用電極として構造的に必要なことは 1) 溶液に侵蝕されないこと。2) 電解反応に充分な電位を持つていること。3) 電導度の良いこと。4) 機械的に丈夫なこと。5) 価格の廉価なこと等が挙げられる。これ等を満足するためには勿論金属が望ましいのであるが、溶液に侵蝕されるものは全く不適當である。陰極について問題はないが、陽極に Cl^- のような侵蝕性イオンの放電があると陽極は侵されて金属イオンが中室に透過してアルギン酸の金属塩を生成する。故に侵蝕されない金属か、或は金属塩を作らない材質を選ばなくてはならない。白金は最も適しているが高価であるため実用的でない。白金以外で二価以上の金属は総てアルギン酸の金属塩を作る故(但し Mg は例外)不適當である。黒鉛は電導度も良く Cl^- に侵されないが透析末期に酸素の発生が盛んになると侵されて消耗する。しかしアルギン酸塩を生成しない故陽極材質として適する。近年黒鉛の消耗防止に塩素化した脂肪酸、樹脂等を細孔内に浸透させて充填し、硫酸で処理して被膜を作り電極として用いている。その他陽極として Cl^- に強いといわれている磁性酸化鉄電極があるが電導度が小さく、任意の型に鋳造出来ない欠点がある。

著者は透析用電極として先づ陽極に白金板を用いた場合、陰極に白金、鉄(平板、有孔板、網)、鉛、ニッケル及び黒鉛等を用い、次に黒鉛を陽極に用いた場合の陰極を鉛、ニッケル及び黒鉛等としてアルギン酸の電解精製を行い、その電流効率、電氣的エネルギー消費量、陽極消耗率及び精製したアルギン酸の性状等から、これ等の電極を比較検討した。

実 験 の 部

1. 使用電極の種類と処理

電極の面積をそれぞれ 46.8cm^2 に調製し、使用前に次のように処理した。

白金、鉛、ニッケル等：稀硝酸及び稀アルカリで処理して充分水洗した。

鉄(平板、網 18.7cm^2 有孔板 44.1cm^2)：稀硫酸及び稀アルカリで処理して充分水洗した。

黒鉛：約 100 メッシュ黒鉛粉末に樹脂加工したものを温水で充分洗滌した。

2. 実験操作

市販アルギン酸ソーダ 8g 及び食塩 8g を蒸溜水 800 cc に溶解し、三室電解透析槽の中室に入れ、陰陽両極室には蒸溜水各々 1 l を入れた。両隔膜にパーチメントペーパーを、電極には前記のものをそれぞれ使用した。流水槽中で冷却しつつ電解透析し、電流は 1 A を限度とした。両極液は 2 時間毎に換水し、陰極液

は既知濃度の硫酸で滴定して透過アルカリ量を求め、電流効率及び電氣的エネルギー消費量を算出した。透析時間は陰極液の滴定値、中室液の pH 値及び電流の減少等によつて定めた。陽極に黒鉛を使用した場合にはその重量減より 10 A. H. に対する消耗率を求めた。透析後中室に析出したアルギン酸ゲルはアルコールにて脱水し、50°C で 2 時間乾燥して、収率、灰分、全窒素及び 0.5% アルギン酸ソーダ液の比粘度等を定量した。

実験結果及び考察

I. 陽極に白金を使用した場合の陰極について

陽極を白金板にした場合の陰極を白金、鉛、ニッケル及び黒鉛としてアルギン酸の電解精製を行つた。その電解条件を示すと Table 1 のようである。電解状態は異つた種々の電極を用いても、電流、電圧の変化は第 6 報¹⁾に記述した隔膜パーチメントの場合と略々一致した。中室液の pH 値の変化は Fig. 1 に示すように pH 10 以上を持続した通電量の最も多いものは鉛電極で 5AH を示し、ニッケル及び鉄電極の場合が 2.5 AH 白金及び黒鉛が約 1AH であつた。このような現象は第 6 報¹⁾に記述した陰極膜の種類によつて現われるのみならず同一隔膜でも陰極材質によつても見られた。従つて隔膜の場合と同様に精製アルギン酸の全窒素含量は鉛電極の場合最も少く、鉄、ニッケル、白金及び黒鉛の順に多くなつてゐる。次に透過アルカリに対する電流効率及び電氣的エネルギー消費量は Table 1 に示すように白金電極の場合電流効率 31.5 %、Ni

Table 1. Condition of Electrodialysis (Anode.....Pt).

Exp. No.	Kinds of cathode	Hours of electrodialysis	Ampere hours	Current efficiency	Electric energy consumption (Na)
45	Pt	17	13,893	31.5%	209kwh/kg
46	Fe (plate)	20	15,665	27.5	256
47	Fe (hole)	20	16,655	26.1	271
48	Fe (net)	20	16,260	26.7	275
49	Ni	18	15,540	28.0	246
50	Pb	19	15,577	27.7	238
51	Graphite	19	16,040	26.3	238

Fig. 1. Variation in pH value of middle soln. during the electrodialysis with various kinds of cathode.

電極は28%, 黒鉛電極は 26.3% で一番低く, 電氣的エネルギー消費量は白金電極の場合 209 kwh/kg, 鉛電極及び黒鉛電極は 238kwh/kg, ニッケル電極は 246kwh/kg, 鉄電極の場合 256 kwh/kg で各れも大差は認められなかつた。又二時間毎の部分的な電氣的エネルギー消費量の変化を示すと Fig. 2 のようである。

各電極の場合, 殆んど差異は認められなかつた。次に精製アルギン酸の収率, 灰分, 全窒素及び 0.5% のアルギン酸ソーダ溶液の 40°C に於ける比粘度等を示せば Table 2 のようである。これ等の結果は陰極材質の種類に余り影響されないようである。以上の結果から陰極材質としては黒鉛, 鉄, ニッケル或は鉛等で充分間に合うものと考ええる。

Table 2. Quality of alginic acid obtained by the electro dialysis.

Exp. No.	Kinds of cathode	Alginic acid			
		Yield	Ash	Total N	Sp. viscosity
45	Pt	52.1%	1.30%	0.190%	—
46	Fe(plate)	57.9	0.81	0.169	1.45
47	Fe (hole)	56.4	0.72	0.170	1.47
48	Fe (net)	55.1	1.02	0.169	1.55
49	Ni	55.8	0.84	0.171	1.50
50	Pb	56.9	0.76	0.144	1.57
51	Graphite	55.5	0.86	0.209	1.56

Fig. 2. Electric energy consumption for Na in electro dialysis with various kinds of cathode.

Fig. 3. Electric energy consumption for Na in electro dialysis with various kinds of cathode and graphite as anode.

II. 黒鉛を陽極とした場合の陰極について

陽極材質については前記のように金属として白金以外に適当なものは見当たらない。黒鉛は侵蝕されるがアルギン酸塩を生成しない故、陽極として使用出来る。よつて著者は黒鉛を陽極とした場合の陰極を鉛、ニッケル及び黒鉛としてアルギン酸の電解精製を行つたのである。その電解条件を示せば Table 3 のようである。又部分的な電氣的エネルギー消費量の変化を示せば Fig. 3 のようである。これによつても鉛、ニッケル及び黒鉛電極等は殆んど同じ傾向を示している。次に電極の黒鉛消耗率及び精製アルギン酸の収率、灰分、全窒素及び比粘度等を示せば Table 4 のようである。陽極黒鉛の消耗率は鉛を陰極とした場合 10 A. H. に対して 7.2% で最も多く、黒鉛及びニッケル陰極の場合はそれぞれ 3.8 及び 3.2% であつた。精製アルギン酸の収率、成分性及び性質等は殆んど差異を認めなかつた。

Table 3. Condition of electrodialysis (Anode.....Graphite).

Exp. No.	Kinds of cathode	Hours of electrodialysis	Ampere hours	Current efficiency	Electric energy consumption (Na)
52	Ni	19	15.625	28.2%	227kwh/kg
53	Graphite	19	16.320	24.7	238
54	Pb	19	15.640	27.7	238

Table 4. Quality of alginic acid obtained by the electrodialysis.

Exp. No.	Kinds of cathode	Consumption of anode (%/10Ah)	Alginic acid			
			Yield	Ash	Total N	Sp. viscosity
52	Ni	3.2	55.2%	1.02%	0.172%	1.67
53	Graphite	3.8	56.9	0.70	0.199	1.84
54	Pb	7.2	56.0	0.94	0.194	1.64

要 約

アルギン酸の電解精製用電極として白金、鉛、鉄、ニッケル及び黒鉛等を用い、電氣的エネルギー消費量、電流効率、陽極消耗率及び精製アルギン酸の成分、性質等からそれぞれの電極を吟味した。その結果、陽極材質としては金属では白金が良好であるが実用的でない。その外には消耗するがアルギン酸塩を生成しない黒鉛が適当であつた。陰極材質としてはニッケル及び黒鉛が良好であつた。

終りに臨み種々御懇篤なる御指導を賜つた東京工業大学舟木教授に厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 小島良夫：本誌 22 191 (1956).