



Title	イオン交換膜を用いる電解濃縮に関する研究
Author(s)	白子, 忠男
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/186
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

イオン交換膜を用いる電解濃縮 に関する研究

1 9 6 7 年

白 子 忠 男

目 次

緒 論	1
第 1 章 イオン交換膜の選択透過性	
第 1 節 陰イオン交換膜における塩素イオンと 硫酸イオンの選択透過性	5
第 2 節 ピニロン膜における塩素イオンと硫酸 イオンの選択透過性	17
第 3 節 陰イオン交換膜における水酸イオンと 硫酸イオンの選択透過性	23
第 4 節 陰イオン交換膜における水酸イオンと 塩素イオンの選択透過性	33
第 5 節 陽イオン交換膜における水素イオンと ナトリウムイオンの選択透過性	41
第 6 節 電解濃縮法によるイオン交換膜の動的 輸率の測定	49
第 2 章 イオン交換膜の選択濃縮性	
第 1 節 硫酸ナトリウム溶液の電解濃縮におけ る硫酸添加の影響	65
第 2 節 硫酸溶液の電解濃縮	73
第 3 節 塩酸と塩化マグネシウムの混合溶液の 電解濃縮における選択濃縮性	81

第3章	海水の電解濃縮	
第1節	食塩水の電解濃縮に及ぼす温度および 電流密度の影響	99
第2節	塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混 合溶液の電解濃縮	105
第3節	海水の電解濃縮	113
結論		131
引用文献		135

緒論

イオン交換膜が選択透過性を持つことが、W.Juda¹⁾によって見い出されてからすでに10数年を経過したが、工業的な適用はそれほど多くなく、わずかにその代表的なものは、わが国における海水の濃縮および米国における地下かん水の脱塩であろう。しかし、その後の発展により最近米国では、イオン交換膜の選択透過性を利用してアクリルニトリルの二量化反応の工業的な操業が始まられるようになった。²⁾

いうまでもなく、イオン交換膜を用いた電解透析の基本原理は、陽イオン交換膜が陽イオンのみを通し、陰イオン交換膜が陰イオンのみを通すので、これらの膜を交互に並べて直流を通じると、電解質が濃縮される室と希釀される室とが交互に生じることであり、しかもイオン交換膜を用いた電解透析がほかの方法の適用しにくいような希薄な濃度に適していることから、その利用価値は非常に高いものといえる。

しかしながら、イオン交換膜の応用の遅れている理由として考えられるものには、

- 1) イオン交換膜が有機合成物であるために、化学的および物理的安定性が低く、耐久資材として利用上扱いにくい点があること。
- 2) イオン交換膜の応用時には、常に分極の問題が伴い、特に地下かん水の脱塩等では、限界電流密度近くで操業するために、原水中の微量の鉄分、有機物などが膜面に付着して分極を増加する。
- 3) さらに海水の濃縮においても、かん水の脱塩においても、対象原水が自然水であるために、なんらかの成分が飽和濃度に近くなると、これが濃縮液中でスケールとして発生し、しかもこれが長時間運転中に加速的に生じて膜をいためることがある。
- 4) いずれの場合にも、得られる水または塩などが安価に造らねばなら

ない要求がきわめて強いことが多い。
などがあげられている。

したがって、イオン交換膜を利用する場合に要求される基本的な性質としては、

- 1) イオン交換膜の最も大きい特質であるイオン選択性が高いこと。すなわち、陽イオンまたは陰イオンのみを選択的に透過させる能力の大小は、膜を使って電解透析を行なうときの電流効率を大きく支配する。
- 2) 溶液中での電気抵抗が低いこと。すなわち、電解透析に要する電力は膜の電気抵抗に左右されることが多い。
- 3) 機械的強度が大きく、平滑で膨潤収縮が少ないこと。すなわち、工業材料としての膜は丈夫である上に、電解槽へたやすく組み込めるよう平滑であり、また溶液の濃度や種類の変化によっても寸法が変わらないことが必要である。
- 4) 化学薬品に対しても安定であること。
- 5) 安価であってしかも長時間の連続使用中に性態が変化しないこと。

などが考えられる。

これらの性能は、本質的にもまた製造技術的にも互に矛盾する問題を含んでいる。たとえば、陽イオンに対する選択透過性を高めるためには、ドンナン平衡によって樹脂内の間隙に滲透する陰イオンをできるだけ少なくすることが必要である。それには樹脂内の陽イオン交換基の密度を増せばよい。しかし、これに伴ってイオン交換基の水和量も大きくなり、また交換基濃度の増加のために滲透圧も強く働き、樹脂ははなはだしく膨潤する傾向になる。この膨潤を防ぐためには樹脂の母体である高分子を予め強く架橋しておかねばならない。ところが、交換基密度と架橋度を増すと一般に樹脂はもろくなりやすい。また、電気抵抗を減らすために膜を薄くすると当然膜の強度は低下する。

現在、このような製膜の研究および技術については、特にわが国では著しい進歩のあとがみられる^{3)～7)}。

しかしながら、イオン交換膜の効用を一そり発展させるためには、イオン交換膜の具備すべき必須の性質である異符号イオンに対する理想的な選択性と同時に、たとえばナトリウムイオンとカルシウムイオンあるいは塩素イオンと硫酸イオンというように、同符号イオン間の通りやすさすなわち同種イオン間の選択透過性が非常に重要な性質であり、現在ではイオン交換膜の残された大きな問題である。

化学の発展に伴い、広汎にわたる各種工場から放出される廃液より有効成分の回収あるいは国策的な重要課題として宿望されている海水からの製塩法や純水の製造等イオン交換膜を利用しての濃縮または脱塩への応用はきわめて広く、これらはもし希望通りに除去したいものだけ除去あるいは濃縮したいものだけ濃縮することができれば膜の価値は著しく向上するであろう。これらはすべてイオン交換膜の選択透過性にかかっていると考えられる。

したがつて、イオン交換膜の選択透過性についての報告はかなり見られるが、実用的な電解濃縮法による膜の選択透過性についての総括的な研究は少ない。そこで著者は、中性、酸性およびアルカリ性の各系各種の混合溶液を最も実際的な方法で電解濃縮を行ない、イオン交換膜に対する透過イオンの動的輸率の測定法を確立し、同種イオン間の選択透過性についての詳細な研究を行なった。

さて、イオン交換膜は、いまのところ理想膜ではないので、電解濃縮が続行され濃縮液の濃度が高くなると、一度濃縮されたイオンが電気泳動的にあるいは非電解的に原液側へ逃散するからその分だけ膜に対する濃縮の電流効率の低下をもたらす結果となる。それ故に、実際の濃縮比を示すためには、膜に対する輸率から求めた選択透過係数では不適当な場合があり、濃縮の電流効率から求められる選択濃縮係数の必要性が生じて

くる。そこで著者は、イオン交換膜の同種イオン間の通りやすさと濃縮されやすさとは区別して取り扱わねばならないことを指摘し、さらに、選択透過係数と選択濃縮係数との相異点と両者の関連性とを明らかにした。

つづいて、これらの基礎的な研究に基づいて、各種のイオン交換膜を用いて、海水の電解濃縮を行ない、種々のイオンについての濃縮濃度、電流効率、濃縮倍率および選択濃縮係数等を求めて、膜の種類および電流密度の影響を検討し、工業化への貴重な基礎資料を得たものである。

第1章 イオン交換膜の選択透過性

第1節 陰イオン交換膜における塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性

1 緒 言

イオン交換膜における同符号イオン間の選択透過性の問題は、電解透析を工業的に応用するに当って1つの重要な因子である。混合溶液中で電気泳動させた場合に、対立イオンとなるイオンのうち目的とするイオンを選択的に透過させるような膜はイオンの分離に活用することができるので最近かなり活発に研究されている。しかし、このような同符号異種イオン間のふるい分けの機構とイオン交換膜との関連性についてはまだ不明な点が多い。

さて、イオン交換膜の同符号イオン間の選択透過性すなわち特殊イオン選択性に影響する因子としては、膜の種類、電流密度、溶液の濃度、イオン組成比などがあげられ、これらのそれぞれの因子に関する研究はかなりなされてきたが^{8)～18)}、総括的な研究は少ない。

著者は、膜の性能を実際的な方法で比較するための適当な条件について検討する目的で研究を始めた。

いうまでもなく、わが国の立地条件から、海水資源のより高度な開発が宿命的に叫ばれている折柄、イオン交換膜の大きな用途として海水の濃縮が大いに期待されている。ところが、その場合に問題となるのは陰イオンについては主として塩素イオンと硫酸イオンの濃縮性であると考えられる。

そこで、著者は、まず陰イオン交換膜における塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性をとり上げて実験を行なつた。

2. 実験

2.1 実験装置

この実験に用いた装置は図1に示すような陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に組み合わせた7室からなる小型の電解槽である。1枚の膜の有効面積は $100 (= 10 \times 10) \text{ cm}^2$ 、膜間隔は 1.1 cm である。

使用したイオン交換膜の性能は表1に示す。

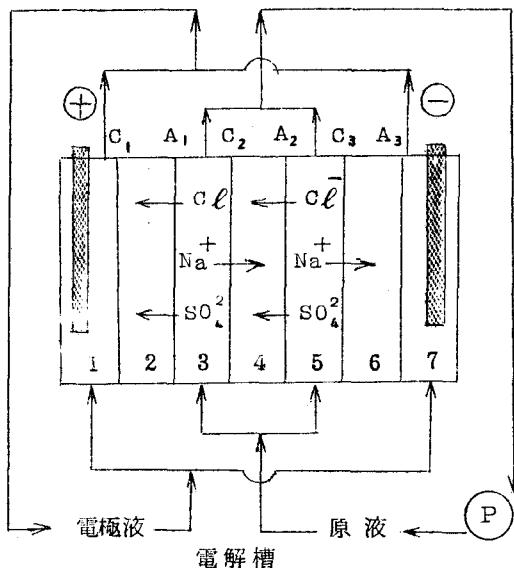


図1 実験装置

C:カチオン膜, A:アニオン膜

表1 イオン交換膜の性能

	陽イオン交換膜	陰イオン交換膜
厚さ (mm)	0.34	0.33
含水率 (%)	29.4	12.3
交換容量 (Mep)	1.42 *	0.74

* Na型乾燥樹脂グラム当り。 膜基板はテドンである。

2.2 実験方法

電解槽の両端は電極室で、そこには硫酸ナトリウム溶液を電極室液として流した。原液室(第3室および第5室)には、種々の濃度の塩

化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液を1室当り毎分約240mℓ(平均流速約 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$)の速さでその20ℓを循環させた。濃縮室(第2, 第4および第6の各室)には、はじめに、0.1Nの硝酸ナトリウム溶液を入れておき、電解後、電極室液の影響のない中央の濃縮室(第4室)の液を全部とり出し、洗滌液を合わせし、透過してきた塩素イオンおよび硫酸イオンの全量を定量した。電流密度は0~3A/dm²の範囲内で種々変化させたが、いずれの場合も通電量が一定(15A·min)になるようにした。原液の温度は30℃である。測定イオンの定量法は、塩素イオンはモール法、硫酸イオンはキレート滴定法によつた。

2.3 計算方法

原液の1例として、塩素イオン濃度(CCl)が0.451N、硫酸イオン濃度(CSO₄)が0.491Nのときに種々の電流密度で電解を行なった結果を表2に示す。すなわち、濃縮液の塩素イオンおよび硫酸イオンの量(eq)を測定し、同条件における理論的な透過量に対する値を輪率(T)とし、塩素イオンに対する硫酸イオンの輪率比を相対輪率(TSO₄/TCl)とし、相対輪率の原液濃度比(CSO₄/CCl)に対する値を塩素イオンに対する硫酸イオンの選択透過係数(T_{Cl}^{SO₄})として、それぞれ次式で算出した。

$$T = eq/A \cdot min \times 60/F$$

$$T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4} = (T_{\text{SO}_4}/T_{\text{Cl}}) / (C_{\text{SO}_4}/C_{\text{Cl}})$$

ただし、Aはアンペア、minは通電時間(分)、Fはファラデー常数(96500クーロン)である。

表2. 原液が NaCl : 0.451N- Na_2SO_4 : 0.491N の場合

電流密度 A/dm^2	通電時間 (min)	透過量 ($\times 10^4$)		輸率		全輸率 $\tau_{\text{Cl}} + \tau_{\text{SO}_4}$	相対輸率 $\tau_{\text{SO}_4}/\tau_{\text{Cl}}$	選択透過係数 $T^{\text{SO}_4}_{\text{Cl}}$
		τ_{Cl}	τ_{SO_4}	τ_{Cl}	τ_{SO_4}			
0	60	1.93	0.31	—	—	—	—	—
0.2	75	9.13	0.61	0.979	0.066	1.045	0.067	0.073
0.5	30	8.59	0.36	0.921	0.039	0.960	0.042	0.046
1.0	15	8.35	0.33	0.895	0.036	0.931	0.040	0.044
1.5	10	8.38	0.31	0.898	0.038	0.931	0.037	0.040
2.0	7.5	8.29	0.28	0.889	0.030	0.919	0.034	0.037
2.5	6	8.24	0.30	0.883	0.020	0.915	0.036	0.039
3.0	5	8.38	0.28	0.898	0.030	0.928	0.033	0.036

原液, NaCl : 0.491N, Na_2SO_4 : 0.451N, $\text{CsO}_4/\text{CCl}_4$: 0.92

3 結 果

3.1 全イオン濃度の影響

まず、原液の塩素イオンと硫酸イオンの当量濃度を大体等しくして、それぞれの濃度を0.08~0.5Nの範囲内で種々変化させて電解を行なった。

その結果から求めた相対輸率($\frac{t_{SO_4}}{t_{Cl}}$)と電流密度との関係を図2に示す。

図2から、一般に塩素イオンに比較して硫酸イオンは通りにくいことがわかる。

しかし、溶液濃度が十分に高く、塩素イオン濃度も硫酸イオン濃度もともに0.5N程度であると、0.5~3.0 A/dm²の電流密度範囲内で相対輸率は大体一定値を示すが、溶液の全濃度が低下するに従い、また、電流密度の増加に従い、硫酸イオンの透過率は増大する。

なお、電流を通じないときにも、イオン交換透析により塩素イオンと硫酸イオンは濃縮室へ移動する。

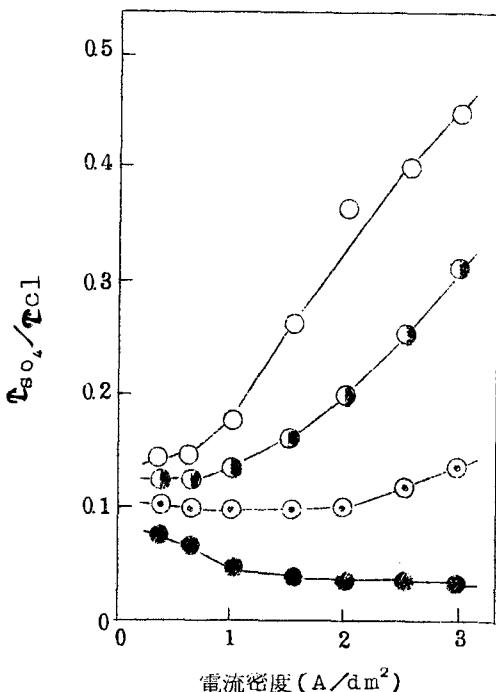


図2 原液全濃度と相対輸率

図2図3の原液組成(N)

	C_{SO_4}	C_{Cl}	$\frac{C_{SO_4}}{C_{Cl}}$
○	0.083	0.083	1.00
●	0.162	0.170	0.95
◎	0.292	0.309	0.95
◆	0.451	0.491	0.90

したがって、低電流密度の実験では、通電時間が長いのでこのようなイオン交換透析や拡散等の影響を相当に受けやすいものと思われる。そのために、特に 0.2 A/dm^2 の電流密度の場合では、全陰イオン輸率が 1 以上になることもしばしばあった。

この場合の見かけの選択透過係数を図 3 に示す。この実験では、原液濃度比がほとんど 1 に近いので、 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値は、さきの $\frac{T_{\text{SO}_4}}{T_{\text{Cl}}}$ の値に大体等しくなるが、図 3 から、原液濃度が十分に濃いときには、 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値は約 0.04 で、陰イオン交換膜を通る両イオンの通りやすさは、塩素イオンが硫酸イオンよりも約 25 倍であることが

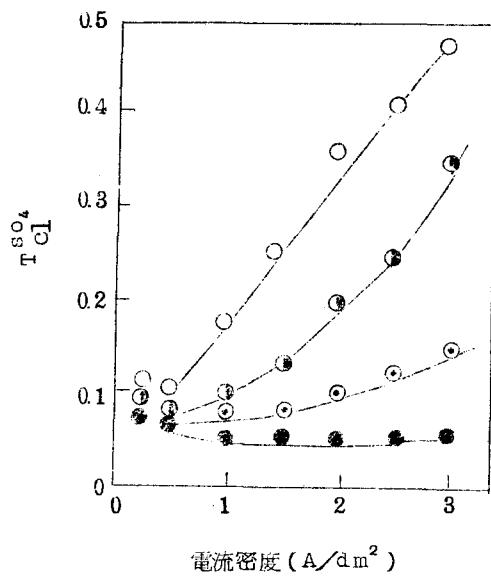


図 3 原液全濃度と選択透過係数

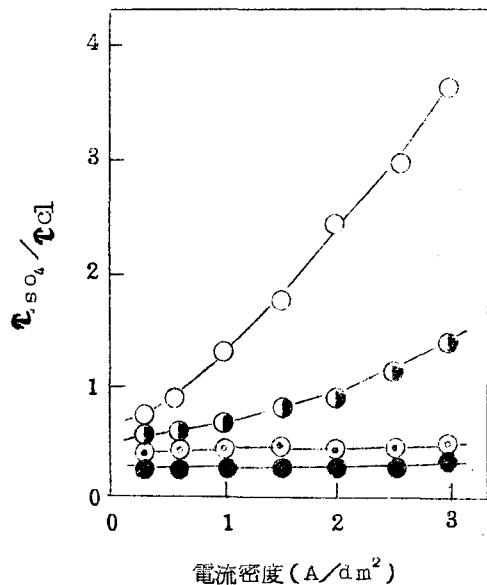


図 4 原液 Cl^- 濃度変化と相対輸率

わかる。

このように、 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ は原液濃度の変化によってかなりの影響があるようすに推察されるので、どちらのイオンにより影響されやすいかを検討した。

3.2 塩素イオン濃度の影響

原液の塩素イオン濃度の影響を調べるために、硫酸イオン濃度を 0.45~0.47 N に定めておいて、そこへ塩素イオン濃度を 0.05~0.5 N の範囲で種々変化させて同様の実験を行なった。

この場合の、相対輸率と電流密度の関係を図 4 に示す。

図 4 から明らかなように塩素イオン濃度が増すと塩素イオンの輸率は増大し、相対輸率は次第に減少する。しかし、塩素イオン濃度が低いときには電流密度が大きくなると、硫酸イオンの輸率は急激に増大し、相対輸率が増大する傾向がみら

図 4 図 5 の原液組成 (N)

	C_{SO_4}	C_{Cl}	$C_{\text{SO}_4}/C_{\text{Cl}}$
○	0.473	0.046	10.2
●	0.451	0.097	4.7
◎	0.463	0.194	2.4
■	0.450	0.339	1.3

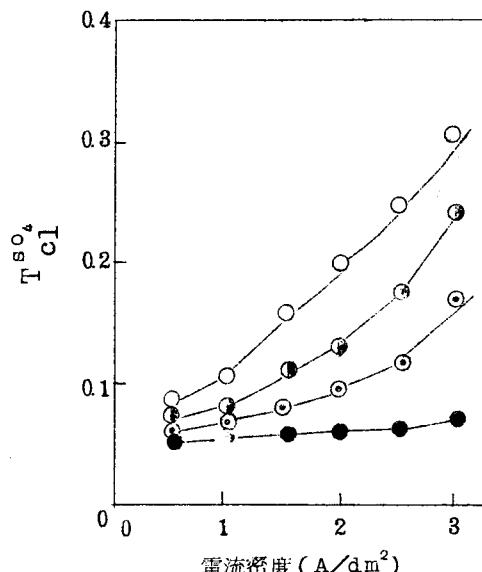


図 5 原液 Cl^- 濃度変化と選択性係数

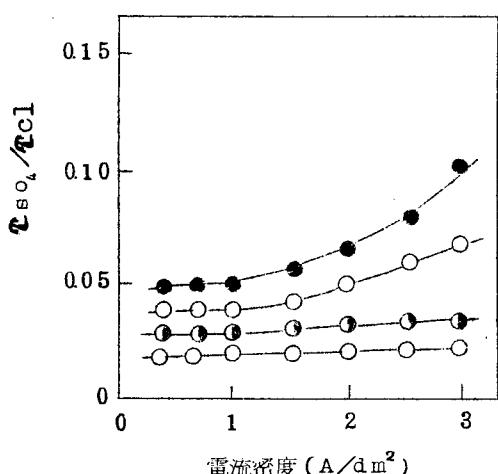


図 6 原液 SO_4^{2-} 濃度変化と相対輸率

れる。

この場合のみかけの選択透過係数 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ を図 5 に示すが、塩素イオン濃度がかなり濃いときには、電流密度が 3.0 A/dm^2 でも $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値は一定値を示すことがわかる。

3.3 硫酸イオン濃度の影響

つぎに、原液の塩素イオン濃度を 0.45 N で一定とし硫酸イオン濃度を $0.15 \sim 0.5 \text{ N}$ の範囲で種々変化させて実験を行ない、原液の硫酸イオン濃度の影響をみた。

この場合の相対輸率と電流密度の関係を図 6 に示す。

図 6 から明らかなように、塩素イオン濃度が大きい場合には、相対輸率は電流密度の影響をあまり受けない。

図 6 図 7 の原液組成 (N)

	C_{SO_4}	C_{Cl}	$C_{\text{SO}_4}/C_{\text{Cl}}$
○	0.164	0.478	0.34
●	0.219	0.457	0.48
◎	0.400	0.448	0.89
■	0.534	0.440	1.21

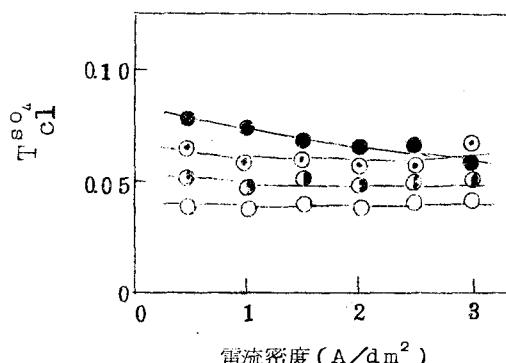


図 7 原液 SO_4^{2-} 濃度変化と選択透過係数

図 7 に、この場合のみかけの選択透過係数を示すが、塩素イオン濃度が十分に大きいときには、硫酸イオンの濃度も電流密度も $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ にあまり大きな差が認められなかった。

4. 考 察

ここで使用した陰イオン交換膜は、その陰イオン輸率が表 2 のように

0.9以上であったことからみて、陰イオン選択透過性は非常に良好であるから、膜表面の境膜中の陰イオン濃度と溶液中の陰イオン濃度との間に差異を生じやすい。

したがつて、塩素イオンと硫酸イオンのみかけの選択透過性が電流密度によって変化するのも、イオン交換膜中の透過性が変化するのではなく、境膜中のイオン濃度比が溶液中のイオン濃度比と変わってくることに起因するものと考えられる。

いま、塩素イオンと硫酸イオンの原液濃度をそれぞれ C_{Cl} , C_{SO_4} とし、境膜相での濃度をそれぞれ C'_{Cl} , C'_{SO_4} とし、電気透析中のこれらの関係を考えてみると、陰イオン交換膜中の陰イオンの輸率は溶液中のそれよりも大きいから、原液相から境膜相に電気的に移動する陰イオンの量よりも境膜相から陰イオン交換膜を通して濃縮室へ移動する陰イオンの量の方が常に多い。したがつて、境膜相中の陰イオンの濃度は原液相中のそれよりも低下する傾向を示す。しかし、陰イオンは電気透析的な移動以外に拡散透析的な移動もあるから、境膜相中の陰イオンの濃度はそれぞれそれらによつて定常状態が保たれるわけである。しかし、塩素イオンと硫酸イオンの共存する混合溶液系では、 C_{Cl}/C_{Cl} と C'_{SO_4}/C_{SO_4} とは一致するとは限らない。したがつて、原液相中と境膜相中では、両イオンの濃度比は一般に異なるわけである。

そこで、つぎの関係式が得られる。

$$C'_{SO_4}/C'_{Cl} = \alpha (C_{SO_4}/C_{Cl})$$

ただし、この α は、相対偏差率と呼ぶことにする。

いま、両イオンの輸率比は膜が一定であれば、境膜相中の両イオンの濃度比に比例するものとすると、つぎのようになる。

$$\frac{\tau_{SO_4}}{\tau_{Cl}} = K \left(\frac{c'_{SO_4}}{c'_{Cl}} \right)$$

ただし、 K は、膜本来のイオン選択透過性を示すものである。

したがって、

$$\frac{\tau_{SO_4}}{\tau_{Cl}} = \alpha \cdot K \left(\frac{c_{SO_4}}{c_{Cl}} \right)$$

となり、

みかけの選択透過係数 $T_{Cl}^{SO_4}$ は、

$$T_{Cl}^{SO_4} = \left(\frac{\tau_{SO_4}}{\tau_{Cl}} \right) / \left(\frac{c_{SO_4}}{c_{Cl}} \right) = \alpha \cdot K$$

となる。

すなわち、膜の種類（性質）と相対偏差率 α によって、みかけの選択透過係数は定まることになる。

原液濃度が十分に大きく、電流密度の比較的低いときは、イオン交換膜中での輸率と溶液中での輸率の差に基づく原液相と境膜相との間の濃度比の差は拡散透析によって補なわれて、ほとんど無視できる程度に小さくなるであろう。

そこで、

$$\frac{c'_{SO_4}}{c'_{Cl}} \doteq \frac{c_{SO_4}}{c_{Cl}}$$

したがって、

$$\alpha \doteq 1$$

となり、

$$T_{Cl}^{SO_4} \doteq K$$

となる。

すなわち、この場合には、みかけの選択透過率が膜本来の選択透過性を示すことになる。

さて、ここに使用した陰イオン交換膜は、実験結果からも明らかによう K 、塩素イオンよりも硫酸イオンを非常に通しにくい。これは、溶液

中の塩素イオンと硫酸イオンの移動度はそれほど差がないから、電流密度を高くすると、境膜中では、一般に硫酸イオンよりもさきに塩素イオンの濃度低下が起こり、塩素イオンに対する硫酸イオンの濃度比は溶液中の濃度比よりも増大すると考えられる。

$$c'_{\text{SO}_4}/c_{\text{Cl}} > c'_{\text{SO}_4}/c_{\text{Cl}}$$

したがって

$$\alpha > 1$$

となり、陰イオン交換膜を通る硫酸イオンの相対的な量は増加し、今かけの選択透過係数 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ は増大するであろう。また、この現象は、塩素イオンの濃度が低下するに従って著しくなることは当然予想されることである。それ故に、膜本来の透過性を知るためにには、このような現象が起らぬ条件で測定を行なわなければならない。

そこで、電流密度の影響については、低電流密度の実験では、さきに述べたように、通電に無関係な透過イオンの影響が加わって現われる。このイオン交換透析における選択透過性は、安積ら^{19) 20)}の報告にもあるように、電解透析の選択透過性と本質的に異なるので、低電流密度の測定値から膜本来の選択透過性を知ることは困難である。それ故に、本実験の結果からは、正確な $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ 値の測定には少くとも 0.5 A/dm^2 以上の電流密度が必要であろうと推察さ

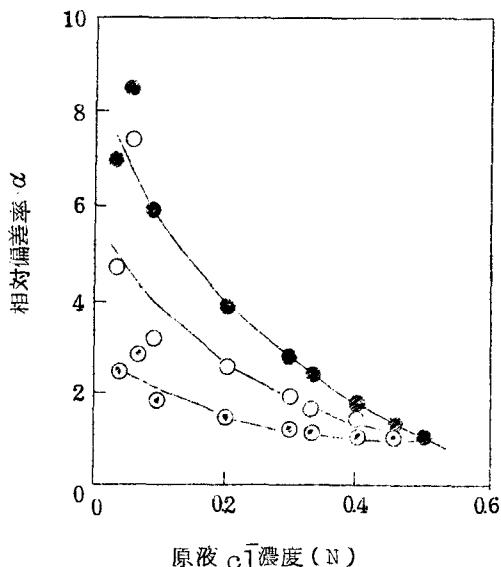


図8 相対偏差率と塩素イオン濃度の関係

電流密度 (A/dm^2) ●: 1 ○: 2 ◎: 3

れる。また、電流密度が大きすぎると、前述のようて、塩素イオンの透過性の低下が起こりやすいから、イオン濃度を相当に大きくしないと、 $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以下の電流密度でも塩素イオンの透過性の低下が認められる。

ここでは、 $3 \text{ A}/\text{dm}^2$ (図7)でもみかけの選択透過係数 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の変化しない場合の平均の値を求めると

$$T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4} = 0.051$$

となる。この値は、ここに使用した陰イオン交換膜本来の透過性を示すものと考えられる。

つぎに、それぞれの実験で求めたみかけの選択透過係数 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値から相対偏差率 α を求め、原液の塩素イオン濃度との関係を図8に、また、原液の硫酸イオン濃度との関係を図9に示した。

図8と図9から明らかかなように、 α の値は原液の塩素イオン濃度と電流密度とに主として関係があり、硫酸イオン濃度には直接関係の少ないことを示している。

以上の実験結果から、膜本来のイオン選択透過性を調べるには、透過性の良好なイオン(ここでは塩素イオン)の濃度は十分に大きくする必要で、この場合塩素イオン濃度は、 0.5 N 程度以上が望ましいと考えられる。また、電流密度はあまり低いと不適当であり、 $1.0 \sim 2.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ 程度が適当と考えられる。

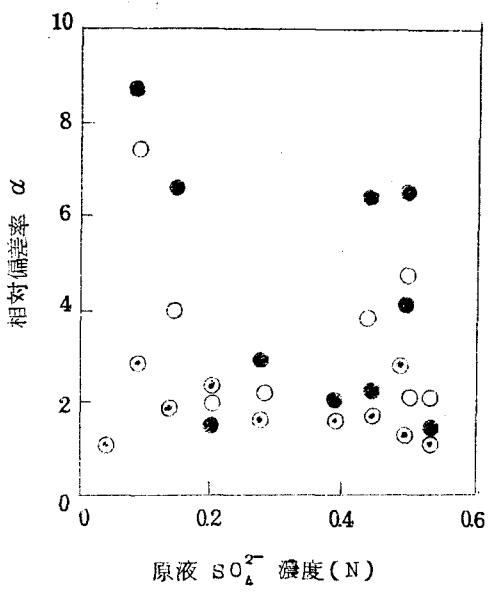


図9 相対偏差率と硫酸イオン濃度の関係

電流密度 (A/dm^2) ●: 1 ○: 2 ◎: 3

第2節 ビニロン膜における塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性

1. 緒 言

さきに、陰イオン交換膜が、塩素イオンに比べて硫酸イオンを非常に通しにくいことを知った。しかしながら、この硫酸イオンの難透過性は、たとえば、海水の濃縮に応用する場合には、硫酸イオンの透過量があさえられるから硫酸カルシウムの析出を防ぐ点で非常に有利となるであろう。したがって、このような目的のために、硫酸イオンを特に透過しにくい陰イオン交換膜の製造も試みられている^{21) 22) 23)}。

さて、この硫酸イオンの難透過性の原因として、交換基との相互作用および膜の緻密度などが考えられるが、確実な報告は見当たらない。

そこで、著者は、膜の交換基と透過イオンの相互作用が選択透過性にどのような影響を及ぼすかを調べるために、ここでは、交換基を持たないビニロン膜を造り、これを用いて硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液の電解濃縮を行ない、ビニロン膜に対する硫酸イオンと塩素イオンの選択透過性を調べた。

ポリビニルアルコール系の膜として、これまでに研究されたものには尾上ら²⁴⁾の水溶性高分子電解質との融合膜や杉原ら²⁵⁾のアミンおよびアルデヒドとの縮合型のものや本里ら^{26) 27)}の耐水性皮膜を施したものなどその他²⁸⁾があるが、いずれもポリビニルアルコール単独膜ではなくしかもそれらを実際的な電解濃縮を試みたものは見当たらない。

2. 実 験

2.1 電 解 槽

実験に用いた電解槽は、図1に示す通りであるが、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に組み合わせた7室槽の中央の濃縮室に接する陰極側の膜をビニロン膜とした。濃縮室には、0.2Nの硝酸ナト

リウム溶液を入れ、原液(各種溶液)には、30°Cの溶液20ℓを1室当たり毎分500mℓ(平均流速約 cm/sec)の速さで循環させた。

測定1オンの定量法は、マグネシウムイオンおよび硫酸イオンはキレート滴定法、塩素イオンはモール法によつた。

イオン交換膜は、旭硝子製のセレミオンCMVおよびASTを使用した。

2.2 ビニロン膜の製法

市販のテトロン布をポリビニルアルコールの5%水溶液に浸漬したのち風乾し、この浸漬と風乾を5回繰り返してから、120°Cで1時間熱処理し、ついで、37%ホルマリン水溶液100部、濃塩酸50部、水600部からなるホルマリン浴に5分間浸漬したのち、60~70°Cで2時間加熱して、アセタル化した。

2.3 各膜の性能

使用したイオン交換膜およびビニロン膜の性能を表1に示す。

表1 膜の性能

膜の種類	カチオン膜	アニオニン膜	ビニロン膜
厚さ(μ)	0.23	0.20	0.09
含水率(%)	19	20	16
交換容量(Meq)	0.81*	0.52	-

* Na型乾燥樹脂グラム当り

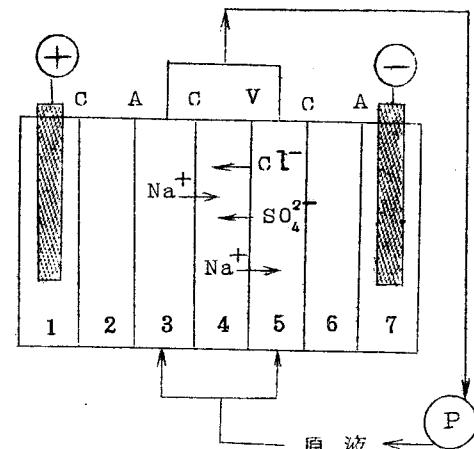


図1 電解槽

V:ビニロン膜

2.4 ビニロン膜の静的輸率

銀／塩化銀電極を持つ膜電位測定装置を使用して、 $0.5\text{N}/25\text{N}$ の塩化ナトリウム溶液間で、 23.1°C で測定したビニロン膜の膜電位は -1333mV で、これを陽イオン輸率であらわすと 0.339 であった。この値 0.339 ($1 - 0.339 = 0.661$) を 0.5N の塩化ナトリウム溶液中における陽イオン輸率値 0.374 と比較すると、このビニロン膜はわずかに陰イオン選択透過性があると考えられるが、選択透過率でみるとその値は 56 % となり、非常に低い値であった。

3 結 果

3.1 ビニロン膜の動的輸率の測定

ビニロン膜の動的輸率の測定を行なうために、同膜を電解槽の中央の濃縮室に接する陰イオン交換膜の代わりに用いた場合について、塩化マグネシウム溶液の電解透析を行ない、ビニロン膜に対する陰イオン輸率を測定した。測定条件は、原液は 0.5N の塩化マグネシウム溶液とし、濃縮室には、最初 0.2N の硝酸ナトリウム溶液を満たしておき、 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で 5 分間通電した。

その結果、この場合の陰イオン輸率は 0.67 であり、この値は、さきに膜電位から求めた静的輸率と近似した値を示している。

なお、動的輸率の測定法は、電解後の全透過量から同条件下で別に測定した非電解透過量を補正する方法をとった。(次節参照)

3.2 通電時間の影響

塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液の電解濃縮を行なった場合の通電時間の影響を調べるために、原液に 0.12N の塩化ナトリウムと 0.86N の硫酸ナトリウムの混合溶液を用い、 $0 \sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ の電気密度でそれぞれ 5 ~ 30 分間の通電を行なった。

図 2 は、この場合のビニロン膜に対する塩素イオンおよび硫酸イオ

ンの輸率を示す。図2から明らかなように、両イオンともに通電時間の影響はあまり認められなかった。しかししながら、塩素イオンは硫酸イオンに比べて、原液中のイオン濃度比が約 $1/10$ であるにもかかわらず5倍程度も通りやすく、陰イオン交換膜と類似の傾向がみられた。また、電流密度が高くなると塩素イオンの輸率は減少し硫酸イオンの輸率は増加する傾向がある。

これらの輸率から、ビニロン膜の塩素イオンに対する硫酸イオンの選択透過係数($T_{Cl^-}^{SO_4}$)を求めるとき図3のようになる。図3から明らかなように、 $T_{Cl^-}^{SO_4}$ の値は、通電時間の影響を受けずに一定値を示す。また、電流密度が高いほど $T_{Cl^-}^{SO_4}$ の値は大きくなるが、これと同様の現象はイオン交換膜の場合でも認められており、この現象は、原液側

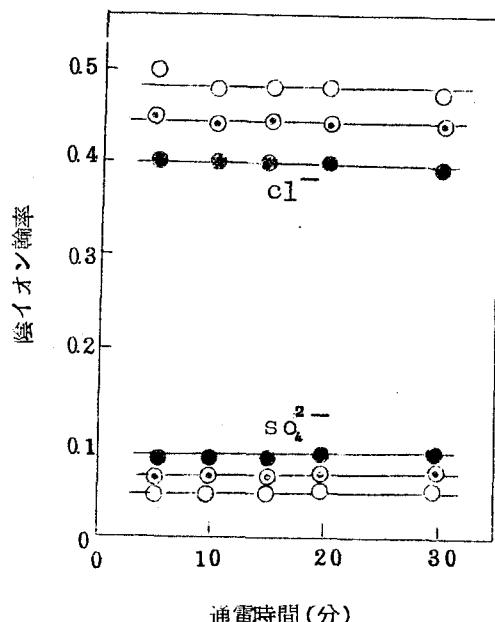


図2 ビニロン膜の陰イオン輸率(1)通電時間の影響。原液 0.86N-Na₂SO₄, 0.12N-NaCl

電流密度 (A $/d\text{m}^2$)

○: 1, ◎: 2, ●: 3

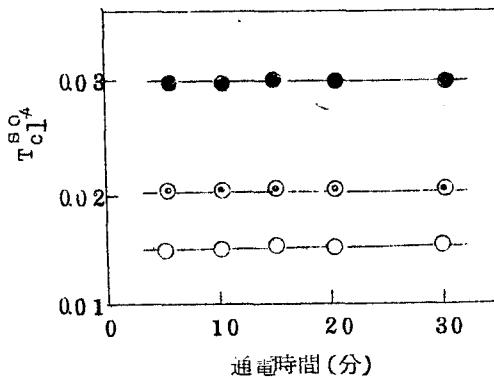


図3 ビニロン膜の $T_{Cl^-}^{SO_4}$ (1)通電時間の影響

電流密度 (A $/d\text{m}^2$)

○: 1, ◎: 2, ●: 3

の境膜部分の塩素イオンと硫酸イオンの組成比の変化によるものと推察される。

3.3 原液濃度の影響

つぎに、原液濃度の影響を調べるために、原液の塩素イオンと硫酸イオンの濃度比を一定 ($C_{SO_4}/C_{Cl} = 9$) にして、全イオン濃度を変化させて、 $0 \sim 3 A/dm^2$ の電流密度で 15 分間通電を行なった。

図 4 は、この場合のビニロン膜に対する両陰イオン輸率を示す。図 4 から、原液の全イオン濃度が低下すると、塩素イオンの輸率は減少し、硫酸イオンの輸率は増加することがわかり、この場合にも電流密度が高くなると塩素イオンの輸率は減少し硫酸イオンの輸率は増加する傾向がみられる。

図 5 は、この場合のビ

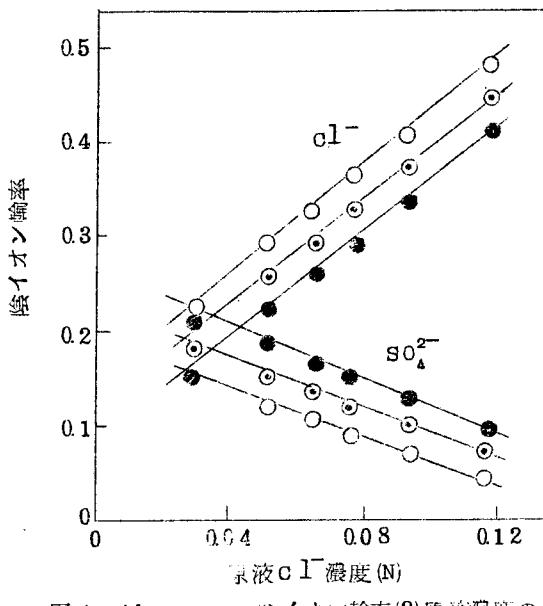


図 4. ビニロン膜の陰イオン輸率(2)原液濃度の影響 ($SO_4/Cl = 9$)
電流密度 (A/dm^2)
 $\textcircled{1}$: 1, $\textcircled{2}$: 2, $\textcircled{3}$: 3

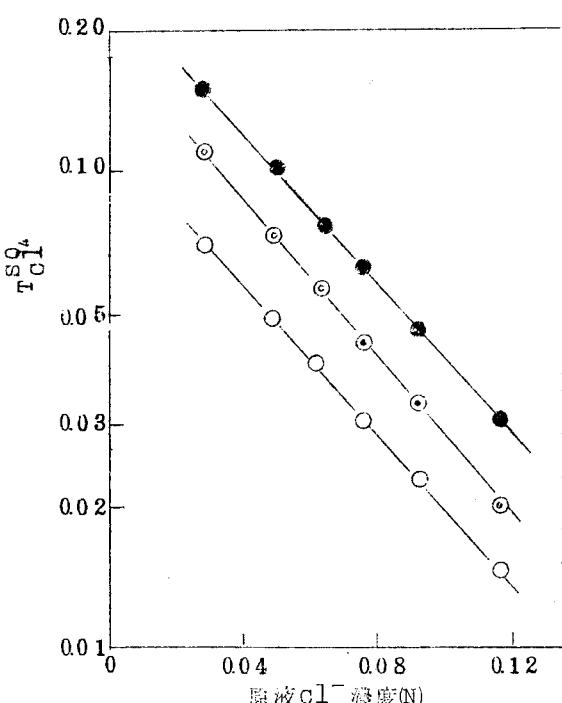


図 5. ビニロン膜の $T_{SO_4}^{Cl^{-}}$ (2) 原液濃度の影響
電流密度 (A/dm^2), $\textcircled{1}$: 1, $\textcircled{2}$: 2, $\textcircled{3}$: 3

ニロン膜に対する $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ 値の変化を示す。図5から、原液の全濃度が低くなるほど $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値は大きくなりまた、電流密度が高くなると $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ の値は大きくなることがわかる。

3.4 隣イオン交換膜の選択透過性との比較

このように、交換基を持たないビニロン膜でも、硫酸イオンと塩素イオンの透過性に非常に大きな差があることを認めたが、比較のために、ビニロン膜と全く同条件下で、隣イオン交換膜について同様の実験を行なった。

原液が 0.89 N の硫酸ナトリウムと 0.10 N の塩化ナトリウムの混合溶液で、電気密度が 0 ~ 3 A/dm² の範囲で、通電時間を 5 ~ 30 分で電解を行ない、隣イオン交換膜に対する塩素イオンと硫酸イオンの輸率を測定した。

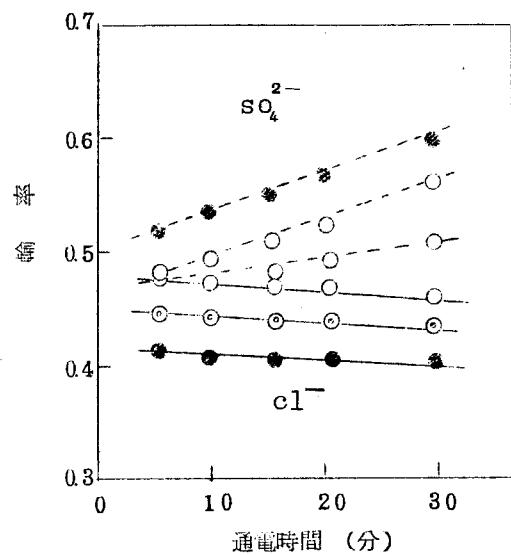


図6 隣イオン交換膜の輸率と通電時間の関係
電流密度 (A/dm²)

○: 1, ◎: 2, ●: 3

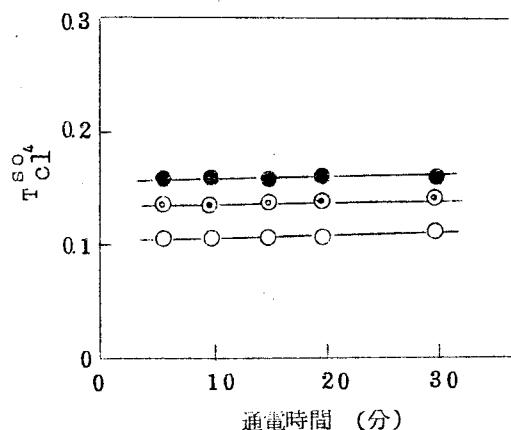


図7 隣イオン交換膜の $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$
電流密度 (A/dm²)

○: 1, ◎: 2, ●: 3

図6は、この場合の輸率と通電時間との関係をあらわしたものであるが、両イオンの輸率はビニロン膜の場合よりも大きく、通電時間が長くなると硫酸イオンの輸率は増加し、塩素イオンの輸率は減少することがわかる。この現象は陰イオン交換膜におけるイオン交換透析の影響によるものと推察される²¹⁾。電流密度の影響については、ビニロン膜の場合と同様である。

図7は、これを $T_{Cl}^{SO_4}$ 値であらわしたものであるが、陰イオン交換膜における $T_{Cl}^{SO_4}$ 値は約0.1~0.2であり、同条件下で測定したビニロン膜の $T_{Cl}^{SO_4}$ 値が0.015~0.03であったのに比べてかなり大きい。したがって、ビニロン膜の方が陰イオン交換膜よりも一そう硫酸イオンを通しにくいことがわかる。

4. 考 察

以上の実験から、ビニロン膜が塩素イオンとの透過性において、陰イオン交換膜と非常に類似した結果を^{硫酸イオン}得た。さらに、塩素イオンに対する硫酸イオンの選択透過係数($T_{Cl}^{SO_4}$)は、陰イオン交換膜の値に比べてビニロン膜では約10倍も秀れた選択透過性を有することがわかった。

このように、交換基を持たないビニロン膜が硫酸イオンを通しにくうことから類推すると、一般に陰イオン交換膜における硫酸イオンの難透過性は、陰イオン交換膜中の交換基と透過イオンとの相互作用よりも、むしろ膜の緻密さが主要な役割を演じているのではないかと考えられる。

第3節 陰イオン交換膜における水酸イオンと硫酸イオンの選択透過性

1. 緒 言

陰イオン交換膜に対する同符号イオン間の選択透過性を調べた報告の

中、中性塩溶液については、石橋ら、²⁹⁾ 山辺ら、³⁰⁾ 山根ら、^{15) 31)} などのものをはじめ、かなり多くの研究がみられるが、酸性あるいはアルカリ性溶液についての報告は見当らなく、水酸イオンと他の陰イオンとの膜の通りやすさを比較した研究はない。

水酸イオンと他の陰イオンとの間の選択透過性は、アルカリ性溶液の電解濃縮を行なう際には、工業的にも非常に重要な意味を持っている。すなわち、アルカリ性の塩類溶液の濃縮において、塩とアルカリとどちらが濃縮されやすいかを知る目安となる。

そこで、著者は、水酸化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液について実験を行ない、水酸イオンと硫酸イオンの陰イオン交換膜に対する通りやすさについて検討した。

2. 実験

電解槽は、前節のものを少しく改良し、原液の流れをできるだけ均一にするために、各室をたて方向に細長くし、有効膜面積を $15 \times 4 = 60 \text{ cm}^2$ 膜間隔を 1.6 cm とした。したがって、原液の流量は、1室当たり $450 \sim 500 \text{ ml/min}$ (平均流速約 1.8 cm/sec) である。その他の条件は、変わらない。

使用したイオン交換膜は、前節で述べたものと全く同様である。

なお、測定イオンの定量法は、水酸イオンは中和法、硫酸イオンはキレート滴定法により分析した。

原液の温度は、すべて 30°C である。

3. 結果および考察

3.1 非電解透過量の測定

電流を通じなくても、浸透圧、拡散、イオン交換透析などによって、原液中のイオンはイオン交換膜を通して濃縮室にはいってくる。^{19)~20)}

特に、水素イオンや水酸イオンは、イオン交換膜に対する透過性が大きいといわれているので、このような場合には、電解後の透過量からこれらの非電解的な透過量を補正してやらないと眞の輸率を求めるとはできないと考える。従来、イオン交換膜の動的な輸率の測定法には、この非電解透過量を分離した報告がない。そこで、まず、この非電解透過量の測定を行なった。

図1は、原液が、水酸化ナトリウム1.00Nと硫酸ナトリウム1.12Nの混合溶液の場合の水酸イオンおよび硫酸イオンの各時間ごとの非電解透過量を求めたものである。図1から、水酸イオンも硫酸イオンもともに時間の経過に比例して膜を透過していくことがわかり、さらに、水酸イオンは硫酸イオンに比べて約20倍も通りやすいことがわかつた。

3.2 単独溶液の場合の輸率の測定

水酸化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液における水酸イオンと硫酸イオンの選択透過性を調べるために先立って、水酸化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムのそれぞれの単独溶液についての電解を行ない、水酸イオンおよび硫酸イオンの透過量を測定した。

しかし、ここで用いたイオン交換膜は、理想膜でないから、陽イオン交換膜を通って陰イオンが、あるいは陰イオン交換膜を通って陽イオンが、それぞれ一部分原液側へ逃げるものが考えられる。

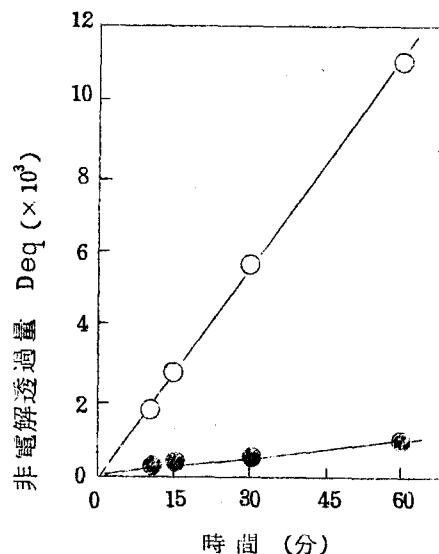


図1 非電解透過量
原液, $\text{NaOH}: 1.00\text{N}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4: 1.12\text{N}$
 ○: OH^- , ●: SO_4^{2-}

そこで、著者は、電解前に、各濃縮室には、はじめに 0.1 N の硝酸ナトリウム溶液を入れておき、通電量は比較的小さくして電解を行なうように配慮した。このようにすると、濃縮室から原液室へ逃げる陰イオンは、主として最初に入れておいた硝酸イオンと考えられるから、電解中に濃縮室に入ってきた水酸イオンのろう洩は無視してとり扱うことができると考えられる。すなわち、電解後、濃縮室の水酸イオンまたは硫酸イオンの量すなわち透過量から、直ちに、陰イオン交換膜に対する見かけの輸率 (τ') が算出できる。

表1は、原液が、0.99 N の水酸化ナトリウム溶液の場合の結果であり、表2は、原液が、1.06 N の硫酸ナトリウム溶液の場合の結果である。

表1. 水酸イオンの輸率の一例

電流密度 (A/dm ²)	通電時間 (min)	透 過 量 (eq × 10 ²)	見かけの輸率 (τ')	輸 率 (τ)
0	60	0.98	—	—
0.5	60	1.78	1.589	0.710
1.0	30	1.41	1.263	0.823
2.0	15	1.23	1.096	0.877
3.0	10	1.15	1.031	0.885

表2. 硫酸イオンの輸率の一例

電流密度 (A/dm ²)	通電時間 (min)	透 過 量 (eq × 10 ²)	見かけの輸率 (τ')	輸 率 (τ)
0	60	0.17	—	—
0.5	60	1.06	0.949	0.800
1.0	30	1.03	0.924	0.850
2.0	15	1.05	0.939	0.902
3.0	10	1.04	0.928	0.903

このようにして、透過量からそのまま見かけの輸率(τ')を求めるとき、水酸イオンの場合には、1以上の値を示すという不合理な結果が得られる。このことは、特に低電流密度の場合には非常に大きい値となる。

これは、前述のように、通電しない場合でも、かなりの透過量がみられ、したがって、この見かけの輸率には、このような非電解透過量が含まれた値である。

そこで、この非電解透過量を差し引いて補正しないと、真の輸率を求ることはできない。ここでは、電解中も非電解中も、この非電解的な透過は変わらないものとして取り扱った。また、図2でみられたように、各イオンの非電解透過量は時間に対して近似的に比例関係があるから、60分後の非電解透過量の測定値から各時間の透過量を推算し、この値を補正して各イオンの真の輸率(τ)を算出した。(51頁参照)

この結果、表1、表2でみられるように、このような補正法を用いること一応妥当な膜の輸率を得ることがわかる。

そこで、水酸化ナトリウムと硫酸ナトリウムのそれぞれの単独溶液について、種々の濃度および電流密度で同様の実験を行ない、本補正法を用いて、陰イオン交換膜に対する水酸イオンおよび硫酸イオンの輸率を求めた。

その結果を、表3および表4に示す。

表3 水酸イオンに対する輸率

電流密度 (A/dm ²)	水酸化ナトリウム濃度 (N)			
	0.50	0.78	0.99	1.47
0.5	0.735	0.683	0.710	0.730
1.0	0.860	0.836	0.823	0.829
2.0	0.913	0.885	0.877	0.883
3.0	0.937	0.910	0.885	0.935

表4 硫酸イオンに対する輸率

電流密度 (A/dm ²)	硫酸ナトリウム濃度 (N)				
	0.51	0.70	1.06	1.57	1.92
0.5	0.801	0.813	0.800	0.804	0.852
1.0	0.865	0.820	0.850	0.835	0.850
2.0	0.874	0.858	0.902	0.854	0.849
3.0	0.868	0.903	0.903	0.852	0.858

表3および表4から、いずれの場合でも原液濃度の影響はほとんどみられず、ほぼ一定の輸率を示すことがわかる。しかし、水酸イオンは、低電流密度でいくぶん低い輸率値をとる。これは、硫酸イオンに比べて水酸イオンがその非電解透過量が非常に大きいためと、通電時と非通電時のそれらの量を等しいと仮定したことに基因するものと思われる。

以上の結果から、この実験法とこの補正法は、一応近似的な輸率の測定法として使用できるものと考えられる。

3.3 水酸化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液における

選択透過性

はじめに、原液が、水酸化ナトリウム1.00Nと硫酸ナトリウム1.12Nの混合溶液について、種々の電流密度で電解を行ない、同様の補正法を用い、陰イオン交換膜に対する水酸イオンと硫酸イオンの輸率を測定した。その結果を図2に示す。

なお、図2における各イオンの輸率値から、陰イオン交換膜に対する水酸イオンと硫酸イオンの選択透過係数($T_{OH}^{SO_4}$)を次式により求めた。

$$T_{OH}^{SO_4} = (\tau_{SO_4} / \tau_{OH}) / (C_{SO_4} / C_{OH})$$

ただし、 C_{SO_4} 、 C_{OH} はそれぞれ原液の硫酸イオン及び水酸イオン

の濃度である。

図3は、原液の水酸イオンと硫酸イオンの当量濃度が大体等しく全イオン濃度の異なる混合溶液について実験を行ない、選択透過係数を求めたものである。

図3から明らかなように、硫酸イオンは水酸イオンよりも非常に通り難く、 $1/15 \sim 1/25$ 程度の透過性を示す。この値と、図1から求められる非電解透過の値とを比較すると、大体近似した値を示すこと興味深い。

また、図3から、原液が全濃度の大きい場合には、 $T_{OH}^{SO_4}$ は電流密度に関係なく大体一定値をとるが、全濃度が小さくなると、電流密度の増加に従い

$T_{OH}^{SO_4}$ が大きくなる傾向を示す。これは、原

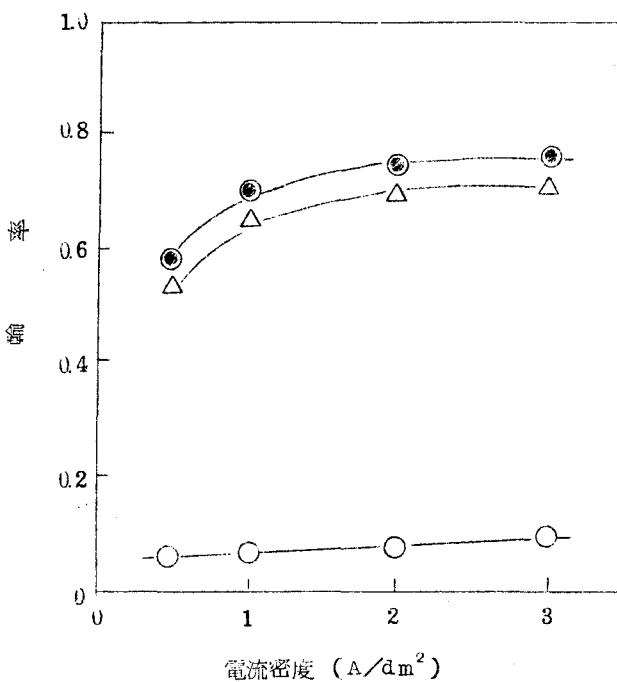


図2 $Na_2SO_4 - NaOH$ 混合溶液の輸率
(Na_2SO_4 : 112N, $NaOH$: 100N)
△: OH^- , ○: SO_4^{2-} , ◻: Na^+

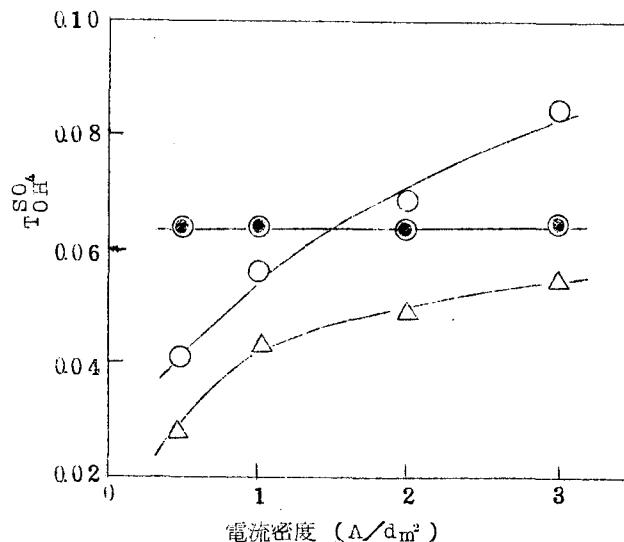


図3 原液の水酸イオンと硫酸イオンの濃度比が一定の場合の $T_{OH}^{SO_4}$

液濃度がうすく、電流密度が高くなると、原液の陰イオン交換膜に接する境膜層でのイオン濃度が変化するため、陰イオン交換膜中の水酸イオンの当量分率が変化し、その結果、見かけの選択透過係数が変化したものと考えられる。この傾向は、前節における塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性の場合においても認められた。

さて、このような現象は、水酸イオンまたは硫酸イオンのいずれに著しく影響されるかを知るために、原液中の水酸イオンと硫酸イオンの濃度を種々変化

させて実験を行なった。その結果を、図4から図8までに示す。

いずれの場合も、原液中の水酸イオン濃度が低くなるほど、電流密度の増加による $T_{OH}^{SO_4}$ 値の増加する傾向が著しく現われる。そして、全陰イオン輸率は、いずれの場合もほぼ0.8以上で、水酸化ナトリウムや硫酸ナトリウムの単独溶液の場合とほとんど変わらないことからみて、高

図2、図3の原液組成 (N)

	C_{OH}	C_{SO_4}	C_{SO_4}/C_{OH}
○	0.32	0.28	0.88
△	0.59	0.55	0.93
◎	1.12	1.00	0.89

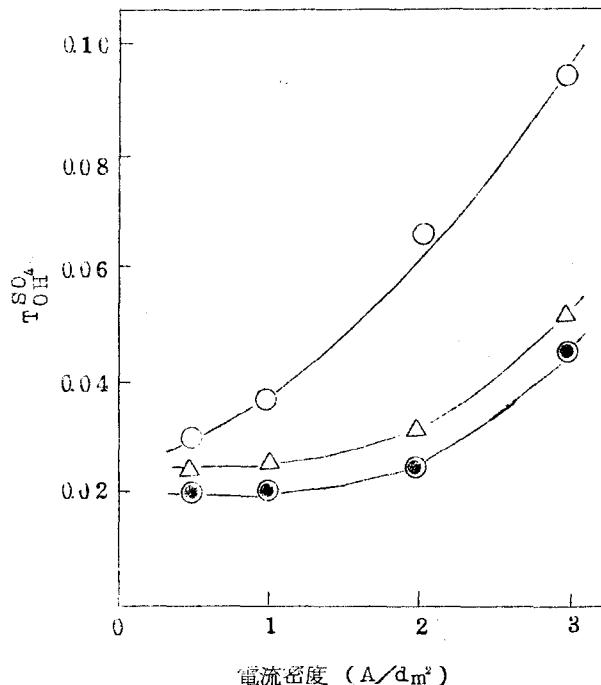


図4 原液中の SO_4^{2-} 濃度1.90N一定で OH^- 濃度が変化した場合の $T_{OH}^{SO_4}$
 OH^- 濃度(N) ○: 0.10, △: 0.21
 ◎: 0.31

電流密度で $T_{OH}^{SO_4}$ の値が増大するのは、陰イオン交換膜を透過しやすい水酸イオンの陰イオン交換膜中での濃度低下が硫酸イオンよりも優先して起こりやすいことを示している。この $T_{OH}^{SO_4}$ の傾向も、塩素イオンと硫酸イオンの場合と全く同様である。

このように、全陰イオン輸率が低下しない場合でも、原液濃度がうすく、電流密度が高いときに、見かけの選択透過性が変わることは、イオン交換膜自体の選択透過性を測定しようとする場合には十分に注意する必要があることがわかる。

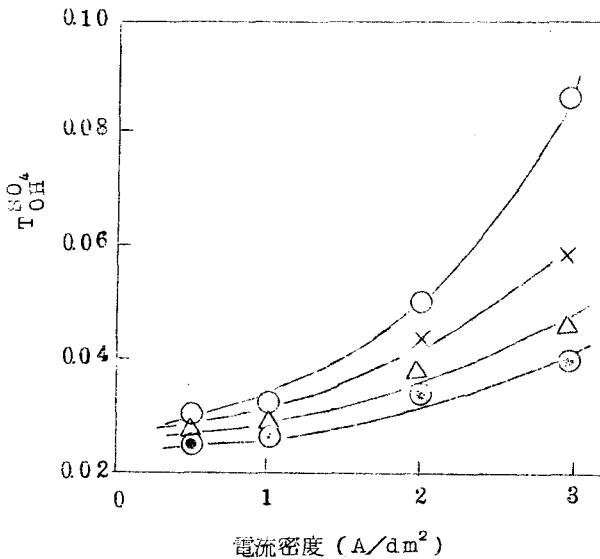


図 5 原液の SO_4^{2-} 濃度が 1.50N 一定で OH^- 濃度が変化した場合の $T_{OH}^{SO_4}$

OH^- 濃度(N) ○: 0.11 ▲: 0.31
×: 0.21 ◎: 0.52

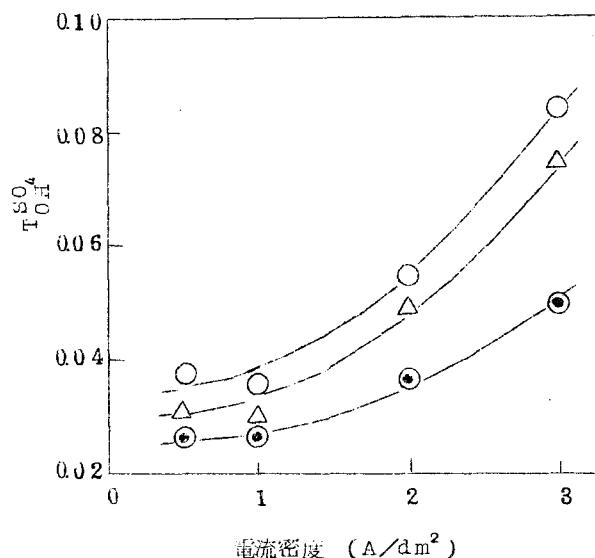


図 6 原液の SO_4^{2-} 濃度が 1.00N 一定で OH^- 濃度が変化した場合の $T_{OH}^{SO_4}$

OH^- 濃度(N) ○: 0.09 ▲: 0.18
×: 0.13 ◎: 0.32

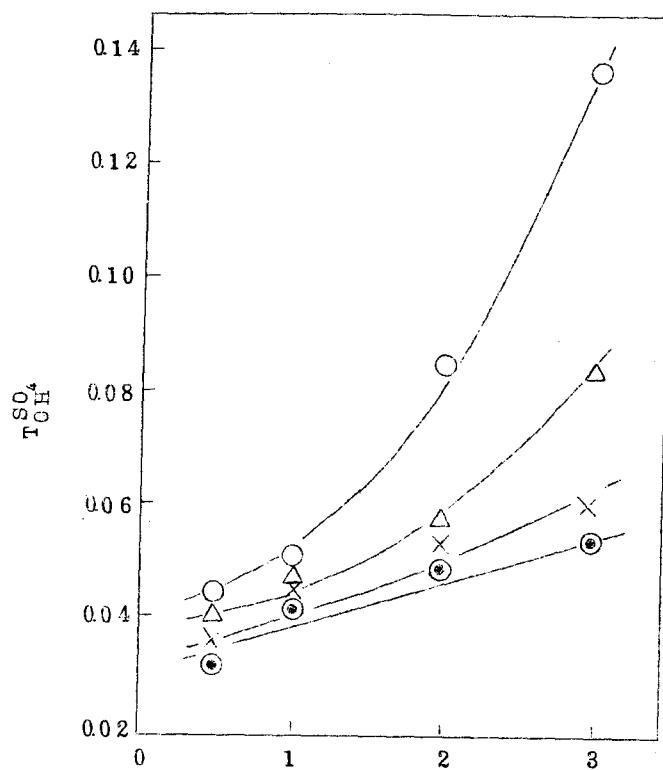


図 7 原液の SO_4^{2-} 濃度が 0.70N 一定で、 OH^- 濃度が
変化した場合の $T_{OH}^{SO_4^2-}$

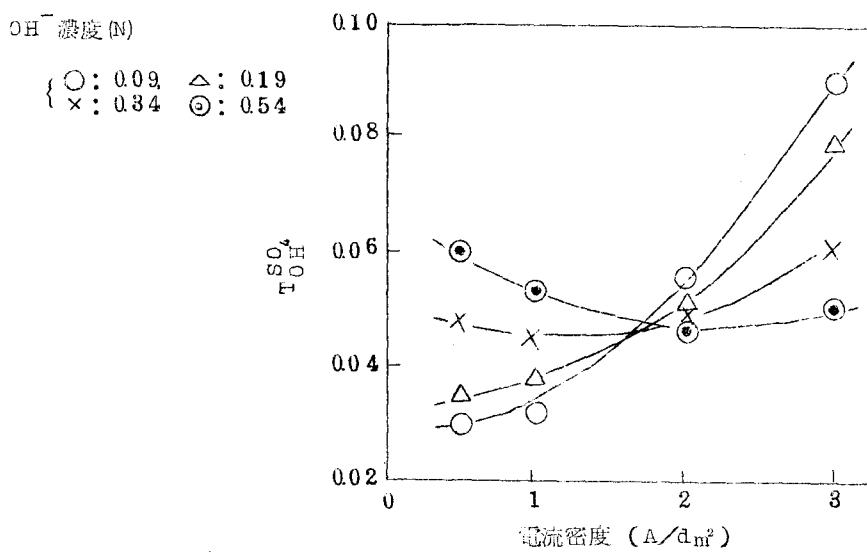


図 8 原液の SO_4^{2-} 濃度が 0.50N 一定で OH^- 濃度が
変化した場合の $T_{OH}^{SO_4^2-}$
 OH^- 濃度 (N) ○: 0.11, △: 0.21, ×: 0.31, ◉: 0.49

第4節 陰イオン交換膜における水酸イオンと塩素イオンの選択透過性

1 緒 言

さきに、陰イオン交換膜に対する選択透過性を調べる目的で、塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性および水酸イオンと硫酸イオンの選択透過性について実験を行ない、硫酸イオンは塩酸イオンや水酸イオンに比較して非常に通り難く、それらのイオンの $1/10 \sim 1/20$ 程度であることを知つた。

このように、選択透過性に大きな差があると、選択透過性に及ぼす種々の因子の影響について、正確に知ることは実験上なかなか困難である。

そこで、本節では、陰イオン交換膜に対して、このように大きな透過性の差がないであろうと考えられる水酸イオンと塩素イオンについて、陰イオン交換膜に対する選択透過性の検討を行なう目的で、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液を用いて実験を行なつた。

2 実 験

ここで用いた実験装置は、前節図1に記述したものと全く同じである。また、イオン交換膜および実験の諸条件も同様にした。

輸率の測定法および選択透過係数の算出法は、前節で試みた非電解透過量を補正する方法を採用した。

また、水谷の方法³²⁾を参照して、イオン交換膜の全交換容量および中性塩分解容量を求め、次式により四級化率を算出した。

$$\text{四級化率} = \frac{\text{中性塩分解容量}}{\text{全交換容量}} \times 100$$

3 結果および考察

3・1 非電解透過量の測定

前節で、電解に関係なくイオン交換膜を透過してくるイオンの量は、透析時間に大体比例して増加することを知つたが、ここでは、水酸イオンと塩素イオンの混合溶液においても同様の結果が得られた。そして、原液中の水酸イオンと塩素イオンの濃度比がほぼ等しい場合の 60 分後の非電解透明量を比較すると、図 1 に示すように、水酸イオンと塩素イオンはともに原液濃度に大体比例して増加するが、水酸イオンは塩素イオンよりも約 3 倍ほど通りやすいことがわかつた。

3.2 塩化ナトリウム溶液における輸率

ここに使用した陰イオン交換膜に対する水酸イオンの輸率は、前節で述べたが、ここで同様にして、陰

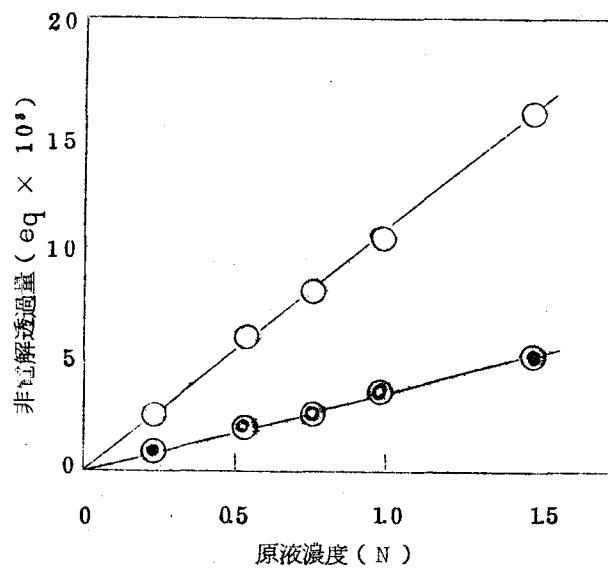


図 1 非電解透過量と原液濃度の関係

○ : OH⁻, ◎ : Cl⁻

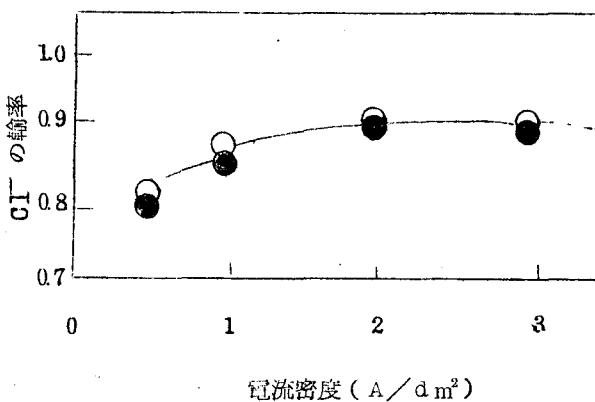


図 2 NaCl 溶液からの Cl⁻ 輸率

原液 NaCl 濃度 (N) 0.25 ~ 2.0

イオン交換膜に対する塩素イオンの輸率を、塩化ナトリウム単独溶液の電解から求めた。

その結果は、図2に示すように、塩素イオンの輸率は原液中の塩化ナトリウムの濃度および電流密度にほとんど関係なく、大体一定の値（約0.85～0.90）をとり、さきの硫酸イオンや水酸イオンの場合と同程度の値が得られた。

のことから、ここで用いた陰イオン交換膜は、かなり高いアルカリ濃度域においても、中性塩と同程度の良好な陰イオン選択透過性を持つていることがわかる。

3.3 水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液における

選択透過性

まず、原液中の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの当量濃度が大体等しい場合について実験を行ない、水酸イオンと塩素イオンの見かけの選択透過係数（ T_{OH}^{Cl} ）を次式を用いて算出した。

$$T_{OH}^{Cl} = (\bar{T}_{Cl}/\bar{T}_{OH}) \times (C_{Cl}/C_{OH})$$

ただし、 \bar{T}_{Cl} 、 \bar{T}_{OH} は、陰イオン交換膜に対する塩素イオン、水酸イオンの輸率、 C_{Cl} 、 C_{OH} は、原液中の塩素イオン、水酸イオンの濃度をそれぞれあらわす。

その結果を図3に示すが、原液中のアルカリ濃度が低くなるに従つて、 T_{OH}^{Cl} の値は漸次低下する傾向が認められた。さきに、水酸化ナトリウム単独溶液における水酸イオンの輸率が、電流密度に関係なく一定値を示し、塩化ナトリウム単独溶液における塩素イオンの輸率と大体等しいことから見て、陰イオン交換膜の加水分解のために T_{OH}^{Cl} が変化したとは考えられない。したがつて、 T_{OH}^{Cl} の低下は、膜中で両イオンの濃度比、すなわち当量分率が原液濃度によって変化したためであろうと考えられる。

図3から、いずれの場合でも、電流密度が増大するに従つて、塩素

イオンの透過率がやや減少する傾向があるが、これは溶液中における輸率の小さい方のイオン、すなわち塩素イオンのほうが、水酸イオンよりも膜中における当量分率の低下を起こし易いために、電流密度が上ると、塩素イオンの見かけの透過率は低下するものと考えると、この現象は一応理解し得る。

さらに、図3では、いずれの場合にも塩素イオンの方がいくぶん通りやすいことを示している。

つぎに、原液中の両イオンの濃度

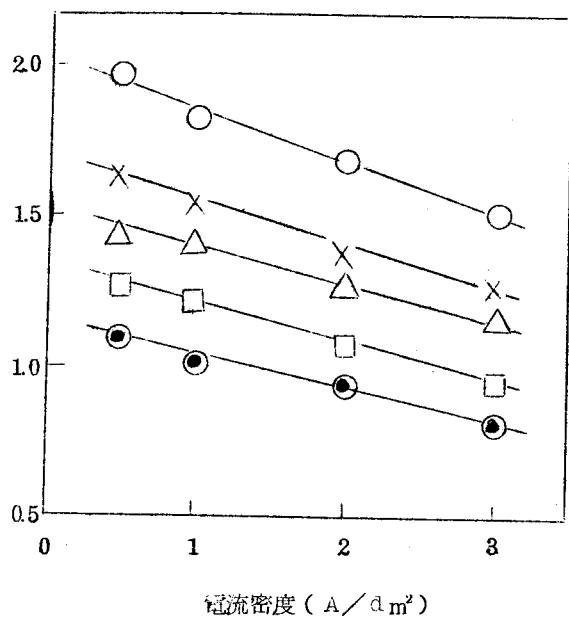


図3 原液の Cl^- 濃度と OH^- 濃度が等しい場合の $T_{\text{Cl}^-/\text{OH}^-}$
○: 1.52 , ×: 0.96 , △: 0.78
□: 0.54 , ◎: 0.26 (N)

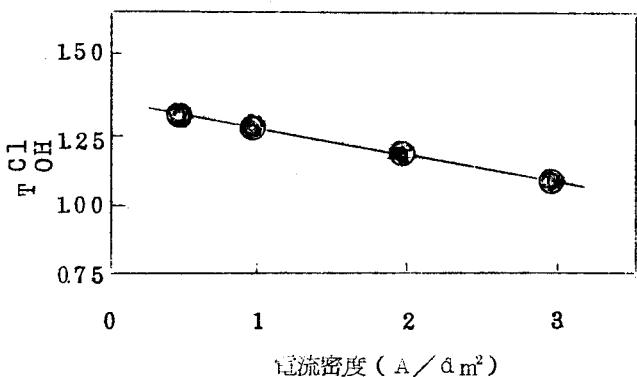


図4 原液が 20 N - NaCl 一定で NaOH が 0.20 ~ 2.0 N に変化した場合の $T_{\text{Cl}^-/\text{OH}^-}$

(註)図4の各プロットは、いずれの濃度においても一致しているので重ねてかいたものである。

比が変つた場合について実験を行なつた。

まず、塩化ナトリウム濃度を2Nに定めて、水酸化ナトリウム濃度を約0.2Nまで変化させた混合溶液についての結果を図4に示す。

図4から、原液中の塩化ナトリウムの濃度が十分に高いときには、水酸化ナトリウムの濃度が相当大巾に変化しても、 T_{OH}^{Cl} はほぼ一定値をとることが認められた。なお、この場合においても、電流密度の増加に従つて T_{OH}^{Cl} はやや減少する傾向がある。

このように、 T_{OH}^{Cl} は、原液中の塩素イオン濃度の影響をかなり大きく受けるような結果が見られたので、このことをさらに明らかにするために、原液中の塩化ナトリウム濃度の異なる場合について同様の実験を行なつた。その結果を図5、図6 および図7に示す。

図5は、原液中の塩化ナトリウム濃度を約1Nとし、水酸化ナトリウム濃度を約0.1Nから約0.5Nまで変化させた場合であるが、その結果は、 T_{OH}^{Cl} 値がさきの図4の場合より低下し、しかも、アルカリ濃度の変化によつて多少差異を生じてくることがわかる。

つぎに、図6で
は、塩化ナトリウム
濃度を約0.5Nと
し、水酸化ナトリウ
ムをさきと同様に変
化させたところ、ア
ルカリ濃度が下かる
に従つて T_{OH}^{Cl} は減少
し、アルカリ濃度の
影響がはつきりと現
われてきた。
ここで注意すべき

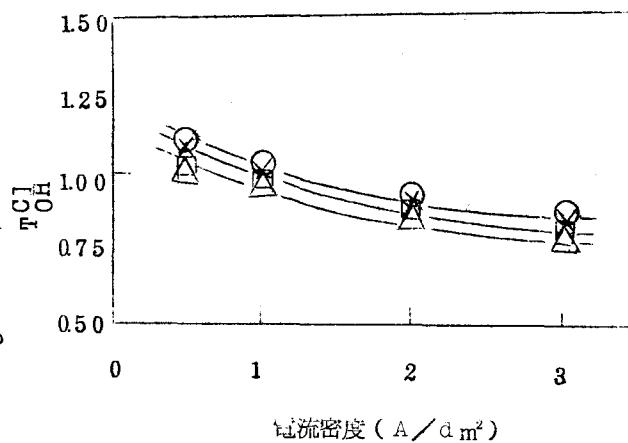


図5 原液が1.0N-NaCl一定でNaOH
が0.10~0.50Nに変化した場合の T_{OH}^{Cl}
○: 0.50 , ×: 0.30 , □: 0.10(N)

ことは、図6と図4とについて、水酸化ナトリウム濃度が約0.5 Nの場合を比べてみると、原液が大体同じであるにもかかわらず、 T_{OH}^{Cl} の値に相当な差が認められることである。

さらに、図7では、原液中の塩化ナトリウム濃度を約0.25 Nにして、水酸化ナトリウム濃度を同様に変化させてみたが、 T_{OH}^{Cl} はさらに低くなり、特に、アルカリ濃度による T_{OH}^{Cl} の差異も一層大きくなることがわかる。

また、図7で、アルカリ濃度が約0.2 Nまたは約0.3 Nのときの T_{OH}^{Cl} と、図4におけるアルカリ濃度が0.26 Nのときの

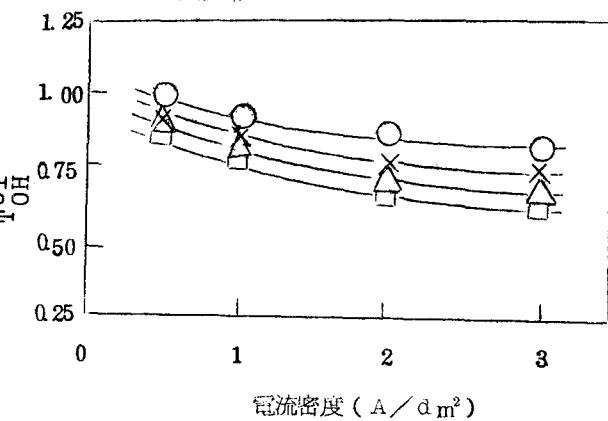


図6 原液が0.5 N-NaCl一定でNaOH

が0.10～0.50 Nに変化した場合の T_{OH}^{Cl}
 ○: 0.50, ×: 0.30, △: 0.20,
 □: 0.10 (N)

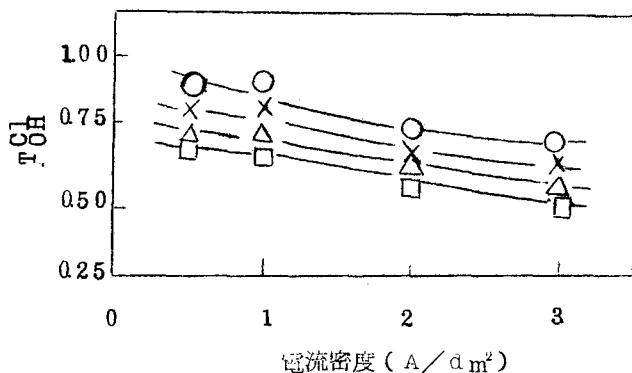


図7 原液が0.25 N-NaCl一定でNaOH

が0.10～0.50 Nに変化した場合の T_{OH}^{Cl}
 ○: 0.50, ×: 0.30, △: 0.20,
 □: 0.10 (N)

T_{OH}^{Cl} とを比較してみると、 T_{OH}^{Cl} が 1.0 ~ 0.9 であったものが、0.8 ~ 0.6 に減少し、さきに水酸イオンよりも塩素イオンのほうがいくぶん通りやすいのではないかと判断したにもかかわらず、ここでは、逆に、水酸イオンのほうが通りやすいという結果が得られた。このような選択透過性の変化は、陰イオン交換膜が実験中長時間 PH の高い領域での溶液に接していたために、多少老化したのではないかと考えられる。

そこで、この膜を使って、そのまま再び水酸化ナトリウム単独溶液について電解し、水酸イオンの輸率を測定したところ、図 8 に示すような異状な結果が得られた。

すなはち、さきに
アルカリ濃度に関係
なく一定の輸率を示し
していた膜が、図 8
では、水酸イオンに
対してかなり低い輸
率を示し、しかも、
アルカリ濃度の増加
に従い輸率が次第に
低下する傾向が認め
られた。

この原因をさらに
検討するために、水
酸イオンと塩素イオ
ンの当量濃度が大体
等しい混合溶液につ
いて再び実験を行な

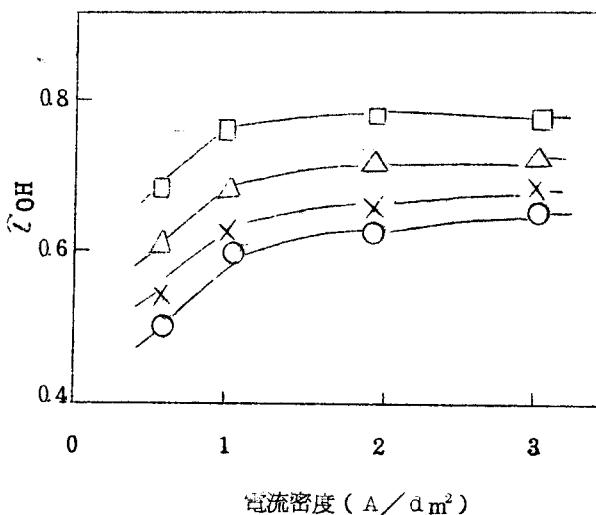


図 8 老化した膜における OH^- の輸率

原液 $NaOH$ 濃度 (N) ○: 1.55,
×: 0.94, △: 0.50, □: 0.24

つた。その結果を

図9に示す。

図9から、塩素イオンの透過率は著しく低下し、さきに、図4の結果と比べると T_{OH}^{Cl} の値が約半分に減少していることがわかつた。

このような結果は、陰イオン交換膜が老化したことを暗示している。

したがつて、使用前の新しい膜と、かなり使用された古い膜について、その全交換容量、中性塩分解容量を測定し比較した。その結果を表1に示す。

表1 膜の性能の比較

化 学 的 性 質	新 し い 膜	古 い 膜
全 交 換 容 量 (meg/dryg)	0.74	0.70
中 性 塩 分 解 容 量 (meg/dryg)	0.54	0.23
四 級 化 率 (%)	73	33

表1からわかるように、全交換容量には大きな差は認められないが、古い膜では、四級化率の低下が著しいことである。

この結果からみて、ここにおける陰イオン交換膜の老化現象と、四級化率に大きな関係があることが考えられ、本節における結果から、強塩基性の膜では、水酸イオンよりも塩素イオンのほうが通りやすいが、弱塩基性の膜になると逆に、塩素イオンよりも水酸イオンのほう

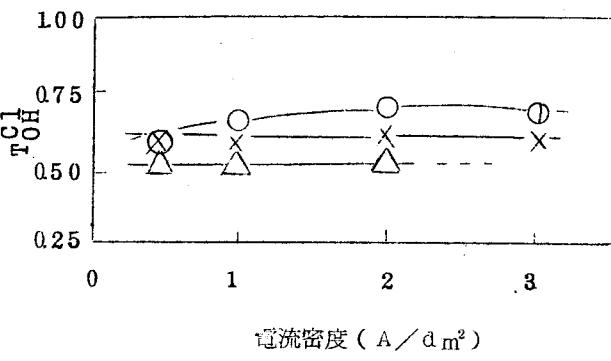


図9 老化した膜における T_{OH}^{Cl} ,

(NaCl = NaOH)

NaOH (N)

○: 1.07, ×: 0.54, △: 0.26

が通りやすくなるのではないかと判断される。

なお、ここで得た水酸イオンに対する塩素イオンの選択透過係数 ($T_{OH}^{Cl} = 1$) と、前節で得た水酸イオンに対する硫酸イオンの選択透過係数 ($T_{OH}^{SO_4} = 1/10 \sim 1/20$) とから、間接的に、塩素イオンに対する硫酸イオンの選択透過係数 ($T_{Cl}^{SO_4}$) を求めることができるが、その値は、第1節で記述した塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合溶液から直接求めた実測値とよく近似した。

第5節 陽イオン交換膜における水素イオンとナトリウムイオンの選択透過性

1 緒 言

陽イオン交換膜に対する同符号イオン間の選択透過性を調べた報告は、数多くみられ、その中で、ナトリウムイオンに関するものには、織田ら³³⁾、永松ら³⁴⁾、尾上ら¹⁴⁾、石橋ら²⁹⁾、山根ら³⁵⁾、山辺ら³⁶⁾、妹尾ら³⁷⁾などのものがあるが、いずれも中性塩溶液の場合についての研究であり、水素イオンを共存する酸性溶液に関するもの少なく、わずかに F.Bergdama ら³⁸⁾、妹尾ら³⁹⁾の研究があるが、陽イオン交換膜に対する水素イオンと他の陽イオンとの通りやすさを比較した詳細な研究はあまり見当らない。

ところで、塩類の酸性溶液を電解濃縮する際に、塩と酸とどちらがより濃縮されやすいかを知ることは、工業的にも重要である。たとえば、海水の濃縮を行なう際に、液の流れが阻害されると、水酸化マグネシウムが電解槽中に析出し、正常な運転が妨げられることがあり、これを防止する一つの方法として、原海水に酸を添加して PHを調節することが試みられている。したがつて、このような場合には、酸と塩との濃縮さ

れやすさを無視することはできないであろう。しかし、この濃縮されやすさ、すなわち選択透過性は、陽イオン交換膜に対する選択透過性にも関与するものと考えられるが、ここでは、陽イオン交換膜に対する水素イオンとナトリウムイオンの選択透過性について検討を行なつた。

2 実験

ここで用いた実験装置、イオン交換膜および実験条件は、すべて第3節で述べたものと同様である。

なお、測定イオンの定量法は、水素イオンは中和法、塩素イオンはモール法によつた。また、ナトリウムイオンは計算で求めた。

原液の温度は、すべて30°Cである。

3 結果および考察

3・1 塩酸単独溶液の場合の輸率の測定

塩酸と塩化ナトリ

ウムの混合溶液の電解を行なう前に、まず、塩酸単独溶液につい

解を行なう前に、ま
ず、塩酸単独溶液に
ついて電解濃縮を行
ない、塩素イオンの
陰イオン交換膜に対
する輸率 (τ_{Cl^-}) お
よび水素イオンの陽
イオン交換膜に対す

る輸率 (τ_H^+) を求

めた。

その結果を、図1

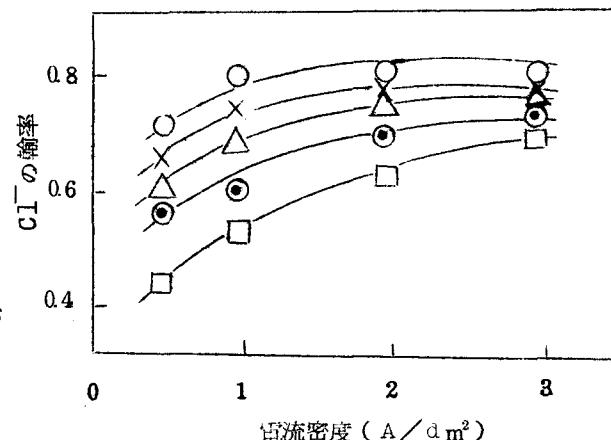


図1 塩酸の場合の Cl^- の輸率

NaCl濃度 (N) ○: 0.46, ×: 0.71

△: 0.97, ◎: 1.45

□: 1.90

に塩素イオンの輸率を、また図2に水素イオンの輸率を示す。

これらの輸率の測定法は、前節で述べたように、電解時の全透過量から、同一条件下で別に測定した非電解透過量を差し引いた量を、真に電気的に移動してきたイオンの量（電解透過量）として取り扱う補正法によつた。

図1および図2から明らかなように、原液の塩酸濃度が増大するにつれて、 τ_{Cl^-} も τ_H^+ もともに減少し、また、電流密度が低下するに従い、 τ_{Cl^-} も τ_H^+ もともに減少する傾向が認められた。

さきに、塩化ナトリウム単独溶液の電解から求めた陰イオン交換膜に対する塩素イオンの輸率が、原液の塩化ナトリウム濃度にも、また、電流密度にもほとんど関係なく、ほぼ一定値（約0.85～0.90）を示したことと比較すると、塩酸の場合には異状な結果である。

ここでは、電解時の非電解透過量が非電解時のそれに等しいと仮定して取り扱い、輸率を算出したが、もし、この非電解透過量が通電時と非通電時では同一でなく、通電時は、非通電時よりいくぶん低下するならば、このよう

な算出法による輸率は、真の輸率よりも低い値を示すことになる。そして、この低下の程度は、電流密度の低いときほど大きく、また、非電解透過量は大きい場合ほど顕著に現われるであろう。また、非電解透析を起こし

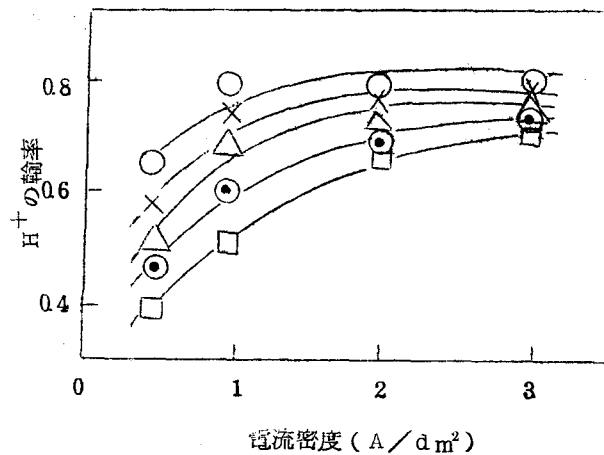


図2 塩酸の場合の H^+ の輸率

HCl 濃度 (N) ○: 0.46, ×: 0.71

△: 0.97, ◎: 1.45

□: 1.90

やすいものほど顕著になるであろう。

さて、塩酸と塩化ナトリウムのそれぞれの単独溶液の60分後の非電解透過量を比較すると、図3から明らかのように、塩酸の場合の塩素イオンの非電解透過量は、塩化ナトリウムの場合よりも相当に大きい。したがつて、塩酸の場合には、このような計算上の取扱いによる誤差が塩化ナトリウムの場合よりも明瞭に現われたのではない。

しかし、陽イオ

ン交換膜に対する水素イオンの輸率と、陰イオン交換膜に対する塩素イ

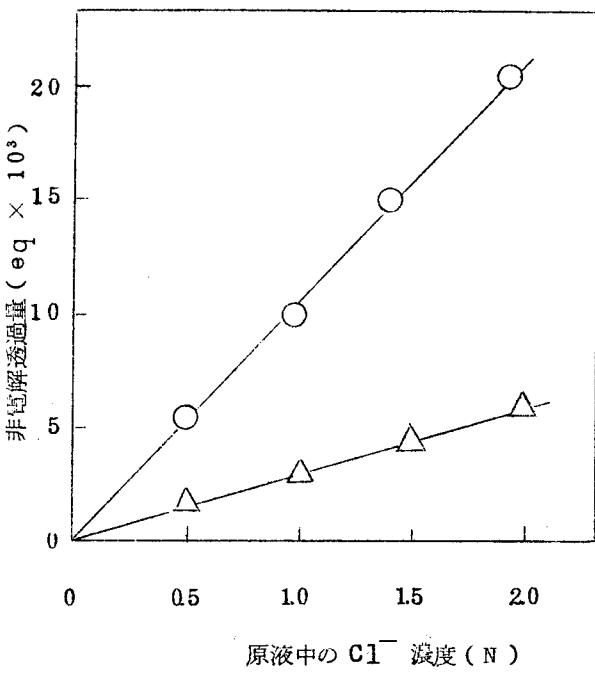


図3 塩酸および塩化ナトリウムのそれぞれ

単独溶液における非電解透過量

○: HCl , △: NaCl

オンの輸率とを比較すると、このような取り扱い上の誤差は含まれるとしても、両者はそれぞれの場合について大体等しい値を示していることが明らかである。

3.2 混合溶液における水素イオンとナトリウムイオンの

選択透過性

原液の塩化ナト

リウムの濃度が

1.02 Nで、塩酸

の濃度が 0.49 N

の場合の結果を図

4 に示す。

この値は、それ

そのイオンにつ

いて、通電時の全

透過量から、非通

電時透過量を差

し引いた量から求

めた輸率である。

前述のように、

ここで用いた陽

イオン交換膜の輸率と陰イオン交換膜の輸率には著しい差が認められなかつたから、陽イオン交換膜の輸率を一応等しいと仮定して、塩素イオンと水素イオンの輸率の差から計算により陽イオン交換膜に対するナトリウムイオンの輸率を求めた。

なお、図4から、低電流密度では各イオンの輸率が低下する傾向がみられるが、同傾向は、さきに塩酸単独溶液の場合にも認められているので、この場合も、低電流密度ほど電解透過量に対して非電解透過

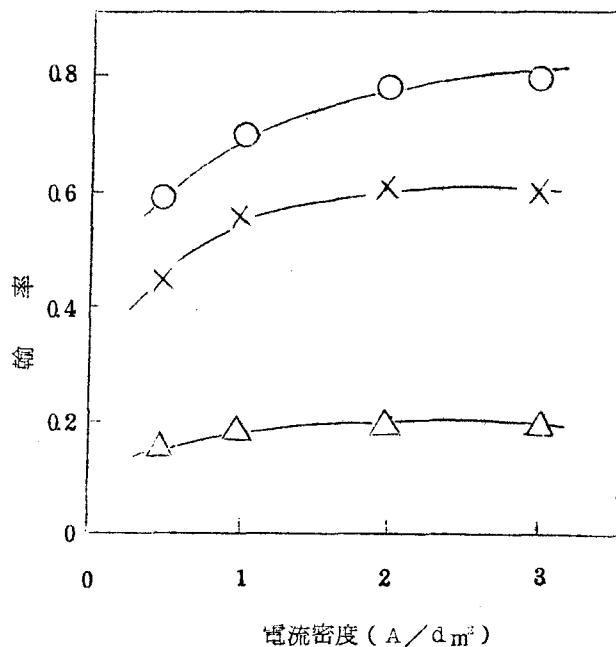


図4 NaCl-HCl混合溶液における 輸率

NaCl : 1.02 N , HCl : 0.49 N

○ : Cl⁻ , × : H⁺ , △ : Na⁺

量が相当に大きいために、真の電解透過量を求める際の算出上の誤差により生じた結果ではないかと思われる。

このように考えると、高電流密度のほうが、このような誤差の含まれる割合が少いから、真の輸率に近い値を示しているものと言えよう。

これらの輸率から、陽イオン交換膜に対する水素イオンとナトリウムイオンの選択透過係数を前節で記述した式を用いて算出した。

その結果を図5に示すが、 T_H^{Na} の値は、電流密度に関係なくほぼ一定の値をとり、約 0.15 であつた。すなわち、水素イオンはナトリウムイオンよりも陽イオン交換膜を約 7 倍程度も通りやすいことを示している。図5に

おいて、 T_H^{Na} の

値が電流密度の影

響を受けないのは、

補正法の誤差が水

素イオンもナトリ

ウムイオンも同程

度であるために、

T_H^{Na} としては、そ

の誤差が相殺され

たためであろうと

思われる所以、真

の膜の選択性をあ

らわしたものと考

えられる。

3・3 選択透過性に及ぼす原液濃度の影響

つぎに、原液濃度の影響を調べるために、原液中の水素イオンとナトリウムイオンのモル濃度比が約 1/2 とし、原液濃度を種々変化させ

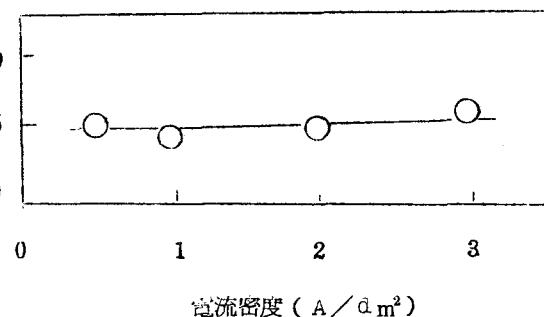


図5 NaCl-HCl混合溶液における T_H^{Na}

(註) 原液組成は図4に同じ

て実験を行ない、そ
それぞれの場合の
 T_H^{Na} の値を求めた。
その結果を図 6 に
示す。

図 6 から、原液
の全濃度がうすく
なるほど T_H^{Na} は増
大する傾向が認め
られた。これは、
原液濃度が低下す
ると、陽イオン交
換膜中でのナトリ
ウムイオンと水素
イオンの濃度比が
増大するためであ
ると考えられる。

3・4 選択透過性 に及ぼす原液組成 の影響

原液濃度が低下
すると、 T_H^{Na} が増
大する傾向がみら
れたが、ここでは、
原液組成がどのよ
うな影響を及ぼす
かについて調べた。

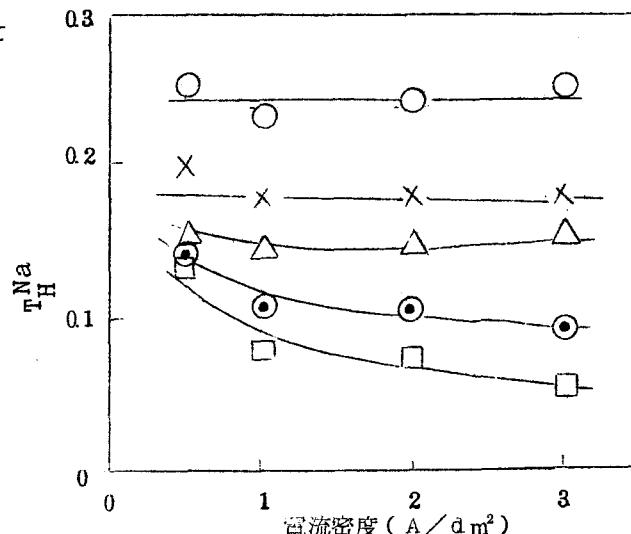


図 6 $NaCl$ と HCl の濃度比が 1 : 2 の場合

原液濃度 (N)	$NaCl$	HCl
○	0.25	0.14
X	0.54	0.26
△	1.02	0.49
◎	1.57	0.75
□	2.11	1.01

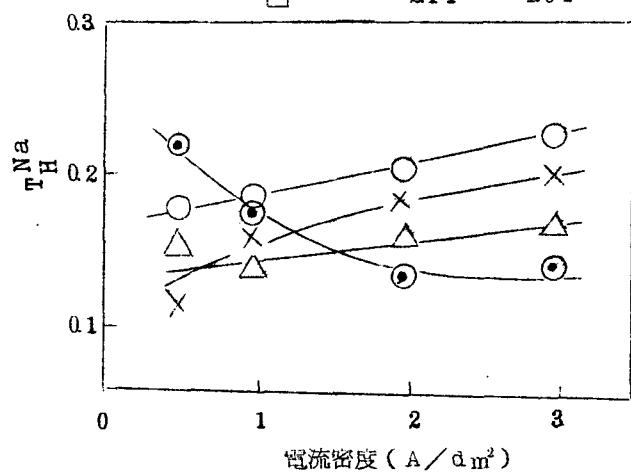


図 7 $NaCl$ が 1 N 一定で HCl が変化した
場合の T_H^{Na}

原液濃度 (N)	$NaCl$	HCl
○	0.89	0.08
X	0.88	0.24
△	1.02	0.46
◎	1.01	0.96

まず、塩化ナトリウム濃度を約1Nに定めて、塩酸濃度を約0.1Nから約1Nまで変化させて、同様の実験を行なつた。その結果を図7に示す。

図7から明らかなように、原液中の水素イオン濃度が増すと T_H^{Na} は下がる傾向が認められる。

つぎに、原液中の水素イオン濃度を約0.5Nに定めて、塩化ナトリウム濃度を約0.25Nから約2Nの範囲で種々変化させて実験を行なつた。その結果を表1に示す。

表1 塩酸濃度一定の場合の T_H^{Na}

原液濃度(N)		電流密度(A/dm ²)			
HCl	NaCl	0.5	10	20	30
0.51	0.26	0.168	0.105	0.100	0.141
0.50	0.49	0.174	0.119	0.128	0.118
0.49	0.74	0.164	0.118	0.136	0.148
0.47	0.99	0.152	0.118	0.136	0.160
0.47	1.52	0.135	0.100	0.128	0.146
0.45	1.97	0.123	0.102	0.126	0.147

表1から、原液中の塩化ナトリウム濃度が相当に変わつても、水素イオン濃度が一定であれば、それぞれの電流密度においては、 T_H^{Na} はほとんど変わらないことがわかる。

以上の結果から、塩化ナトリウムと塩酸の混合溶液の電解濃縮においては、陽イオン交換膜における水素イオンに対するナトリウムイオンの選択透過性は、原液中のナトリウムイオンの濃度にあまり関係なくなく、主として、水素イオン濃度に依存性のある傾向を認めた。

第6節 電解濃縮法によるイオン交換膜の動的輸率の測定

1. 緒 言

従来、イオン交換膜の輸率の測定法として、膜電位から求める静的輸率と、電気泳動法から求める動的輸率とが一般に用いられている。^{40)~50)} また、同符号イオン間の選択透過性を測定するために、電気泳動法のほかに、著者らが主として用いているような、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を組み合わせた電解濃縮法から求める方法がある。この電解濃縮法によるものは、実際の脳脊液濃縮に最も近似しているので、工業的にも非常に興味深い方法と考えられる。すなわち、前述の二つの方法は、それらによつて測定された輸率の値が、実際に電解濃縮した場合の結果と必ずしも一致しないといわれているので、⁴⁶⁾著者らの用いているいわゆる電解濃縮法によるものが工業的価値が最も高いものである。

しかしながら、この電解濃縮法では、イオン交換膜が完全な理想膜でないから、通電により濃縮室に濃縮される陽イオンの量は、陽イオン交換膜を通つた量よりも陰イオン交換膜を通つて逃散した分だけ少なくなる。陰イオンについても同じことがいえる。したがつて、電解濃縮法からそのままイオン交換膜の正確な輸率や選択透過性を求ることはなかなか困難である。

そこで、この点を改良するために、著者は、濃縮される測定イオンを含まない電解質溶液を最初濃縮室に入れておき、比較的少ない電気量を通じてから、濃縮室に透過してきた測定イオンの量を定量し、それから相対輸率を算出し、選択透過性を比較する方法をとつた。

このようにして、電解後の濃縮室の測定イオンの濃度を最初に入れた電解質溶液の濃度に比べて無視しうる程度に小さくすると、濃縮室から出ていくイオンは、大部分が最初に入れた電解質イオンであるから、逃散する測定イオンの量は無視してとり扱うことができる。したがつて、

ふつうの電解濃縮法とは異なり、イオン交換膜自体の輸率や選択透過性を求めることができると考えられる。

しかしながら、イオン交換膜の両側に二種の電解質溶液をおくと、通電しないときでも拡散透析やイオン交換透析^{19) 20)} 等によつて相当量の測定イオンが濃縮室に移動する。そこで、透過したイオンの全量がすなはち電気的に移動したものとして輸率を算出すると 1 以上の値を示す場合が起る。したがつて、真の電解透析量を求めるためには、この非電解的な透過量を求めて補正することが必要である。そして、この非電解透過量は、通電中でも非通電中でも変わらないと仮定してこれまで取り扱つてきた。しかし、塩酸のような透過しやすい電解質を含む場合には、通電中と非通電中とでこの非電解透過量は多少異なるのではないかと推察され、より正確な輸率の測定法が望まれた。

そこで、この点を明らかにするために、ここでは、原液に塩化マグネシウム溶液を用いて、塩素イオンの陰イオン交換膜に対する輸率およびマグネシウムイオンの陽イオン交換膜に対する輸率を測定する方法について検討を行なつた。

そして、本法が他の中性塩の電解濃縮の場合にも応用できるかどうかを実験により確めた。

2 実験

ここで用いた装置、イオン交換膜および実験条件は、すでに第 3 節で述べたものと同じである。

また、測定イオンの定量法は、塩素イオンはモール法、マグネシウムイオンはキレート滴定法によつた。

なお、この実験では、いずれの場合も通電量は一定 (0.3 A·hr) とし、温度はすべて 30°C で行なつた。

3 結果および考察

3・1 原液濃度の影響

はじめに、膜の輸率と原液濃度の関係を調べるために、今まで用いたと同様に、濃縮室にはあらかじめ 0.1 N の硝酸ナトリウム溶液を満たしておき、電流密度を 20 A/dm^2 、通電時間を 30 分に定めて、原液の塩化マグネシウム濃度を約 0.2 N から約 2 N まで変化させて実験を行なつた。

輸率の測定については、前節で述べたように、電解時の全透過量から同一条件で別に測定した非電解透過量を差し引いた量を真に電気的に移動したイオンの量（すなわち電解透過量）と仮定して次式により輸率を算出した。

$$\bar{\psi} = (\text{E}_{\text{eq}} - \text{D}_{\text{eq}}) / \text{A} \cdot \text{min} \times 60 / F$$

ただし、F はファラディ常数、A は電流、hr は通電時間（時）、 E_{eq} は電解時の全透過量、 D_{eq} は非電解時の透過量を示す。

その結果、図 1 に示すように、陰イオン交換膜に対する塩素イオンの輸率および陽イオン交換膜に対するマグネシウムイオンの輸率は、電流密度が 20 A/dm^2 の場合には、ともに原液濃度にはほとんど関係なく、それぞれ約 0.95 と約 0.93 であつた。

このことは、原液の塩化マグネシウム濃度が相当にうすく、約 0.25

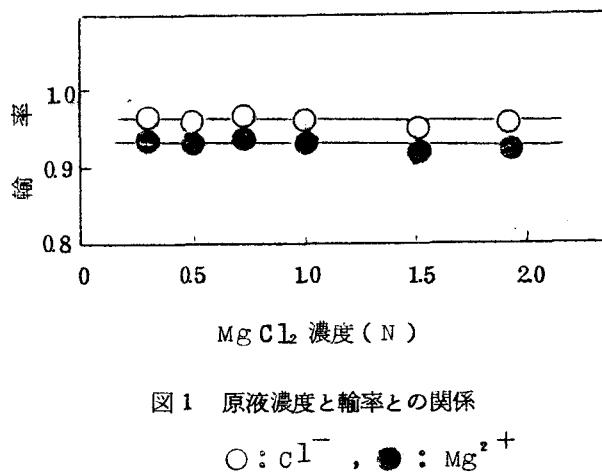


図 1 原液濃度と輸率との関係

○ : Cl⁻, ● : Mg²⁺

Nのような場合でも、本実験のように原液の流速を速くすれば、 $20\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度でも限界電流密度に達していないことを示している。したがつて、このような電解濃縮法を用いて、膜の動的輸率を測定することは一応可能であると思われる。

3.2 通電時間の影響

つぎに、膜の輸率に及ぼす通電時間の影響について調べるために、原液を約 2 N の塩化マグネシウム溶液とし、濃縮室液を 0.1 N の硝酸ナトリウム溶液として、電流密度を $30\text{ A}/\text{dm}^2$ で、通電時間を 10 分から 300 分まで変えて実験を行なつた。

その結果を図 2

に示すが、このようにして求めた塩素イオンの輸率もマグネシウムイオンの輸率もともに通電時間が長くなるとやや低下する傾向がみられた。

これは、通電時間が長くなると、濃縮室に塩化マグネシウムが次第に濃

縮されていくために、一度濃縮された塩素イオンやマグネシウムイオンが失なわれるためと考えられる。しかし、 $30\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度でも、30 分以内の通電では、両イオンとも輸率の低下はほとんど認められないから、この程度の範囲で電解を行なうならば、濃縮された測定イオンの漏洩による輸率の測定誤差は無視して取り扱うことができ

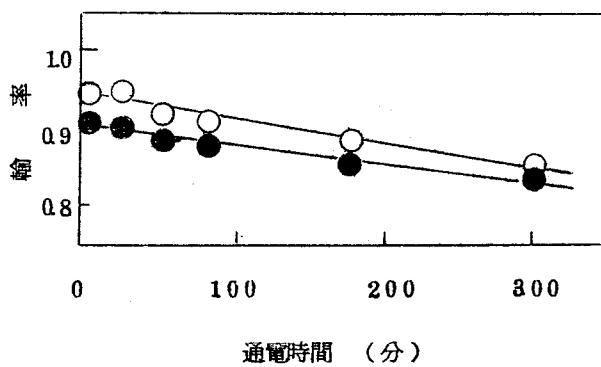


図 2 通電時間と輸率との関係

○: Cl⁻, ●: Mg²⁺

るものと考えられる。

3・3 濃縮室液濃度の影響

続いて、濃縮室液として用いた硝酸ナトリウム溶液の濃度が変化した場合に、非電解透過量がどのように変化するか、また前述のようにして算出した膜の輸率がどのような影響を受けるかについて調べるために、ここでは硝酸ナトリウム溶液の濃度を種々変えて、高電流密度(3 A/dm^2)と低電流密度(0.25 A/dm^2)について実験し比較検討した。

3・3・1 高電流密度の場合

図3は、原液を 198 N の塩化マグネシウム溶液、電

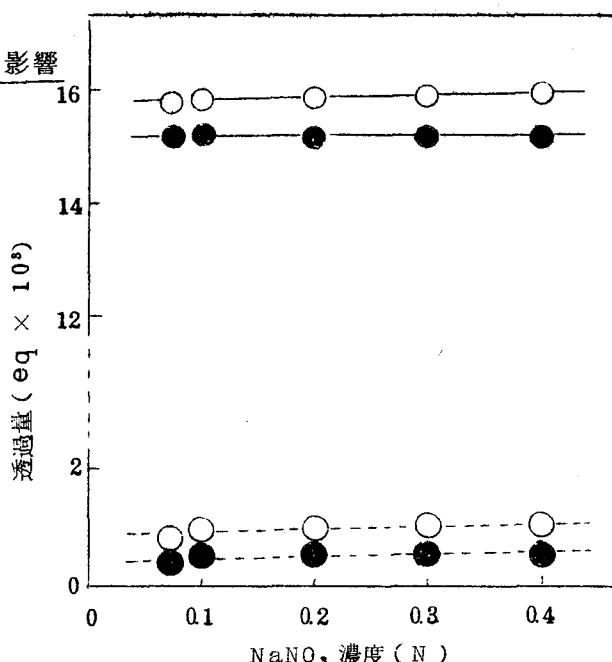


図3 濃縮室液濃度と透過量との関係—高電流密度の場合

○: Cl⁻, ●: Mg²⁺

実線: 全透過量, 破線: 非電解透析量

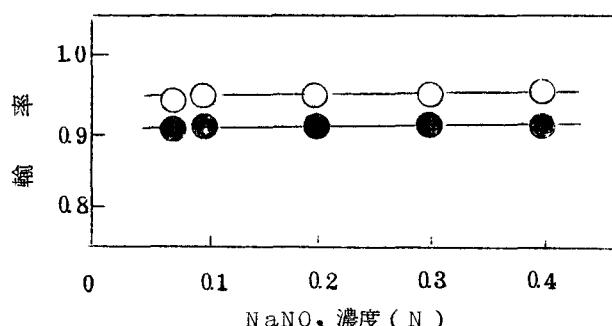


図4 濃縮室液濃度と輸率との関係—高電流密度の場合

○: Cl⁻, ●: Mg²⁺

流密度を 30 A/dm^2 、通電時間を15分とし、濃縮室の硝酸ナトリウム濃度を 0.075 N から 0.4 N まで変えて実験を行なつた場合の、電解時と非電解時の塩素イオンとマグネシウムイオンのそれぞれの透過量を測定した結果である。図3から電解時も非電解時もともにその透過量は、塩素イオンの方がマグネシウムイオンよりもわずかながら多いが、電解時の透過量に比べて非電解時の透過量は両イオンともに非常に少ないことがわかる。

この結果から求めた輸率を図4に示すが、塩素イオンもマグネシウムイオンも濃縮室液のこのような濃度範囲では影響がみられず、いずれも0.9以上で一定の輸率を表わしている。この値は、さきに原液濃度が約 $0.25\sim 2\text{ N}$ の範囲で変つたときの輸率とよく一致している。

3・3・2 低電流密度の場合

つぎに同じ原液で、電流密度を 0.25 A/dm^2 、通電時間を60分とし、濃縮室液濃度を同様に変化させて実験を行なつた。

図5には、このときの塩素イオンとマグネシウムイオンの電解時および非電解時の透過量を示すが、この図から明らかなように、低電流密度においては、両イオンともに電解時透過量との差は比較的小小さく、濃縮室液濃度が増すと、

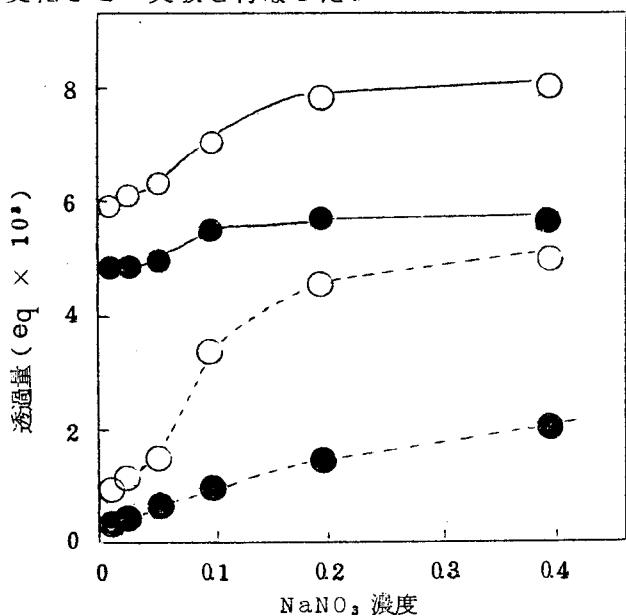


図5 濃縮室液濃度と透過量との関係—低電流密度の場合

○: Cl^- , ●: Mg^{2+}

実線:全透過量, 破線:非電解透析量

各透過量は増大する傾向が認められた。また両イオンの非電解透過量を比較してみると、塩素イオンのほうが相当に大きいことがわかる。これは、さきに述べたように、非電解時のイオンの移動が単に拡散により透過するだけではなく、イオン交換により相当に透過していることを示し、ここでは、マグネシウムイオンより塩素イオンのはうが交換しやすいことを示している。

図6に、透過したイオンの全量から求めた両イオンの輸率および非電解時の透過量を差し引いて求めた両イオンの輸率を示す。この場合、全透過量から求めた塩素イオンの輸率は1よりも相当に大きい値をとり、明らかに不合理である。しかし、非電解時の透過量を差し引いて補正した輸率は意外に低い値を示し、イオン交換膜の選択透過性はほとんど失なわれたと考えら

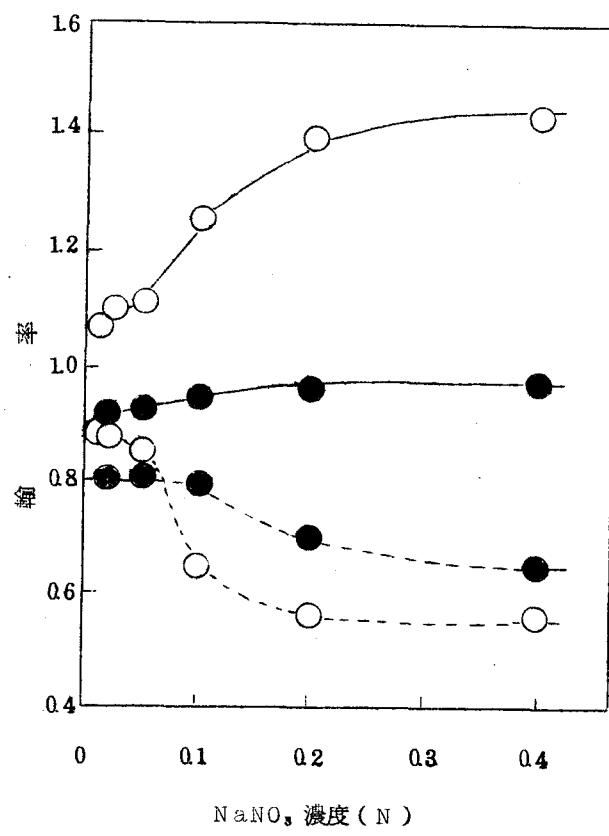


図6 濃縮室液濃度と輸率との関係—低電流密度の場合

○: Cl^- , ●: Mg^{2+}

実線: $f = 1$, 破線 $f = 0$

(註) f については次頁参照

れるほど低下している。このように低い輸率を示すことは、直ちに理解し難いことであり、また、濃縮室に入れた硝酸ナトリウム溶液の濃度によつて輸率がこれほど低下することも理解し難い。それ故に、このような低電流密度の場合には、従来行なつてきた輸率の算出法そのまま用いて輸率を求めるることは適当でないことが明らかである。

さて、従来の輸率の算出法は、通電時の非電解透過量は、非通電時のそれと全く等しいと仮定して取り扱つた。しかし、通電時の非電解透過量は、非通電時のそれといくぶん異なつているかも知れない。もし、通電時のほうが少ないならば、このような計算により求めた輸率は真の輸率よりも低い値を示すであろう。

膜自身の輸率は、高電流密度の場合に濃縮室液の濃度の影響をほとんど受けなかつたことから考えて、このような異常な結果が得られたのは、通電時と非通電時の非電解透過量が等しいものと仮定したことに基因するものと考えられる。

そこでこの点を改良して、非通電時の非電解透過量に対する通電時の非電解透過量の割合を f とし、この補正係数を用いて輸率を求ることを試みた。

すなわち、輸率 τ は次式で表わされることになる。

$$\tau = (E_{eq} - f \times D_{eq}) / A \cdot \text{min} \times 60 / F$$

さて、低電流密度における輸率は、濃縮室液の濃度によつていくぶん変化するかも知れないが、ここでは高電流密度の場合と同様に一応濃縮室液濃度によつてそれほど変わらないものと仮定して f の値を推定した。

塩素イオンについては、同イオンに対する補正係数 f_{Cl} を 0.6 とおくと、図 7 に示すように、低電流密度においても濃縮室液濃度に関係なく大体一定の輸率が得られ、この輸率は高電流密度の場合とも一致

した値となる。

マグネシウムイオンについては、同イオンに対する補正係数 f_{Mg} を 0.25 とおくと、図 8 に示すように、同様な結果が得られる。

3.4 電流密度の影響

そこで、この補正法がどの程度の電流密度の範囲に適用できるかを検討するために、ここでは、電流密度を 0.5 A/dm^2 から 30 A/dm^2 までの範囲で変化させて、いずれの場合も、通電量が一定 ($0.3 \text{ A} \cdot \text{hr}$) になるようにして実験を行なつた。

図 9 は、原液を 1.98 N の塩化マグ

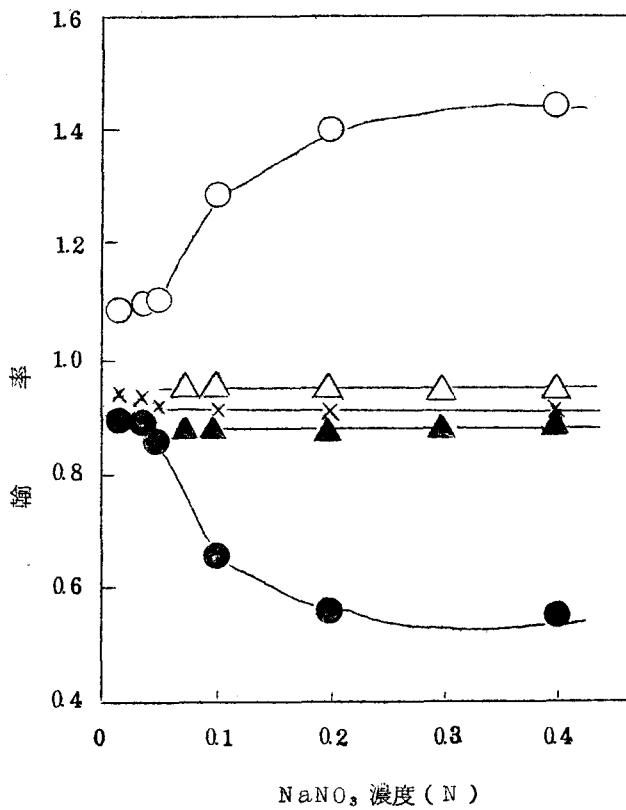


図 7 塩素イオンの輸率と濃縮室液濃度との関係

0.25 A/dm^2	30 A/dm^2
○: $f = 0$	△: $f = 0$
●: $f = 1$	▲: $f = 1$
×: $f = 0.6$	

ネシウム溶液、濃縮室液を 0.1 N の硝酸ナトリウム溶液として、電流密度を変化させた場合であり、図 10 は、同じ原液で、濃縮室液が 0.05 N の硝酸ナトリウム溶液として、電流密度を変化させた場合である。

その結果、いずれの場合にも、補正係数 f としてさきに用いた値、すなわち塩素イオンについては 0.6 をマグネシウムイオンについては 0.25 を用いると、両イオンの輸率はともに電流密度が 0.5 $\sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ の範囲で約 0.9 の一定値をとり、さきに、図 7 および図

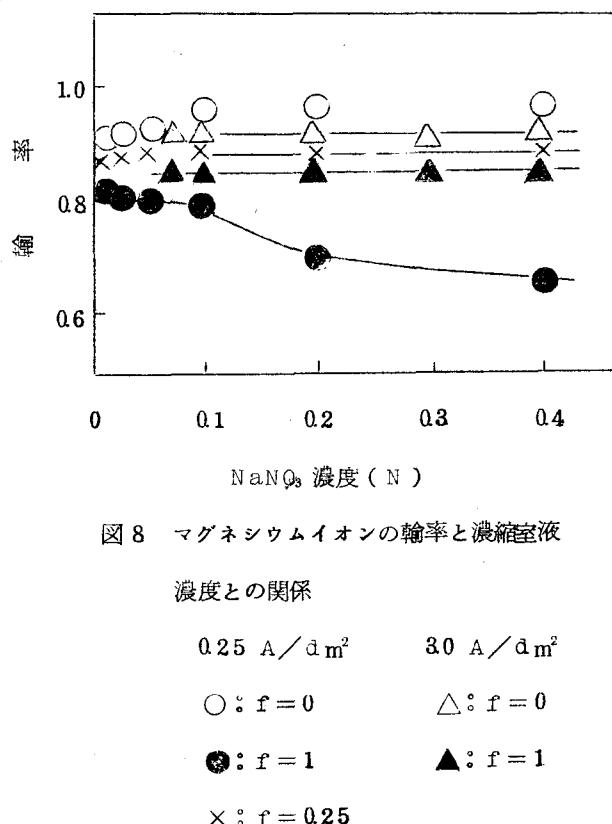


図 8 マグネシウムイオンの輸率と濃縮室液濃度との関係

0.25 A/dm^2 3.0 A/dm^2
 ○: $f = 0$ △: $f = 0$
 ●: $f = 1$ ▲: $f = 1$
 ×: $f = 0.25$

8の結果とも大体一致する値が得られた。

したがつて、この方法は、膜の動的輸率をかなり正確に求める簡便な近似測定法として一応妥当であると推察される。

3・5 他の中性塩溶液への応用

さらに、本補正法が他の中性塩溶液の電解濃縮の場合にも、そのまま適用できるかどうかを知るために、ここでは数種の中性塩溶液についての実験を行ない、さきに得た結果から、非電解透過量の補正係数 f については一応陰イオンについては 0.6 を、また陽イオン

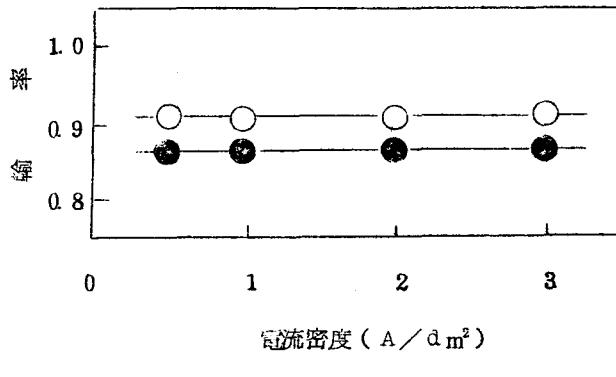


図 9 電流密度の影響—濃縮室液濃度が 0.1 N の場合、

○ : Cl⁻, ● : Mg²⁺

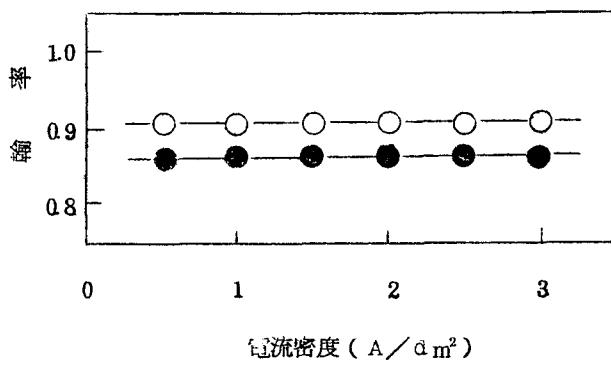


図 10 電流密度の影響—濃縮室液濃度が 0.05 N の場合

○ : Cl⁻, ● : Mg²⁺

については 0.25 を
それぞれ用いて各
イオンの動的輸率
の測定を試みた。
実験条件は、いず
れの場合も、原液
を約 0.5 N の各中
性塩溶液、濃縮室
液を 0.1 N の硝酸
ナトリウム溶液、
電流密度を 0.5～
3.0 A/dm²、通電
時間を 60～10 分
とし、通電量が一
定 (0.3 A·hr)
になるようにし電
解を行なつた。

それらの結果を
図 11～図 16 に示
す。

すなわち、図 11
は塩化ナトリウム
溶液、図 12 は塩
化カリウム溶液、
図 13 は塩化アン
モニウム溶液、図
14 は塩化カルシ

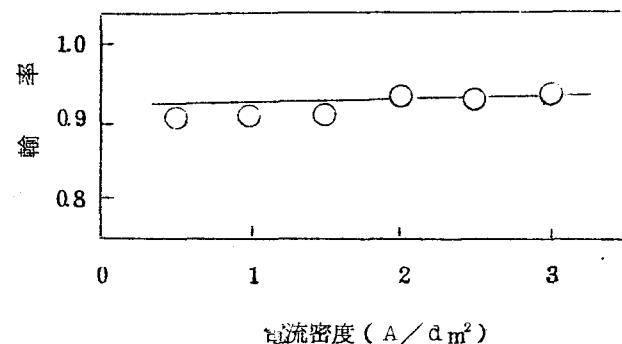


図 11 塩化ナトリウム溶液の場合

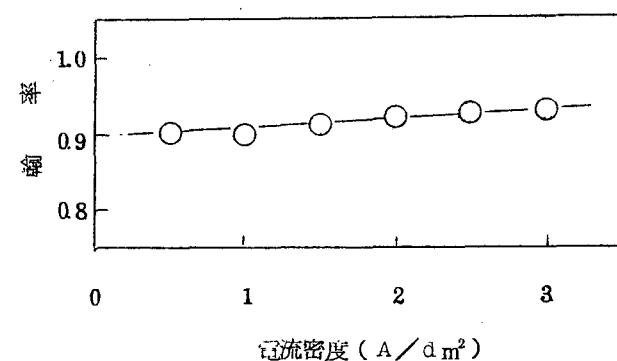


図 12 塩化カリウム溶液の場合

ウム溶液、図 15
は硫酸ナトリウム
溶液、図 16 は硫
酸マグネシウム溶
液の各場合の輸率
をそれぞれ示す。

これらの図から
明らかなように、
低電流密度では真
の電解透過量に比
して非電解透過量
が相当に大きいの
で、このような簡
単な方法で求めた
値は真の輸率とい
くぶん異なること
が推察されるが、
ここで検討した各
種中性塩溶液の場
合に、この補正係
数をそのまま使用
しても、10 ~ 30
 A/dm^2 の電流密度
の範囲内で大体一
定の輸率値が得ら
れている。

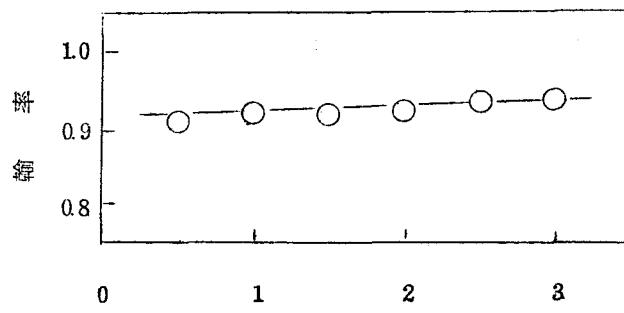


図 13 塩化アンモニウム溶液の場合

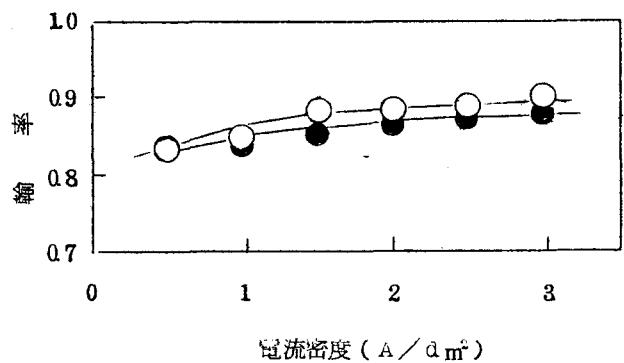


図 14 塩化カルシウム溶液の場合

○: Cl⁻, ●: Ca²⁺

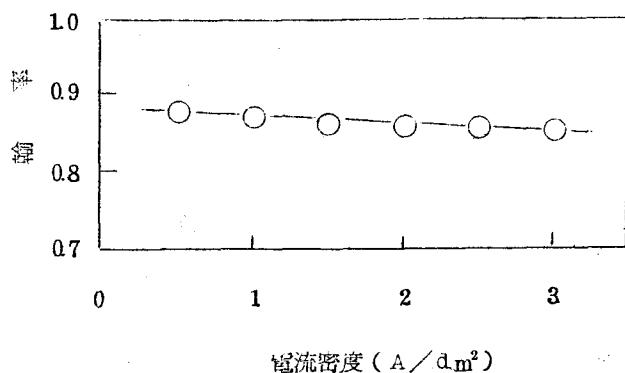


図 15 硫酸ナトリウム溶液の場合

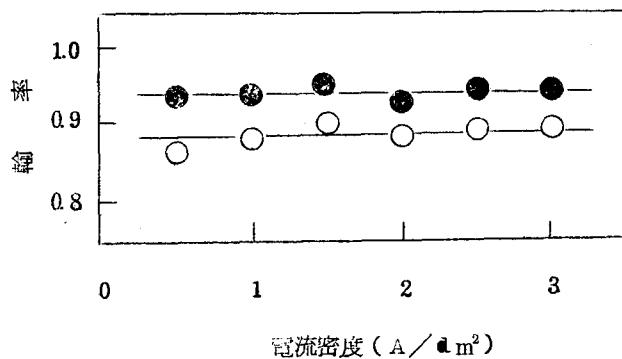


図 16 硫酸マグネシウム溶液の場合

○ : SO₄²⁻, ● : Mg²⁺

3・6 補正係数に対する検討

電解時の非電解透析量が、非電解時のそれよりも減少していることについて考察すると、図5でみられるように、塩化マグネシウム溶液の場合の非電解透析において、塩素イオンの透過量はマグネシウムイオンのそれと相当に異なつており、このことから、これらのイオンが単なる拡散により陰イオン交換膜および陽イオン交換膜を透過しているのではないことがわかる。すなわち、前節までにおいても推察してきたように、イオン交換反応に基づく透過現象（イオン交換透析）がかなり大きいことを意味している。ここでは、塩素イオンは濃縮室に最初に存在する硝酸イオンと陰イオン交換膜を通して交換し、マグネシウムイオンは同じくナトリウムイオンと陽イオン交換膜を通して交換し、それぞれ濃縮室へ透過してくる。この場合にその透過速度は、原液の塩化マグネシウム濃度のみならず、濃縮室の硝酸ナトリウム濃度によつても異なつてくる。

さて、濃縮室内の陰イオン交換膜に接する部分での硝酸イオンの濃度および陽イオン交換膜に接する部分でのナトリウムイオンの濃度を考えると、通電時には、濃縮室の硝酸イオンは陽極方向にまたナトリウムイオンは陰極方向に移動する。したがつて、通電時の膜面濃度は非通電時のそれよりもいくぶん低下するのではないかと考えられる。

このような膜面における交換イオンの濃度低下が起こると、当然イオン交換により透過する塩素イオンおよびマグネシウムイオンの透過速度は低下するであろう。そして、この低下の程度は、電流密度、電解質の種類、原液の濃度およびイオン交換膜の性能等によつて変つてくるであろう。さらにこのようなイオン交換透析のほかに拡散透析も同時に起こるが、その両者の割合は測定条件によつて変わるであろう。したがつて、厳密な意味では、それぞれの条件によつて非電解透過量の補正係数 f の値は相當に大きく変化するのではないかと考えられる。

それ故に、一定の補正係数を用いることは理論的に不可能であるが、電流密度が高くなるに従い、電解透過量に対する非電解透過量の割合は低下するので、真の f の値と違った値を用いて輸率を計算しても、そのために起こる誤差は少ない。

本実験の結果から明らかなように、一般の中性塩溶液の電解にあたって、ある電流密度の範囲内では、一定の f 値を用いて輸率を求めることが近似的に可能である。したがつて、このようにして算出した輸率は厳密には正確な輸率を求ることはできないかも知れないが、同符号イオン間の選択透過性を比較する場合には十分利用できる方法であると考えられる。

第2章 イオン交換膜の選択濃縮性

第1節 硫酸ナトリウム溶液の電解濃縮における硫酸添加の影響

1 緒 言

前章では、陽イオンについては陽イオン交換膜を、陰イオンについては陰イオン交換膜を、それぞれ透過する難易を調べ、いわゆる、同符号イオン間の選択透過性について論じた。これは、透過イオンが測定室から損失しないような条件下で行なつたものであり、実際に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に組み合わせて、長時間の電解濃縮を行ない、濃縮室液の濃度が定常状態（平衡）に達した場合は必ずしも同一に論ずることはできないと考えられる。すなわち、透過しやすいイオンが必ずしも濃縮されやすいとは限らない。そこに、選択透過性とは別に選択濃縮性の必要性が生まれてくる。このことはことに透過性の良好な水素イオンや水酸イオンを含む系においては興味が持たれる。

硫酸ナトリウムを含む中性塩溶液の電解濃縮に関する報告は、木佐木ら⁵¹⁾のものをはじめとしてかなり多くみられるが、いずれも陰イオン交換膜の選択透過性を調べたものにすぎず、加えて水素イオンが共存する場合の研究はみあたらない。

本節では、硫酸ナトリウム溶液の電解濃縮における硫酸添加の影響を調べて、中性と酸性における濃縮の電流効率を比較し、塩と酸どちらが濃縮されやすいかをみたものである。

2 実験

この実験に用

いた装置は、図1に示すように、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に組み合わせた9室からなる小型の電解槽である。

その両端は、電極室で、電極には炭素板を用い、電極液として硫酸ナトリウム溶液を用いた。

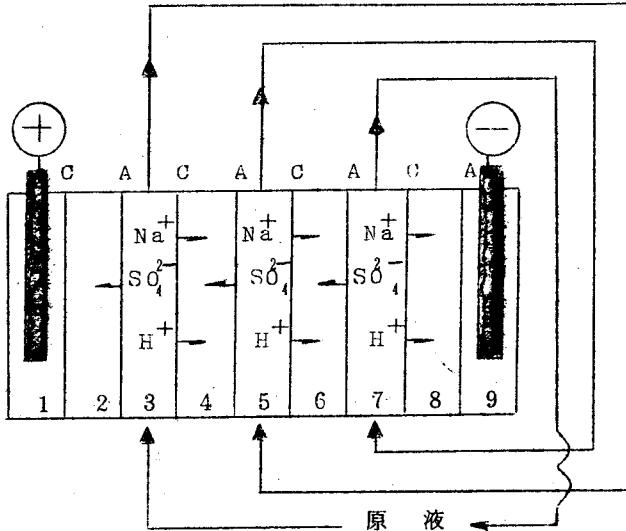


図1 電解槽

第3、第5および第7の各室は原液室で、図に示したような径路で、1室あたり毎分450～500 ml (平均流速約1.8cm/sec)の速さでその20 lを循環させた。

第2、第4、第6および第8の各室は濃縮室で、そこにはあらかじめ原液に關係のないイオンを含む電解質溶液として、0.1 Nの塩化ナトリウム溶液を各室に90 mlずつ満たしておく。

電解後、測定に供する濃縮室液は、電極室液の影響のない第4室と第6室のものを全量とり出し、透過イオンの濃度と濃縮液量とから、濃縮量を求め、電流効率を算出した。

また、ここで使用したイオン交換膜は、すべて第1章第2節で述べたものと同様である。そして、各室間の膜間隔は1.5 cmであり、有効膜面積は60 cm² (=15×4 cm²)である。

ここでは、電流密度を $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、通電時間を 5 時間、温度を 20°C にそれぞれ定めて電解を行なつた。

測定イオンの定量法は、水素イオンは中和法、硫酸イオンはキレート滴定法によつた。また、ナトリウムイオンは計算により求めた。

3 結果および考察

3.1 硫酸ナトリウム単独溶液の電解濃縮

まず、硫酸ナトリウム単独溶液の電解濃縮について検討するため、原液の硫酸ナトリウムの濃度が約 0.5 N の範囲で種々変化させて実験を行なつた。その結果を表 1 に示す。

表 1 硫酸ナトリウム単独溶液の場合

原液濃度 (N)	SO_4^{2-}	0.013	0.021	0.028	0.047	0.092	0.273	0.463
	Na^+	0.010	0.017	0.027	0.043	0.082	0.263	0.448
	H^+	0.003	0.004	0.001	0.004	0.010	0.010	0.015
濃縮量 ($\text{eq} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	SO_4^{2-}	2.08	2.45	3.11	4.15	3.98	4.82	4.64
	Na^+	1.30	1.52	2.44	3.19	3.18	4.47	4.39
	H^+	0.78	0.93	0.67	0.96	0.80	0.35	0.25
浸透液量 ($\text{L} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)		0.57	0.47	0.67	0.87	0.80	0.93	0.93

表 1 から、原液濃度が 0.05 N 以下の場合には、硫酸イオンの濃縮量は減少し相当量の酸の生成が認められる。

図 2 は、原液濃度と各イオンの電流効率との関係を示したものであるが、原液濃度が 0.2 N 以上では、硫酸イオンに対する電流効率は約 80 % で一定値を示す。しかし、原液濃度がうすくなるにしたがつて硫酸イオンの電流効率は低下してくる。これに反して、水素イオンの電流効率は上昇

してくることからみて、原液濃度がうすくなると、おそらくは膜が限界電流密度に到達して加水分解を起こしたのではないかと推察される。このような中性攪乱現象は、イオン交換膜の加水分解により起こるものであるが、ここでは濃縮室に酸の生成が認められるところからみて、陽イオン交換膜のほうがさきに限界電流密度に達したものと考えられる。この加水分解は、原液の流速にも関係するが、本実験においては、 1.5 A/dm^2 の電流密度では、原液濃度が約 0.1 N 以下になると明らかに加水分解が認められる。

図 3 は、原液濃度による浸透液量の変化を示したものであるが、原液濃度が低下し、0.1 N 以下となると、浸透液量が低下する傾向がみられる。これと類似の傾向は硫酸の濃縮の場合にもみられるが、低

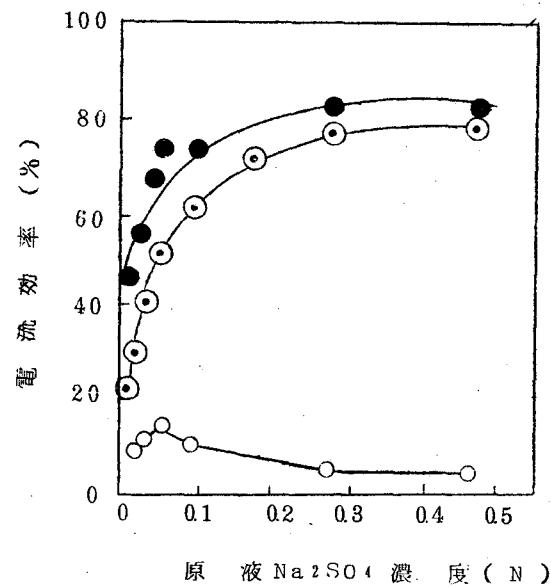


図 2 Na_2SO_4 単独の場合の電流効率

◎ : Na^+ , ○ : H^+ , ● : SO_4^{2-}

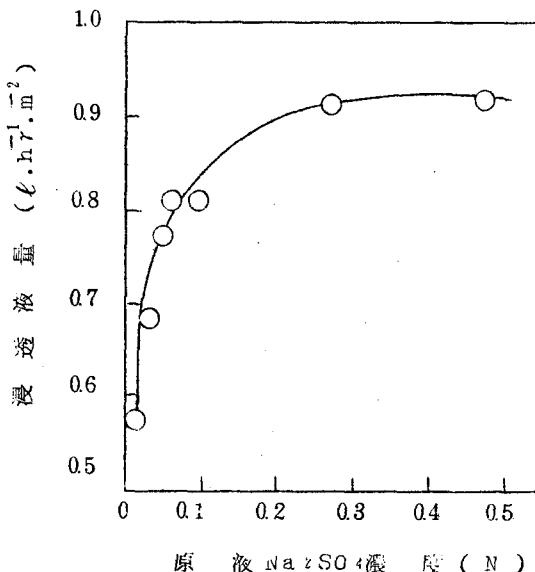


図 3 Na_2SO_4 単独の場合の浸透液量

濃度における浸透液量の低下は、硫酸イオンやナトリウムイオンに付随して移動する水すなわち水和水の量が関係するのではないかと推察される。そこで、硫酸イオンの濃縮量と浸透液量との関係をみると、図4に示すように、浸透液量と濃縮量との間には、直線的な関係が認められ、この両者は密接な関係を有することが明らかである。そして、濃縮量の低下による浸透液量の低

下が、硫酸イオンとナトリウムイオンの水和水に起因するものと仮定するとこの直線の勾配から、硫酸ナトリウムの水和水を近似的に算出することができる。このようにして求めた値は、約14モルであつたが、この値は、Rutgersら^{5,2)}の報告値(12モル)と比べて大体

近似しているので、原液濃度が低下したときに起こる浸透液量の低下は、主として水和した濃縮イオン量の低下に起因することが明らかである。

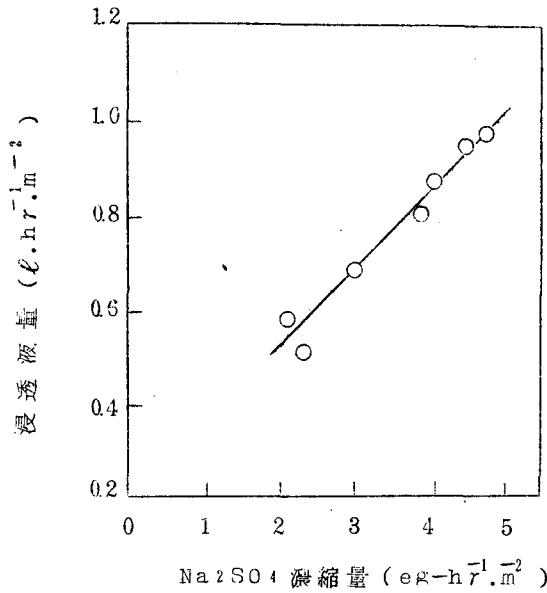


図4 浸透液量と濃縮量の関係

3.2 硫酸ナトリウムと硫酸の混合溶液の電解濃縮

つぎに硫酸ナトリウムと硫酸の混合浴液について同様の実験を行なつた。すなわち、約0.2Nの硫酸ナトリウム浴液に硫酸を約0.03Nから約0.25Nまでの範囲で種々添加した混合浴液を原液として、同一の条件で電解濃縮を行なつた。その結果を表2に示す。

表2 硫酸ナトリウムと硫酸の混合溶液の場合

原液濃度 (N)	SO_4^{2-}	0.220	0.234	0.251	0.277	0.361	0.467
	Na^+	0.220	0.204	0.193	0.181	0.189	0.212
	H^+	0	0.033	0.058	0.096	0.172	0.255
濃縮量 (eq. $\cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	SO_4^{2-}	3.83	4.11	4.11	3.56	3.44	3.42
	Na^+	3.77	3.45	3.06	2.24	1.77	1.38
	H^+	0.6	0.66	1.05	1.32	1.67	2.04
浸透液量 ($\ell \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$)		0.87	0.83	0.73	0.60	0.47	0.40

表2から、各イオンの濃縮量は、原液中の遊離酸濃度が増加するに従つて水素イオンの濃縮量は増大し、一方、ナトリウムイオンの濃縮量は減少することは当然であるが硫酸イオンの濃縮量はわずかに減少する傾向がみられる。

図5には各イオンの電流効率を示すが、原液中の遊離酸濃度が高くなると、ナトリウムイオンの電流効率は漸次減少して、水素イオンのそれは次第に増加する。一方、硫酸イオンの電流効率はやや減少する傾向がみられるが、この程度の硫酸添加では、それほど大きな変化はないようである。

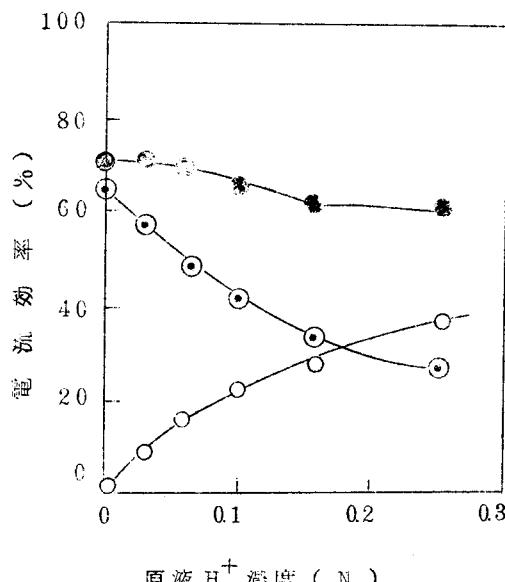


図5 混合系における電流効率

◎ : Na^+ , ○ : H^+ , ● : SO_4^{2-}

図6は、この場合の浸透液量の変化を示すが、原液の遊離酸濃度が増加するに伴つて相当に減少する。これは、硫酸単独溶液の場合と比較して相当多い。この両者の差は、主として水素イオンヒナトリウムイオンの水和水の差に基づくものと考えられる。すなわち、原液の遊離酸濃度が増すと、硫酸イオンの濃縮量はあまり変わらないが、ナトリウムイオンの濃縮量が減少して、水素イオンの濃縮量が増大するから、その結果、浸透液量が減少したものと考えられる。

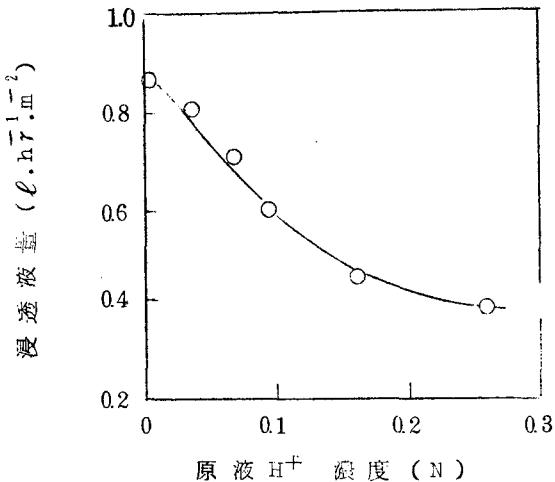


図6 混合系における浸透液量

3.3 水素イオンとナトリウムイオンの選択濃縮性

さて、このような硫酸ナトリウムと硫酸の混合溶液を電解した場合に水素イオンとナトリウムイオンがどのような割合で濃縮されるかを見るために、次式を用いて、水素イオンに対するナトリウムイオンの選択濃縮係数 ($P_{H^+}^{Na}$) を算出した。

$$P_{H^+}^{Na} = (\eta_{Na} / \eta_{H^+}) / (C_{Na} / C_{H^+})$$

ただし、 η_{Na} 、 η_{H^+} はナトリウムイオンおよび水素イオンの電流効率、 C_{Na} 、 C_{H^+} は原液中のナトリウムイオンおよび水素イオンの濃度を表わす。

その結果を図7に示す。

もちろん、ここでは平衡濃度に十分に到達するまで実験を続けた結果ではないので、この値は正確な選択濃縮係数ではないかも知れないが、一応、

両者の選択濃縮性の傾向を知るには十分であると

考えられる。図7から明らかなように、 $P_{H^+}^{Na}$ は、原液中の遊離酸濃度にはあまり影響されず、その値は約0.9で、水素イオンのほうがナトリウムイオンよりもいくぶん濃縮されやすい程度であり、両イオン間にはそれほど大きな差のないことがわかる。

ところで、さきに塩化ナトリウムと塩酸の混合溶液の電解について実験し、同じ陽イオン交換膜に対する水素イオンとナトリウムイオンの選択透過係数($T_{H^+}^{Na}$)の値は、0.15～0.20であり、ナトリウムイオンに比べて水素イオンのほうが約5倍も通りやすい結果を得たが、選択濃縮係数と選択透過係数との間にこのような著しい差があることは注目すべき点である。すなわち、水素イオンとナトリウムイオンの陽イオン交換膜に対する透過性に大きな差が認められるのに、両イオン間の濃縮性にそれほど大差がないことは、陽イオン交換膜を透過して濃縮してきた両イオンのうちナトリウムイオンは陰イオン交換膜をあまり透過しないが、水素イオンは他の陽イオンに比べて陰イオン交換膜を透過しやすいために、一度濃縮された水素イオンの相当量が、原液側へ逃散するためであろうと推察されるが原液中の遊離酸濃度が増すと、硫酸イオンの電流効率が低下することからみても、陰イオン交換膜からの水素イオンの逃散は裏付けられる。

したがつて、このような酸性溶液の電解濃縮においては、一般に電流効率

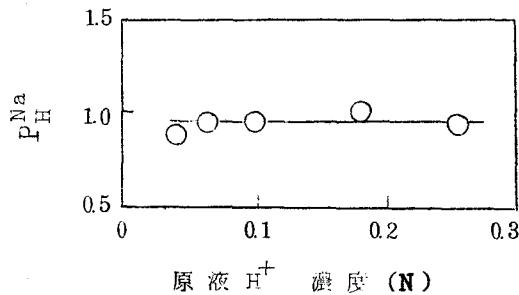


図7 選択濃縮係数

は低く、水素イオンに対する選択透過係数でもつて選択濃縮性を判断することが困難であることを明らかにした。

第2節 硫酸溶液の電解濃縮

1. 緒 言

イオン交換膜を用いて、電解透析法により塩類の希薄溶液を濃縮することは、海水の濃縮等でみられるように、中性塩溶液についてはよく研究されその報告も多いが、酸性またはアルカリ性溶液の電解濃縮についてはあまり研究されていない。

この酸およびアルカリの濃縮は、酸性またはアルカリ性の塩類の濃縮に関連して興味深い問題であると同時に、工業廃液として多量に放出されている廃酸または廃アルカリの濃縮は工業的にも重要な意味を持つものと考えられる。一方、陰陽複合膜を利用して塩類を加水分解し、直接的に酸やアルカリを製造することも試みられており^{53)～56)}、この場合、陽イオン交換膜や陰イオン交換膜の性能が、どの程度のF^Hまで低下せずに利用できるかということは、実際上重要な問題であろう。この点にも関連して、酸またはアルカリの濃縮は興味深い。

さきに、安積ら⁵⁷⁾は、硫酸クロムの硫酸酸性溶液の電解について研究し、この場合に述べられるものは主として硫酸であると報告している。

ここでは、著者は、硫酸単独溶液について電解を行ない、濃縮に及ぼす通電時間、電流密度、原液の硫酸濃度および温度等の影響について予備的な実験を行なつた。

2. 実 験

この実験に用いた装置、膜および方法はすべて前節で記述したものと

全く同じである。

3 結果および考察

3.1 通電時間の影響

はじめに、通電時間の影響を調べるために、原液の硫酸濃度を約 0.3 N とし、電流密度を 1.5 Ndm^2 、温度 20°C にして、電解時間を 1 時間から 5 時間まで変えて実験を行なつた。その結果を表 1 に示す。なお、表中の数値は 1 m^2 の 1 対の膜に対する値に換算したものである。

表 1 通電時間の影響

通電時間 (hr)	濃縮量 (eq / m^2)		浸透液量 (ℓ / m^2)
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	
1	3.37	3.12	0.50
2	5.76	5.30	0.66
3	8.07	7.62	1.17
4	9.92	9.46	1.49
5	11.55	10.75	1.50

表 1 から明らかなように、水素イオンも硫酸イオンとともにそれらの濃縮量は、時間の経過に従つて増大する。そこで、これらの濃縮量から単位時間当たりの濃縮量を求め、それと電解時間との関係を図 2 に示す。図 1 から、時間の経過に伴つて、単位時間当たりの濃縮量は次第に減少することがわかる。この濃縮量を電流効率で表わすと相当に低い値を示し、平衡時の電流効率は 20 % 以下と推定される。

このように、通電時間が長くなると電流効率が低下するのは、最初に濃縮室には中性の塩化ナトリウム溶液が存在するが、電解が進行して硫酸が濃縮されると、濃縮室の水素イオン濃度は漸次増加する。そして、水素イオンは他の陽イオンに比べて陰イオン交換膜を通りやすいいために、濃縮室の水素

イオン濃度
が増すと、
陰イオン交
換膜の硫酸
イオンに対
する輸率が
低下し、一
度濃縮され
た水素イオ
ンの一部は

陰イオン交
換膜から原

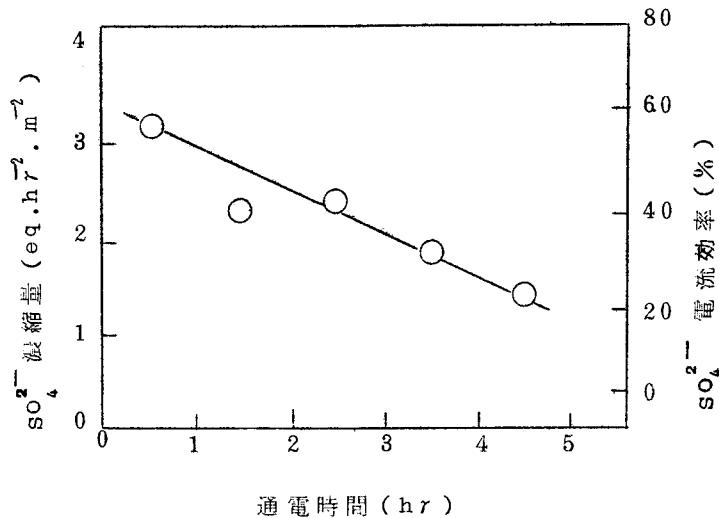


図 1 濃縮室および電流効率と通電時間との関係

液側へ電気泳動に逃散するために、電流効率が低下するのであろうと考えられる。また、浸透液量の測定も行なつたが、この浸透液量は、わずかの実験条件の差によつて変化し、本実験のような方法では、測定誤差もかなり含まれ正確な値は求め難いから、ここに示した数値は、大体の傾向を知る程度にとどめるものと考えられる。

さて、単位時間当りの浸透液量は、時間の経過に従つて次第に減少する傾向が認められたが、このことは、電流効率の低下に伴い水和水の移動も減少するためと推察される。

上の結果から、さらに長時間電解濃縮を続けると、電流効率はさらに低下するであろうが、ここでは、便宜上、通電時間を 5 時間として以後の

実験を行なつた。したがつて、本節の結果は、実際に連続運転を行なう場合の結果と多少異なるかも知れないが、中性塩類の濃縮の場合に比較して、その傾向を知るには十分であろう。なお水素イオンの濃縮量と硫酸イオンの濃縮量は、いずれの場合でも同一値をとつたので、図には、硫酸イオンについての値のみを示した。

3.2 電流密度の影響

つぎに、電流密度の影響について調べるために、原液を約 0.3 N の硫酸溶液、通電時間を 5 時間、温度を 20° C にそれぞれ定めて、電流密度を 0.5 A / dm² から 30 A / dm² までの範囲内で変化させて電解を行なつたその結果を表 2 に示す。

表 2 電流密度の影響

電流密度 (A / dm ²)	濃縮量 (eq / m ²)		浸透液量 (l / m ²)
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	
0.5	3.90	3.65	1.15
1.0	7.00	7.10	1.65
1.5	9.90	9.70	2.25
2.0	12.95	12.65	3.00
2.5	15.65	15.25	3.50
3.0	18.00	18.00	3.85

表 2 から明らかなように、水素イオンも硫酸イオンとともにそれらの見かけの濃縮量は、電流密度の増加に従つて増大し、また、浸透液量も同様に増大する。しかしながら、濃縮量から求めた電気効率は、図 2 に示すように、電流密度の増加に伴つていくぶん低下していることがわかる。

この電流効率の低下の理由としては、つぎのようなことが考えられる。まず、その一つの原因是、さきの通電時間の場合と同様に、通電量が増すと、濃縮室の水素イオン濃度の増加の程度が上がり、水素イオンの陰イオン交換膜からの逃散量も増大し、硫酸イオンの濃縮量が減少することである。

もう一つの原因是、拡散透析かイオン交換透析により、水素イオンや硫酸イオンは非電解的に移動するから、ここで測定した値は、このような非電解的な量をも含めた値でありしたがつて、真の電流効率よりもいくぶん大きな値を示すわけであるが電流密度の低い程この非電解的な透過による寄与は大きく、その結果、低電流密度での見かけの電流効率の増大が起こることである。

つぎに単位電気量当りの浸透液量と電流密度との関係を図3に示すが、浸透液量も電流効率と同様に電流密度の増加に従い、いくぶん低下する傾向が認められ、浸透液量は電流効率と密接な関係を持つていることが伺われる。

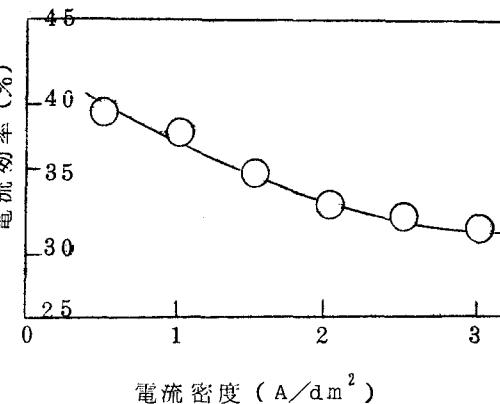


図2 電流効率と電流密度の関係

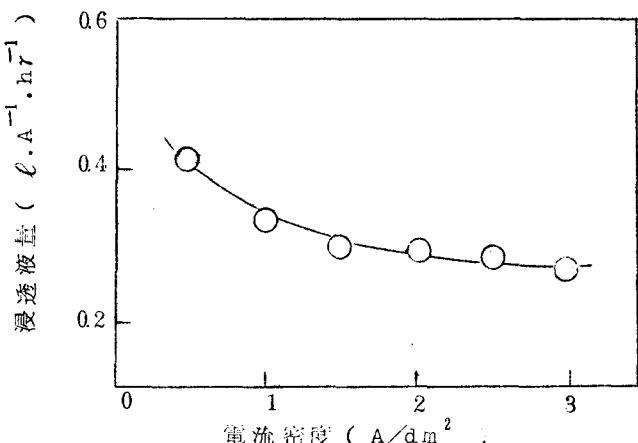


図3 浸透液量と電流密度の関係

3.3 原液濃度の影響

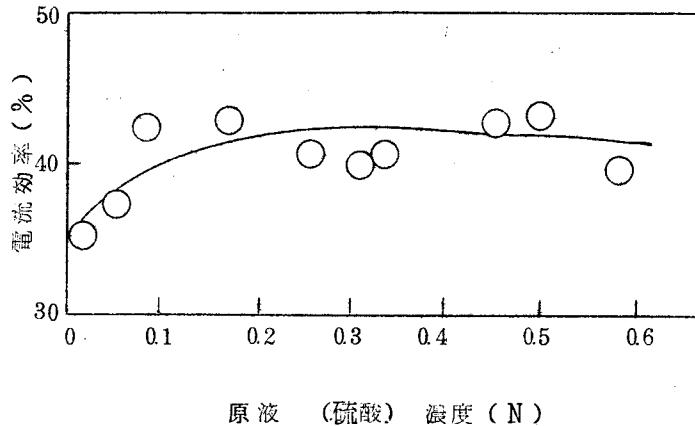
つづいて、原液の硫酸濃度の影響を調べるために、電流密度を $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、通電時間を 5 時間、温度を 20°C に定めて、原液の硫酸濃度を約 0.2 N から約 0.6 N まで変化させて実験を行なつた。その結果を表 3 に示す。

表 3 原液（硫酸）濃度の影響

原液濃度 (N)			濃縮量 (cg/m^2)		浸透液量 (ℓ/m^2)
P^{H}	H^+	SO_4^{2-}	H^+	SO_4^{2-}	
2.40	0.019	0.019	9.35	970	1.85
2.02	0.062	0.064	10.50	10.30	1.85
1.97	0.084	0.087	11.85	11.95	2.00
1.85	0.171	0.167	12.50	12.15	1.65
1.70	0.272	0.269	12.25	11.50	1.65
1.68	0.318	0.315	11.30	11.05	1.65
1.65	0.347	0.341	11.50	11.40	1.65
1.60	0.459	0.461	12.10	12.10	1.65
1.55	0.498	0.507	12.70	12.25	1.50
1.48	0.584	0.590	11.70	11.00	1.35

表 3 から、原液の硫酸濃度が高くなるに従つて、浸透液量はやや減少するようである。これは、原液の硫酸濃度が上がると、原液と濃縮液との濃度差が小さくなる結果、拡散水量が減少するためであろうと考えられる。しかし、そのときの硫酸の濃縮量は、原液濃度の非常にうすい場合 (0.02 N) を除いてほぼ一定である。

したがつ
て、図4に
示すように
電流効率は
原液の硫酸
濃度が0.1N
以上であれ
ばほぼ一定
値を示す。



3.4 温度の影響

イオン交換膜

換膜を用いて、海水の電解濃縮を行なつた場合に得られるかん水の濃度は、原液の温度によつて相当に変化することが知られている。

そこで、そこで硫酸濃縮の場合についても温度の影響を検討してみる必要がある。ここでは、原液は、約0.3Nの硫酸溶液で、電流密度を1.5A/dm²、通電時間を5時間とし、原液の温度が15°Cから35°Cまでの範囲について実験を行なつた。その結果を表4に示す。

表4から、浸透液量は原液の温度が上昇するに従つて増加する傾向が見られる。これは、水の拡散速度の増大によるものも考えられる。これと同様の傾向は、海水濃縮の場合にも認められている。¹⁰²⁾

表4 温度の影響

温 度 (°C)	濃 縮 量 (eq/m ²)		浸 透 液 量 (ℓ/m ²)
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	
15			
20			
25			
30			
35			

15	10.92	10.85	1.60
20	11.55	10.85	1.50
25	12.00	11.30	2.00
30	12.25	11.34	2.85
35	12.34	11.27	2.25

また、水素イオンおよび硫酸イオンの濃縮量は、温度の上昇によりいくぶん増大し、図5に示すように、電流効率の増加が認められる。これと類似した傾向は、厚木ら

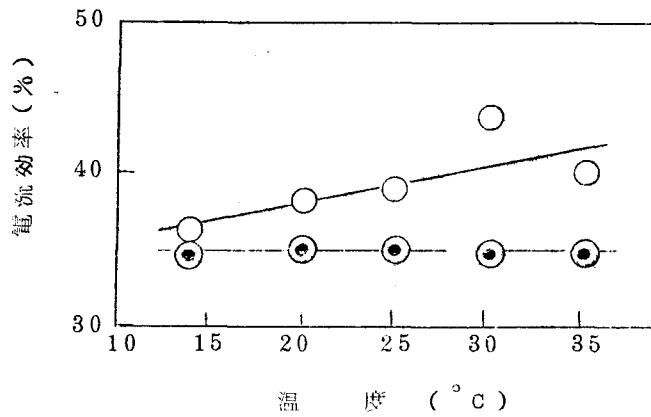


図5 温度と電流効率の関係

○：見かけの値，●：正味の値(補正値)

れる。しかし、

温度の上昇による電流効率の増加は、イオン交換膜の輸率が増大するためであるとは考えられない。そこで、各温度における通電しない時の各イオの透過量すなわち非電解透過量を測定し、この値を補正して真に電気的に濃縮されたイオンの量を求め、その値から電流効率を算出した。その結果は図6でめられるように、正味の電流効率は、温度に無関係に一定値を示すことが明らかである。したがつて、本実験のように、はじめに濃縮室に原液と異なる塩類溶液を入れておいた場合には、温度が上昇すると拡散や

イオン交換による透過量が増大するために、真の電流効率は変化しないが、見かけの電流効率が増加したのであると考えられる。

第3節 塩酸と塩化マグネシウムの混合浴液の電解濃縮における選択濃縮性

1 緒 言

さきに、硫酸と硫酸ナトリウムの混合浴液の電解濃縮を行ない、水素イオンとナトリウムイオンの選択濃縮係数の測定を試みたが、この値と陽イオン交換膜に対する選択透過係数との間には相当に大きな差のあることを見い出した。すなわち、水素イオンはナトリウムイオンに比べて陽イオン交換膜を非常に通りやすいが、実際に濃縮される水素イオンの量とあまり大きな差を示さなかつた。これは、一度濃縮された水素イオンが陰イオン交換膜から大量に逃散する結果であろうと推察される。したがつて、選択濃縮性とイオン交換膜の選択透過性とは、このような場合には、同一に論ずることはできない。

陽イオン交換膜に対するマグネシウムイオンの透過性を調べた報告はいずれも中性塩素の浴液であり、しかも、選択濃縮性を論じたものは見当らない。ここでは、選択濃縮性と選択透過性との関係を調べる目的で塩素と塩化マグネシウムの混合浴液の電解濃縮を行ない、水素イオンとマグネシウムイオンの選択濃縮係数を測定し、その値と陽イオン交換膜に対する選択透過係数と比較検討した。

2 実 験

この実験に用いた装置およびイオン交換膜は、第1節の図1に示したものと全く同様である。

原液は、塩酸と塩化マグネシウムの種々の濃度の混合浴液を1室当たり

当り約 500 ml/min (平均流速約 18cm/sec) の速さでその 20 l を循環させた。選択濃縮性を調べる場合には、はじめに濃縮室に適当な濃度の塩酸と塩化マグネシウムの混合溶液を満たしておき、電解を行ない、ときどき濃縮室液を取り出し、水素イオンとマグネシウムイオンの濃度に変化が認められなくなれば、そのときに平衡濃度に達したものとし、このときの濃縮室液濃度を濃縮濃度として表わした。また、そのときの濃縮室液の増加量を測定し、浸透液量として表わした。そして、濃縮濃度と浸透液量とから各イオンの濃縮量を算出し、この値から電解効率を求めた。また水素イオンに対するマグネシウムイオンの選択濃縮係数 P_H^{Mg} は次式から算出した。

$$\begin{aligned} P_H^{Mg} &= (\bar{C}_{Mg}/\bar{C}_H) / (c_{Mg}/c_H) \\ &= (\eta_{Mg}/\eta_H) / (c_{Mg}/c_H) \end{aligned}$$

ただし、 \bar{C}_{Mg} 、 \bar{C}_H はマグネシウムイオンおよび水素イオンの濃縮濃度、 η_{Mg} 、 η_H はマグネシウムイオンおよび水素イオンの電解効率、 c_{Mg} 、 c_H はマグネシウムイオンおよび水素イオンの原液濃度を表わす。
選択透過性を調べる場合には、第 1 章で述べたものと同様に濃縮室にあらかじめ 0.1 N の硝酸ナトリウム溶液を満たし、15 分間通電後、濃縮室液の全量を取り出し、原液室から透過して、この透過量から陽イオン交換膜に対する両イオンの選択透過係数 T_H^{Mg} を算出した。

$$\begin{aligned} T_H^{Mg} &= (M_{Mg}/M_H) / (c_{Mg}/c_H) \\ &= (\tau_{Mg}/\tau_H) / (c_{Mg}/c_H) \end{aligned}$$

ただし、 M_{Mg} 、 M_H はマグネシウムイオンおよび水素イオンの透過量、 τ_{Mg} 、 τ_H はマグネシウムイオンおよび水素イオンの陽イオン交換膜に対する輸率を表わす。なお、ここで示した選択透過係数は、非電解

的な透過量を含んだ全透過量から求めた値である。

測定イオンの測定法は、マグネシウムイオンはキレート滴定法、水素イオンは中和法、塩素イオンはモール法によつた。

原液の温度は、30°Cである。

3 結 果

3.1 平衡濃度の測定法

平衡時の濃度を測定した一例を、原液が0.59Nの塩酸と0.096Nの塩化マグネシウムの混合溶液の場合について述べる。

すなわち、表1は、最初に濃縮室に水素イオンとマグネシウムイオンのそれぞれの濃度が、0.886Nおよび0.525Nの混合溶液を満たしておき、

15 A/dm²の電流密度で電解濃縮を行なつた場合の通電時間の経過による濃縮

表1 平衡濃度測定結果の一例

通電時間 (hr)	濃縮室液濃度(N)		濃度比 \bar{C}_{Mg}/\bar{C}_H	浸透液量 (ml.h ⁻¹ /cell)
	\bar{C}_{H^+}	$\bar{C}_{Mg^{2+}}$		
0	0.886	0.525	0.593	—
2	0.950	0.549	0.578	—
7	0.991	0.539	0.544	3.2
9	0.976	0.515	0.528	2.9
14	0.976	0.524	0.527	2.3
19	0.980	0.564	0.576	3.2
24	0.980	0.598	0.610	3.5
29	0.980	0.613	0.625	3.4
34	0.961	0.632	0.658	3.3
39	0.968	0.632	0.653	3.1

室液濃度の変化を示したものである。この場合には、34時間後の濃縮室の各イオンの濃度と、さらに5時間経過後の同濃度は実験誤差の範囲内によく一致しているとみなされるから、この濃縮室液濃度を平衡時の濃縮濃度とし、このときのマグネシウムイオンと水素イオンの濃度比0.653から選択濃縮係数 P_H^{Mg} を算出すると、その値は1.76となる。

3.2 原液濃度の影響

まず、原液濃度の影響を調べるために、塩酸と塩化マグネシウムの当量度が1対2の混合溶液で、全塩素イオンについて約0.75Nから約3Nまでの範囲で種々変化させた原液について、 $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で、電解濃縮を行なつた。

図1は、原液の全イオン濃度の変化とそのときの濃縮濃度との関係を示す。図1から明らかのように、原液濃度が増加するに従つて濃縮濃度も増大する傾向が認められる。このことは、F.C.Nachodら^{5,6)}も認めている。

図2に、この場合の水素イオンに対するマグネシウムイオンの選択濃縮係数(P_H^{Mg})および陽イオン交換膜

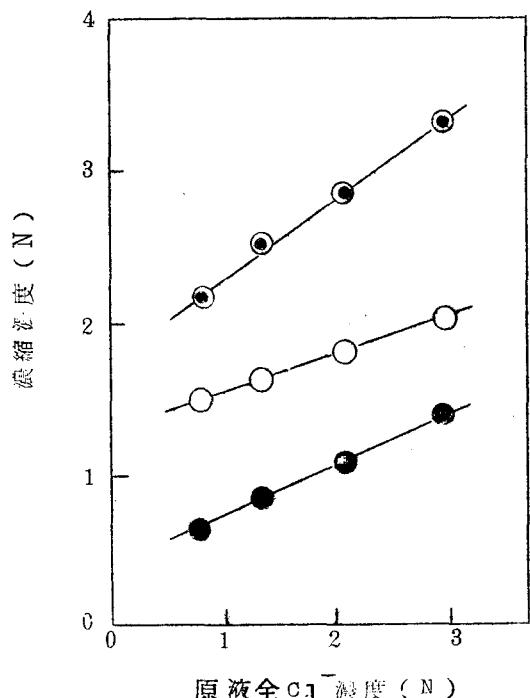


図1 濃縮濃度と原液全Cl⁻濃度

(原液H⁺ : Mg²⁺, 1 : 2)

● : H⁺, ○ : Mg²⁺, ◉ : Cl⁻

に対するマグネシウ

ムイオンの選択濃縮

係数(T_H^{Mg})の値を

示す。図2から、 P

H^{Mg} の値は、約125

～0.75で両イオン

間の濃縮され易さに

はあまり大きな差は

認められないが、原

液濃度が増加すると

P_H^{Mg} の値は減少す

る傾向がみられる。

また、 T_H^{Mg} の値も

原液濃度の増加によ

り減少し、両係数値

の傾向は類似してい

る。しかし、 T_H^{Mg}

は P_H^{Mg} に比べて非常

に小さい値を示し、

陽イオン交換膜はマグネシウムイオンよりも水素イオンを非常に通し易いことは明らかであるが、実際に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを組み合わせて電解濃縮を行なつた場合の両イオンの濃縮され易さはそれほど変わらず、特に、原液濃度が低いときにはむしろマグネシウムイオンのほうが濃縮されやすい結果を示している。

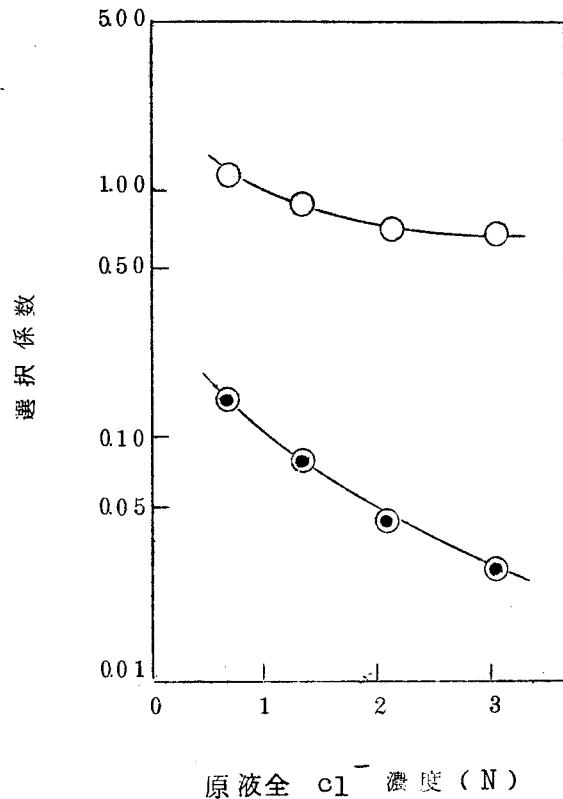


図2 選択係数と原液 Cl^- 濃度
(原液 H^+ : Mg^{2+} , 1 : 2)
○ : P_H^{Mg} , ● : T_H^{Mg}

3.3 原液組成の影響

3.3.1 マグネシウムイオン濃度の影響

原液濃度の変化により選択濃縮性にかなりの影響が認められたので、ここでは、原液のマグネシウムイオン濃度の影響を調べるために、原液の水素イオン濃度は約 0.25 N に定めておき、マグネシウムイオン濃度を 0 から約 1 N までの範囲で種々変化させて、 $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で同様の実験を行なつた。

図 3 は、このときの各イオンの濃縮濃度を示す。図から、原液のマグネシウムイオン濃度增加すると、マグネシウムイオンの濃縮濃度は増大し、水素イオンのそれは減少するが、塩素イオンのそれは増大する傾向がみられる。

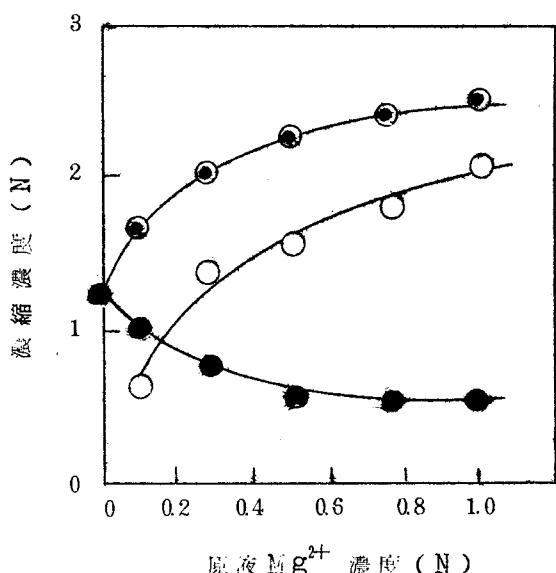


図 3 濃縮濃度と原液 Mg^{2+} 濃度
(原液 H^+ 濃度 0.25 N)
● : H^+ , ○ : Mg^{2+} , ◉ : Cl^-

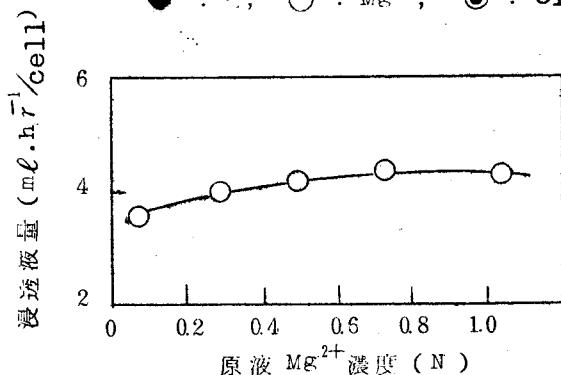


図 4 浸透液量と原液 Mg^{2+} 濃度

図4に、このときの浸透液量の変化を示すが、原液のマグネシウムイオン濃度が増加すると、浸透液量はわずかに増加するようであるが、あまり大きな変化は認められない。

図5はこのときの各イオンの電流効率の変化を示すが、原液のマグネシウムイオン濃度が増加すると、各イオンの濃縮の電流効率は、マグネシウムイオンはかなり増大し、水素イオンはやや減少する。そして、水素イオンの減少に比べてマグネシウムイオンの増加のほうが多いから、塩素イオンの電流効率は増大傾向を示す。

図6に、このときの選択濃縮係数および選択透過係数を示すが、 P_H^{Mg} の値は約 1.7 ~ 1.2 であり、 T_H^{Mg} の値は約 0.25 ~

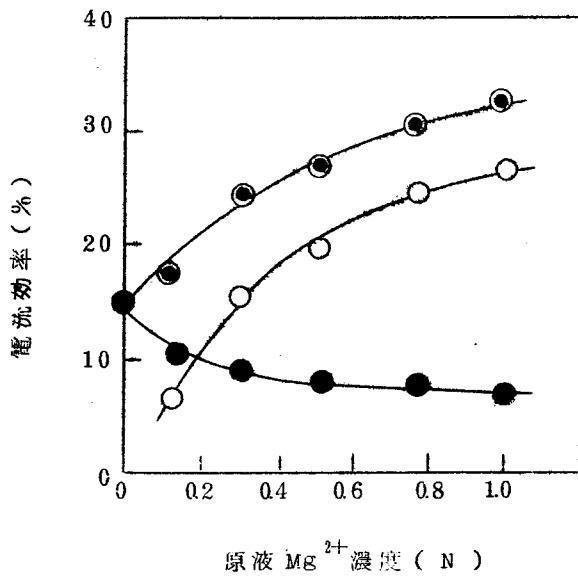


図5 電流効率と原液 Mg^{2+} 濃度
(原液 H^+ 濃度 0.25 N)
● : H^+ , ○ : Mg^{2+} , ◉ : Cl^-

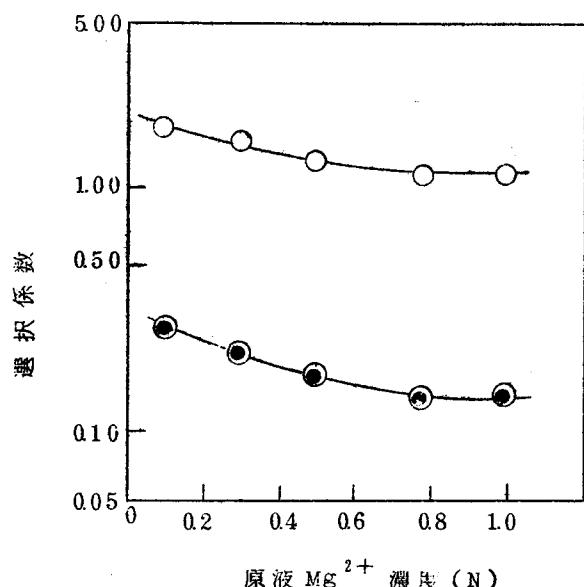


図6 選択係数と原液 Mg^{2+} 濃度
○ : P_H^{Mg} , ◉ : T_H^{Mg}

0.13で、両値間に大きな差が認められる。しかし、原液のマグネシウムイオン濃度が増加すると、 P_H^{Mg} も T_H^{Mg} もともに低下し、その傾向が類似していることは、原液濃度を増加した場合と全く同じである。すなわち、この場合にも、水素イオンのほうがやや濃縮されやすい結果を得た。

3.3.2 水素イオン濃度の影響

つぎに、原液の水素イオン濃度の影響を調べるために、原液のマグネシウムイオン濃度を約 0.45 N に定めておき、水素イオン濃度を 0 から約 0.65 N までの範囲で種々変化させて、 $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で同様の実験を行なつた。

図 7 は、このときの各イオン濃縮濃度である。図 7 から、原液の水素イオン濃度が増加すると、水素イオンは増大するが、マグネシウムイオンは次第に減少し、一方、塩酸イオンはわずかずつ減少傾向をたどる。

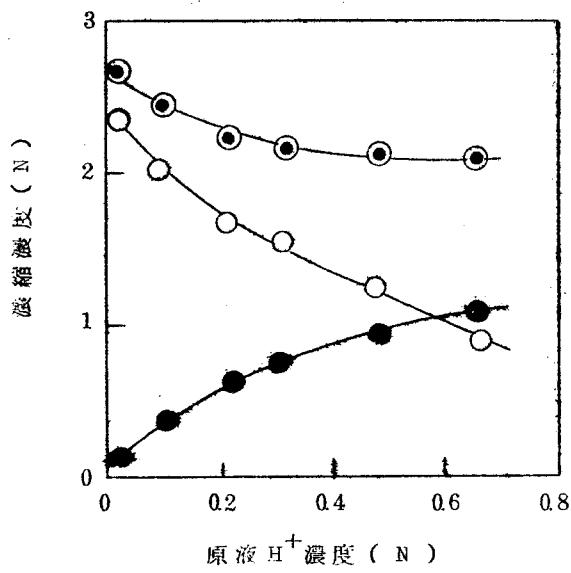


図 7 濃縮濃度と原液 H^+ 濃度

(原液 Mg^{2+} 濃度 0.45 N)

● : H^+ , ○ : Mg^{2+} , ◉ : Cl^-

図8に、このときの浸透液量の変化を示すが、原液の水素イオン濃度が増すに従つてかなり大巾な液量の低下をあらわしている。これは、原液の水素イオン濃度が増加すると、電気浸透水量が低下するためであるが、図4の結果と比較して、膜の収縮に起因するものも考えられる。

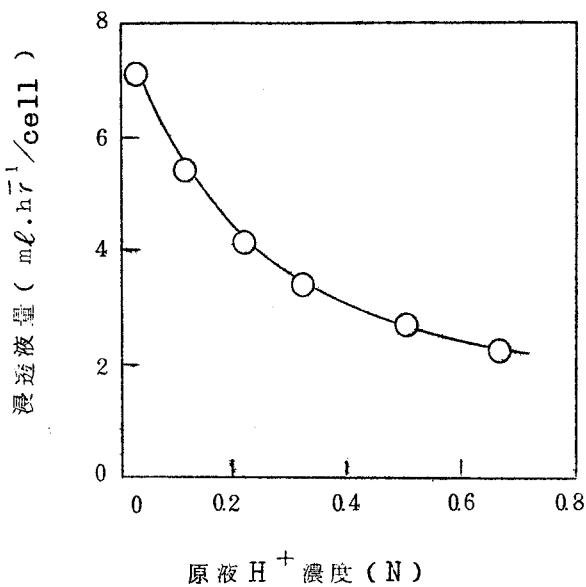


図8 浸透液量と原液 H^+ 濃度
(原液 Mg^{2+} 濃度 0.45 N)

図9は、この場合の各イオンの電流効率を示したものである。原液の水素イオン濃度が増すと、水素イオンの電流効率はやや増加するが、マグネシウムイオンおよび塩素イオンの電流効率はともに大巾な減少がみられる。

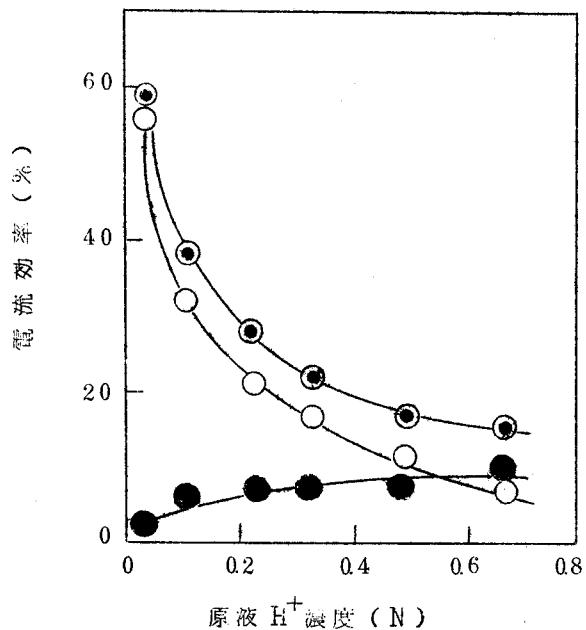


図9 電流効率と原液 H^+ 濃度
(原液 Mg^{2+} 濃度 0.45 N)
● : H^+ , ○ : Mg^{2+} , ◉ : Cl^-

図 10 に、このときの選択濃縮係数および選択透過係数を示す。図 10 から、 P_{H}^{Mg} の値は約 1.3 ~ 1.2 であり、 T_{H}^{Mg} の値は約 0.18 ~ 0.07 で、両値間には大きな差のあることがわかる。しかし、原液の水素イオン濃度の増加による T_{H}^{Mg} 値の低下は、陽イオン交換膜に対する水素イオン輸率の増加によるものであるが、原液水素イオン濃度が変わつても、 P_{H}^{Mg} 値にはほとんど影響がみられない。

3.4 電流密度の影響

つづいて、電流密度の影響を調べるために原液を塩酸約 0.25 N と塩化マグネシウム約 0.5 N の混合溶液とし、電流密度を 0.5 A/dm^2

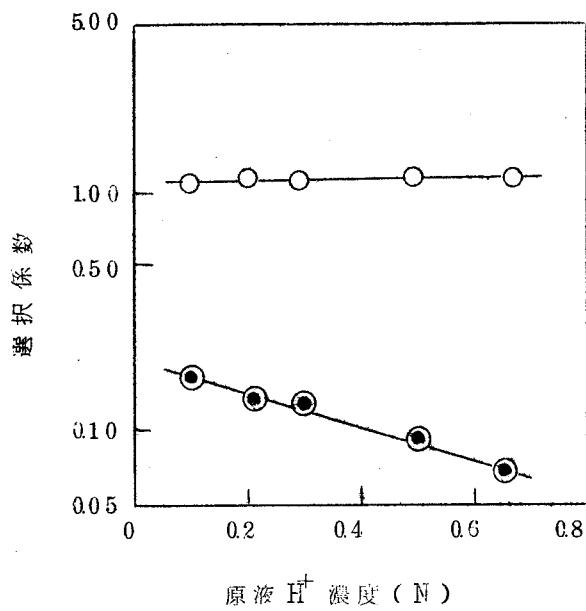


図 10 選択係数と原液 H^+ 濃度
(原液 Mg^{2+} 濃度 0.45 N)

○ : P_{H}^{Mg} , ● : T_{H}^{Mg}

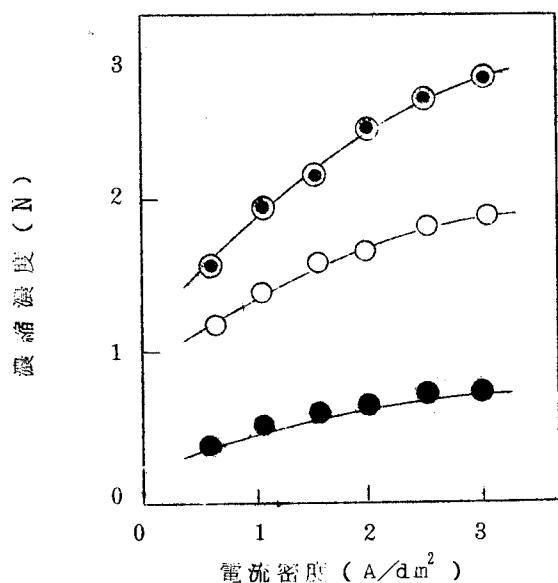


図 11 濃縮濃度と電流密度
(原液 HCl 0.25 N, $MgCl_2$ 0.50 N)

● : Cl^- , ● : H^+ , ○ : Mg^{2+}

から $3.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ の範囲で種々変化させて同様の実験を行なつた。

図 11 は、このときの各イオンの濃縮濃度である。図 11 から、電流密度の増加に従つて水素イオン、マグネシウムイオンおよび塩素イオンはともにその濃縮濃度は増大する。これと類似の傾向は、一般に中性塩の濃縮の場合にも認められている⁵⁾。

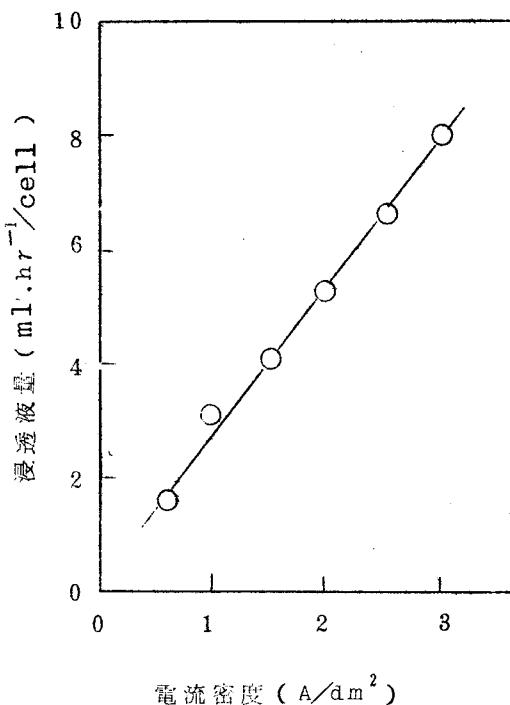


図 12 浸透液量と電流密度

(原液 HCl 0.25N, MgCl_2 0.50N)

図 12 は、このときの浸透液量の変化を示すが、電流密度の増加に伴つて浸透液量はほぼ直線的な増大傾向がみられる。これは、電流密度に比例してフアラデー当りの電気浸透水量が増加するためである。

図13には、このときの各イオンの電流効率の変化を示すが、電流密度が低下すると、各イオンの電流効率は減少する。これは、低電流密度ほど拡散によつて失なわれる場合が多くなるためと考えられる。

図14は、この場合の選択濃縮係数および選択透過係数を示すが、両値間にはやはり大差が認められる。しかし、電流密度が増すと、 P_H^{Mg} 値は低下し、 T_H^{Mg} 値は増加する傾向がみられ、その傾向が相反していることは注目に値する。

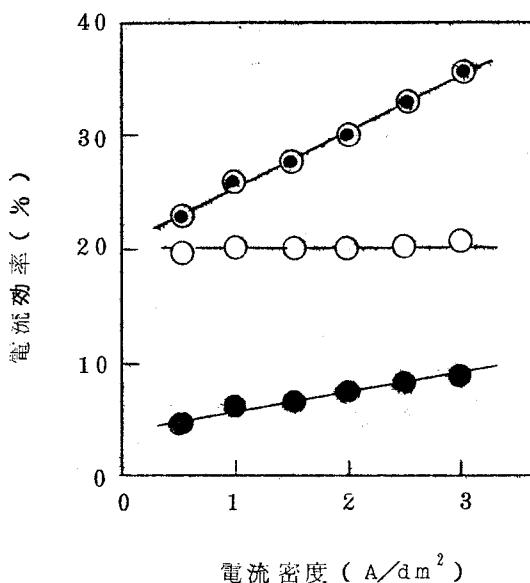


図13 電流効率と電流密度

● : Cl⁻, ● : H⁺, ○ : Mg²⁺

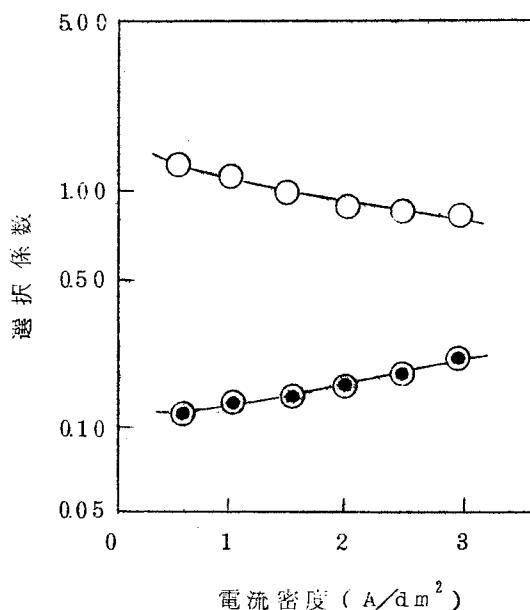


図14 選択係数と電流密度

○ : P_H^{Mg} , ● : T_H^{Mg}

3.5 拡散の影響

濃縮室と原液室との間には濃度差があるために、濃縮室のイオンの一部はイオン交換膜を通して原液側に失なわれる。そこで、この拡散による各イオンの濃度低下の測定を試みた。

原液が 0.20 N の塩酸と 0.45 N の塩化マグネシウムの混合溶液で、1.5 A / dm² の電流密度で電解濃縮を行なうと、濃縮液濃度は、水素イオンが 0.72 N とマグネシウムイオンが 1.89 N で平衡濃度に達する。原液の循環を続けながら、通電をとめ、そのままの状態で放置したときの濃縮室液の濃度変化をみたものを表 2 に示す。

表 2 拡散の影響

時 間 (hr)	濃 縮 室 液 濃 度 (N)			濃 度 比 \bar{C}_{Mg}/\bar{C}_H
	\bar{C}_H^+	\bar{C}_{Mg}^{2+}	\bar{C}_{Cl}^-	
0	0.720	1.89	2.79	2.92
1	0.631	1.86	2.66	2.96
2	0.532	1.84	2.53	3.45
3	0.456	1.81	2.41	3.96
4	0.390	1.77	2.30	4.55
5	0.335	1.74	2.23	5.20
6	0.292	1.71	2.11	5.87

表 2 から、マグネシウムイオンの濃度低下は比較的少ないが、水素イオンの濃度低下は非常に大きいことがわかる。したがつて、濃縮室のマグネシウムイオンと水素イオンの濃度比は次第に大きくなつてくる。このようにイオン交換膜の拡散透過においても、塩酸は塩化マグネシウムよりも非常に透過しやすいことが明らかである。そして、このよう拡

散逸過は、通電中においても起つてゐると考えられるから、電流密度の変化するような場合には、拡散の影響は無視できないであろう。

4. 考 察

以上の結果から、水素イオンに対するマグネシウムイオンの選択濃縮係数 P_{H}^{Mg} の値について検討すると、本実験の範囲では、いずれの場合も、その値は約 0.9 ~ 20 の範囲内にあり、水素イオンよりもマグネシウムイオンのほうが濃縮され易いようである。そして、 P_{H}^{Mg} の値は、原液の濃度と組成および電流密度等によつて影響される。

さて、陽イオン交換膜から濃縮室へ透過する水素イオンの割合は、選択透過係数 T_{H}^{Mg} の値から明らかなように、マグネシウムイオンに比べて非常に大きいにもかかわらず、実際に濃縮される水素イオンとマグネシウムイオンの比率があまり変わらないのは、一度濃縮された水素イオンが陰イオン交換膜のほうから多量に失なわれるためと思われる。このことは、中性塩の濃縮の場合に比べて、電流効率が非常に低いことからもわかる。特に、図 9 でみられたように、原液の塩酸濃度が増すと電流効率が急激に低下していることからも、陰イオン交換膜からの水素イオンのろう洩の著しいことがわかる。

そこで、陽イオン交換膜から透過してきたイオンのうち、陰イオン交換膜にさえぎられて濃縮室に残つたイオンの割合、すなわち、残存率の推定を試みた。平衡時の陽イオン交換膜に対する水素イオンおよびマグネシウムイオンの輸率が、ここで測定した輸率と同じであると仮定すると、この残存率は、陽イオン交換膜についての各イオンの輸率に対する電流効率の比で求めることができる。

$$\gamma = \eta / \tau \times 100$$

ただし、 γ は残存率、 η は電流効率、 T は陽イオン交換膜に対する輸率を示す。

図15は、原液の水素イオン濃度が一定で、マグネシウムイオン濃度が変化した場合の濃縮室における水素イオンとマグネシウムイオンの残存率を示すが、マグネシウムイオンの残存率が90%であるのに比べて、水素イオンの残存率は約10%の低率であることからも、水素イオンが陰イオン交換膜からいかに多量に逃散しているかがわかる。そして、原液の水素イオン濃度が一定であれば、マグネシウムイオン濃度が変つても、両イオンの残存率はともにほとんど変化しない。このことは、原液の水素イオン濃度が一定であれば、濃縮される両イオンの比率は、

陽イオン交換膜を通る両イオンの比率によつて大体決まることを意味している。それ故に、図6に示したように、原液のマグネシウムイオン濃度が増加すると P_{H}^{Mg} の値が低下するのは、陽イオン交換膜に対する T_{H}^{Mg} の値が低下することに基因するものである。

図16に、原液のマグネシウムイオン濃度が一定で、水素イオン濃度が

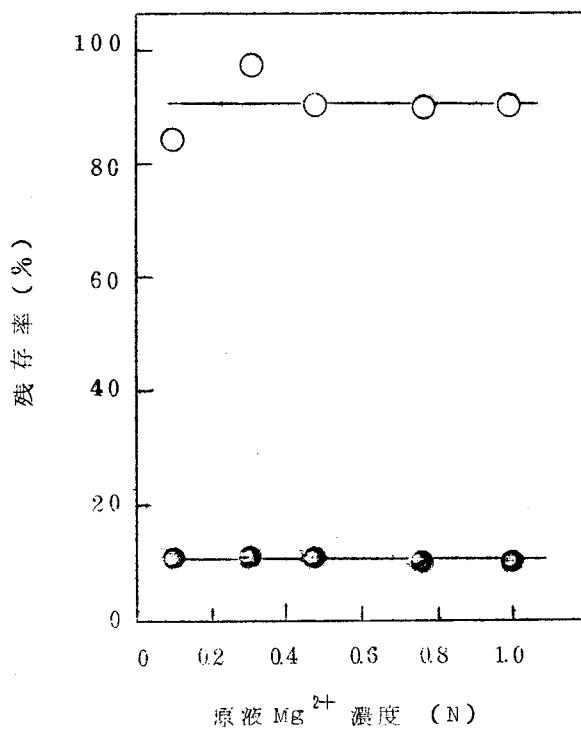


図 15 残存率と原液 Mg^{2+} 濃度

(原液 H^+ 濃度 0.25 N)

● : H^+ , ○ : Mg^{2+}

変化した場合の残存率を示す。この場合にも、マグネシウムイオンの残存率が約 90 % であるのに比

べて、水素イオンの残存率は 10 % の低率である。そして、水素イオンの残存率は、原液の水素イオン濃度の増加とともにわずかに低下するようである。陽イオン交換膜に対する選択透過係数 $T_{H^+}^{Mg}$ の値は、図 10 でみられたように、原液の水素イオン濃度が増加すると低下した。すなわち、水素イオンの透過量は増大した。

しかるに、水素イオンの残存率が低下するために実際に濃縮されるマグネシウムイオンと水素イオンの濃縮され易さは、この両方の効果が相反して作用してあまり著しい変化が現われなかつたのであろうと推察される。

図 17 は、電流密度が変化した場合の残存率を示す。この場合、マグネシウムイオンの残存率は約 90 % ~ 80 % であり、水素イオンの残存率は約 5 ~ 15 % である。そして、電流密度が低くなると、水素イオンの残存率はかなり低下する傾向がみられる。これは、低電流密度ほど電気的に透過してくるイオンの割合が大きくなるが、表 2 からも明らかのように水素イオンの逃散量は非常に多い。したがつて、電流密度が低下すると、

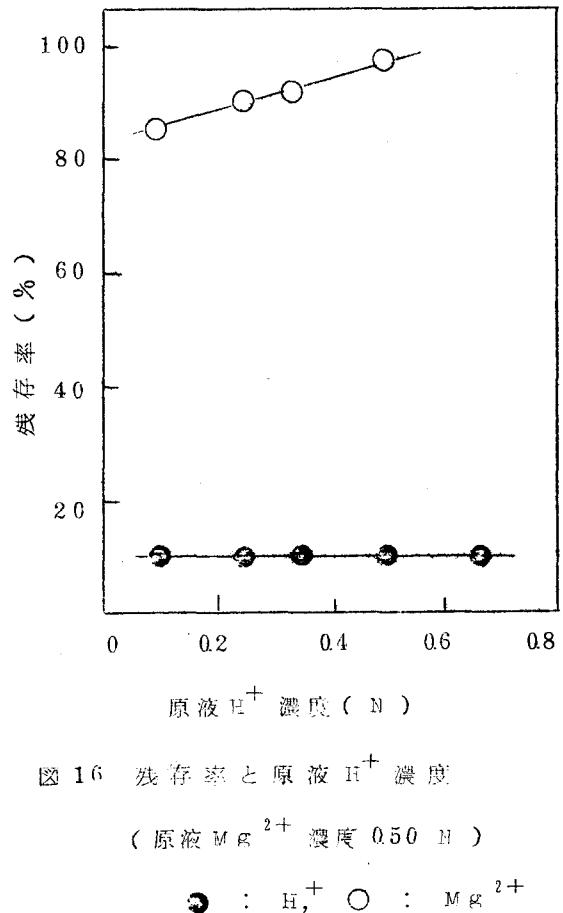


図 16 残存率と原液 H^+ 濃度

(原液 Mg^{2+} 濃度 0.50 N)

● : H^+ , ○ : Mg^{2+}

水素イオンの残存率は低下する。一方、マグネシウムイオンの逃散量は比較的少ないので、電流密度によるマグネシウムイオンの残存率の変化は少ない。実際に、図17で明らかのように、マグネシウムイオンの残存率はあまり変わらない。図14で電流密度が低下すると $T_{H^+}^{Mg}$ の値が低下し、すなわち、水素イオンの陽イオン交換膜を通過て濃縮室へ透過する割合は増加したが同時に、残存率も低下する。そして、この割合には、残存率の低下の影響のほうが大きいために、水素イオンに対するマグネシウムイオンの濃縮されやすさの割合は、電流密度が低下すると増大し、 $P_{H^+}^{Mg}$ 値が増大したものと推察される。

以上のことから、濃縮される両イオンの比、すなわち濃縮液の濃度比は、陽イオン交換膜を通過て濃縮室に透過した両イオンの比と残存率の比の積で表わされる。

すなわち、

$$\bar{C}_{Mg} / \bar{C}_H = (\bar{M}_{Mg} / \bar{M}_H) (\tau_{Mg} / \tau_H)$$

であり、これを選択係数で表わすと

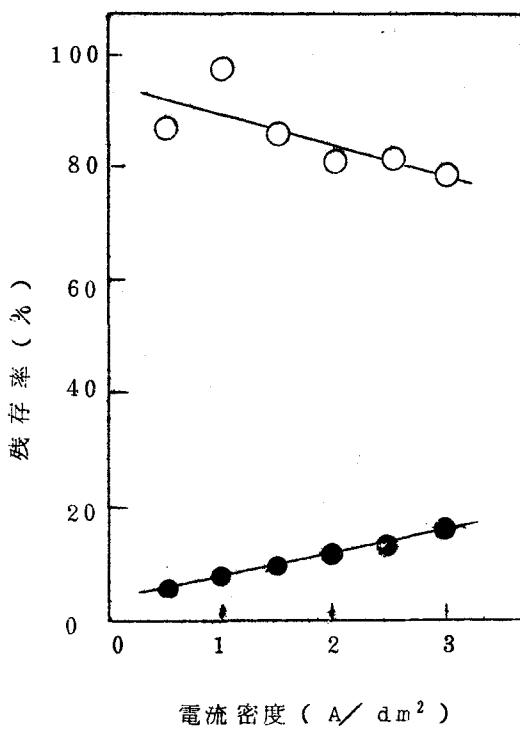


図 17 残存率と電流密度
(原液 $HCl 0.25N$, $MgCl_2 0.50N$)

● : H^+ , ○ : Mg^{2+}

$$P_{\text{H}}^{\text{Mg}} = T_{\text{H}}^{\text{Mg}} (r_{\text{Mg}} / r_{\text{H}})$$

となる。

この選択透過係数 T_{H}^{Mg} は、原液濃度、原液組成、電流密度等の因子に支配されることは本実験においても明らかであり、一方、残存率も同様の因子に支配され、また、この両方の効果が相反する場合もあるから、選択濃縮性は選択透過性よりも複雑な結果を与えるようである。中性塩の場合には、残存率は一般に高く、イオンの種類によつてもあまり変わらないと考えられるから、選択濃縮性と選択透過性の間に大きな差は生じないであろうが、本実験のように、陰イオン交換膜を通りやすい水素イオンを含む場合には、選択濃縮性と選択透過性とは非常に異なり、残存率を無視して取り扱うことはできない。しかし、マグネシウムイオンの残存率は、原液組成や電流密度等によつてほとんど変わらないので主として、水素イオンの残存率だけを考慮すればよいことがわかる。

第3章 海水の電解濃縮

オ1節 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 緒 言

イオン交換膜法による電解濃縮において、電流密度や溶液濃度の影響を調べた研究は比較的多いが^{60)～66)}、温度の影響を取り扱つた報告は少ない。山根⁶⁷⁾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つている。たとえば、膜法による海水濃縮に際しては、海水の温度が四季により変化するのでその影響は見のがすことができない。オ2章で、硫酸の濃縮のときに温度の変化が濃縮量にあまり影響がみられないが、浸透液量に大きな影響がみられた。

そこで、本節では、温度と電流密度を変えて食塩水の電解濃縮を行ない、それら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、水の移動を拡散水量と電気浸透水量とに分けて検討した。

2 実験

電解槽はオ2章オ1節と同型の9室槽であり、原液の流通径路および濃縮室液の採取方法は変わらないが、有効膜面積は $52\text{cm}^2(=13\times4\text{cm})$ で、膜間隔は、濃縮室が 5mm 、希稀室が 13mm で、陽イオン交換膜には、Neoscepta CL-2.5T、陰イオン交換膜にはNeosepta AV-4Tを使用した。原液（希釀室液）は塩化ナトリウム溶液で、その濃縮は約1Nである。その流量は一室当り約 400ml/min （平均流速約 16cm/sec ）とし、その温度は $20, 30$ および 40°C である。（膜の性能は109頁参照）

電流密度は $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の範囲で種々変化させ、各場合について 10 敷時間の予備電流を適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つたときを定常状態とし、そのときの濃縮度および濃縮液量を測定した。

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、温度が上昇す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つ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 から明らかのように、電流効率は温度および電流密度に関係なく一定である。したがつて、電流密度 $x (\text{A/dm}^2)$ と濃縮当量 $E (\text{meq} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2})$ とは比例関係を示し、(1)式の関係が成立する。

$$E = a \cdot x \quad (1)$$

ここで、 a は、単位通電量当りの濃縮当量 ($\text{meq} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$) をあらわすものであり、ここでは単位濃縮当量と呼ぶ。この 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値であり、その平均値は 14.9 となる。したがつて、本実験からは(2)の実験式をうる。

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

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つて支配されることが明らかである。

表 1 電解濃縮結果 (原液 1.0 N - NaCl)

	溫 度 (°C)	電 流 密 度 (A/dm ²)					
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0
浸透液量 (ml·h ⁻¹ ·dm ⁻²)	20	4.3	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
濃縮濃度 (N)	20	3.21	3.83	4.34	4.64	4.83	—
	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
濃縮當量 (meq h ⁻¹ dm ⁻²)	20	1.36	2.99	4.51	5.94	7.25	—
	30	1.41	2.98	4.45	6.16	7.68	10.95
	40	1.48	2.88	4.36	5.96	7.49	10.80
電流效率 (%)	20	74.0	80.1	80.6	79.6	77.5	—
	30	75.6	79.9	79.5	82.5	82.3	83.9
	40	79.3	79.2	78.0	79.9	80.3	82.7

表 2 単位濃縮当量

温 度 (°C)	電 流 密 度 (A/dm^2)						
	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0	7 0	1 0 0
2 0	1 4 . 1	1 4 . 8	1 5 . 0	1 4 . 9	1 4 . 5	—	—
3 0	1 4 . 1	1 4 . 9	1 4 . 8	1 5 . 4	1 5 . 4	1 5 . 6	—
4 0	1 4 . 8	1 4 . 4	1 4 . 5	1 5 . 0	1 5 . 0	1 5 . 4	1 5 . 9

4.2 濃縮液量

図 1 IC、濃縮液量 $V (ml \cdot hr^{-1} \cdot dm^{-2})$ 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 $20^\circ C$ では $2 A/dm^2$ 以上、 $30^\circ C$ では $3 A/dm^2$ 以上、 $40^\circ C$ では $4 A/dm^2$ 以上の電流密度では、両者の間に大体直線関係がみられ、つきの関係式(3)が成り立つ。

$$V = b \cdot E + c \quad (3)$$

ここで、第1項 b は、電解時のイオンの移動に付随して起てる水の移動量 ($ml \cdot meq^{-1}$) であり、これは膜中でのイオンの水和水に關係する値と考えられ、ここでは b を単位電気透水量と呼ぶ。

また、 c は、膜の両側溶液の濃度差による拡散水量 ($ml \cdot hr^{-1} \cdot dm^{-2}$) を示すものと考えられる。

図 1 の直線部分から各温度についての実験式を求めると(4)、(5)および(6)の各式となる。

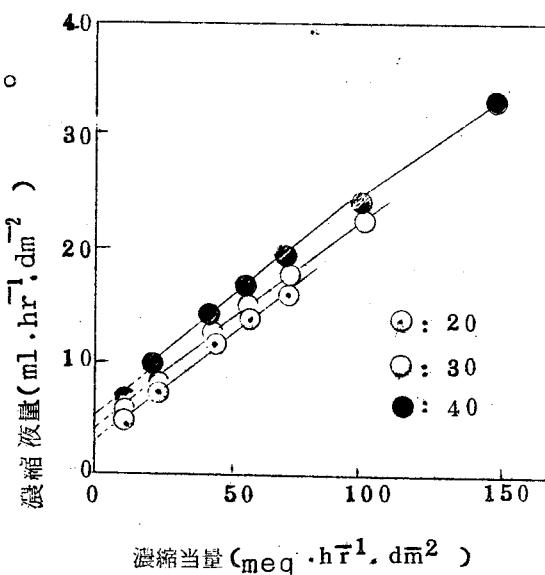


図 1 濃縮液量 - 濃縮当量

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

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

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

(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 になる。そこで一般式としては(7)式のような実験式が与えられる。

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

(7)式の t は、温度 ($^{\circ}\text{C}$) であるが、その影響は、電気浸透水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、 $9.4 \sim 10.0 \text{ mol/mol}$ であり、Jarvis ら⁶⁸ の 9.8 mol/mol 田坂ら⁶⁹ の $8.8 \sim 11.6 \text{ mol/mol}$ の値その他と非常に近い値を示している^{70~77}。

一方、濃縮液量と電流密度の関係は(1)および(3)式から(8)式のようにあらわすことができる。

$$V = a \cdot b \cdot x + c \quad (8)$$

そして、実際の値としては、(2)式と(7)式から(9)式の実験式がえられる。

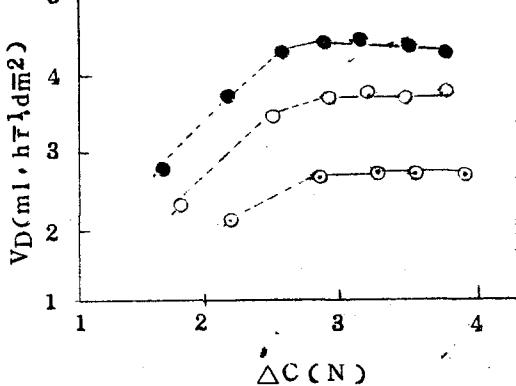
$$V = 2.53 \left\{ 0.0035 (t - 20) + 1 \right\} x \\ + 2.71 \left\{ 0.031 (t - 20) + 1 \right\} \quad (9)$$

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 A/dm^2 以下、 30°C では 2 A/dm^2 以下、 40°C では 3 A/dm^2 以下の各場合は(9)式の通用はできない。これは、低電流密度、高温度になると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。 (10)

$$V_D = V - 0.170 \left\{ 0.00035 (t - 20) + 1 \right\} E$$

図2は、拡散水量と濃度差との関係を求めたものであるが、拡散水量は、濃縮液と原液との濃度差が 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。



$$\Delta C = \text{濃縮濃度}(C) - \text{原液濃度}(C_0)$$

図2 拡散水量 - 濃度差

4.3 濃縮液濃度

濃度当量と濃縮液量とから濃縮濃度 $C (N)$ は定まるから、(1)式と(8)式より (11) 式がえられる。

$$\frac{1}{C} = \frac{V}{E} = (\frac{c}{c_0}) \cdot (\frac{1}{x}) + \varphi \quad (11)$$

すなわち、 $\frac{1}{C}$ と $\frac{1}{x}$ 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、 $\frac{1}{C}$ と $\frac{1}{x}$ との関係を求めるとき、(12)、(13) および (14) の各実験式が得られ、図3のようになる。

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

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

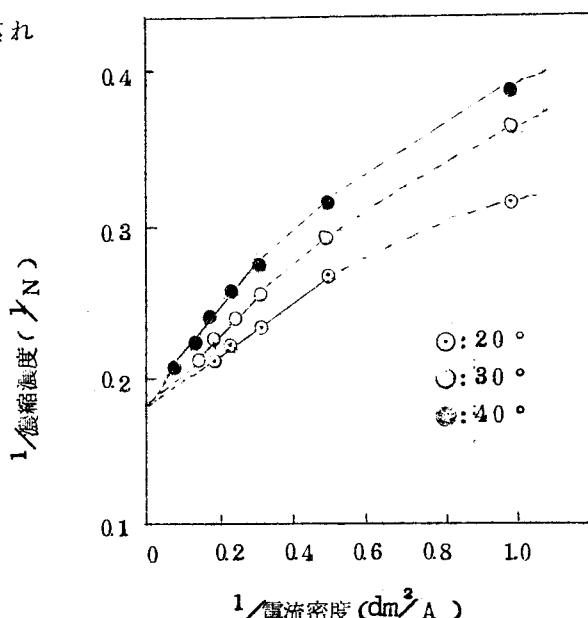
$$\frac{1}{C_{40}} = 0.293 (\frac{1}{x}) + 0.181 \quad (14)$$

図3の直線は、(12)、(13) および (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現象は明瞭に認められる。

さらに、(11) 式から、電流密度が無限大になつたときの濃縮液濃度すなわちこの膜による最高到達濃度は、 $\frac{1}{C_0}$ によって推定できるが、

その濃度は本実験の場合には、20°Cで5.88N、30°Cでは5.65N、40°Cでは5.52Nと算出される。

図3 濃縮濃度-電流密度



第2節 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の電解濃縮

1 緒言

イオン交換膜を用いる混合溶液の電解濃縮を行う際に、濃縮されるイオンの濃度および比率は工業的にも重要な意味を持つている。たとえば海水の濃縮において、固形食塩の製造費は、得られた濃縮かん水の濃度により大きく影響されることは当然であるが、かん水中のカルシウムイオンまたは硫酸イオンの濃度が高くなると石膏の生成を招き正常な運転が阻害される。また、食塩の生成量はナトリウムイオンの濃縮量によつて決まるから、他の陽イオンに比べてナトリウムイオンの電流効率が高いことが望ましい。

前節で、食塩水の電解濃縮において電流密度および温度の濃縮液濃度に及ぼす影響について実験し、濃縮液量を電気浸透水量と拡散水量とに分けて考察して、それらの関係を明らかにした。したがつて、温度が一定であれば、ナトリウムイオンやカルシウムイオンについての個々の水量が電流密度によってどう変化するかがわかれれば、これらの混合溶液における濃縮濃度を推測することができると思われる。すでに、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の濃縮についての報告はかなり見られるが^{78) 79) 80)}、著者は、それぞれ単独溶液について種々の電流密度で電解濃縮を行ない、そのときの濃縮液量およびその濃度と電流密度との関係を調べ、これらの単独溶液の場合に得られた実験式の係数値を用いて、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の場合の各イオンの濃縮濃度の推定を行ない、実際の濃縮結果と比較検討した。

2. 実験

装置は、前節と同型の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜と交互に並べた9室の電解槽であるが、膜は、陽イオン交換膜がNeosepta CL-2.5T、陰イオン交換膜がNeosepta AVS-4Tで、1枚の有効膜面積は52cm²で同じであるが、膜間隔は濃縮室も希稀もともに12mmである。原液の流通径路および濃縮液の取り出し方も前節と全く同様である。原液の温度は30℃で、その流量は1室当たり400ml/min(平均流速約1.6cm/sec)である。(膜の性能表は109頁参照)

原液には1.0Nの塩化ナトリウムまたは、1.0Nの塩化カルシウムの単独溶液および0.5Nの塩化ナトリウムと0.5Nの塩化カルシウムの混合溶液を用い、いずれの場合にも電流密度は1.0~5.0A/dm²で電解を行ない、10数時間の予備電流を通じ、濃縮室液濃度が定常状態に達してから、濃縮液の生成量およびその濃度を測定した。

3 結果および考察

3.1 塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム単独溶液の濃縮

原液が 1.0 N の塩化ナトリウム単独溶液の場合の電解濃縮結果を表 1 に、また、原液が 1.0 N の塩化カルシウム単独溶液の場合の電解濃縮結果を表 2 にそれぞれ示す。

表 1 塩化ナトリウム単独溶液の電解濃縮結果

電流密度 (A/dm ²)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
濃縮液量 (ml·hr ⁻¹ ·dm ⁻²)	5.9	9.6	12.4	15.6	18.5
濃縮当量 (meq·hr ⁻¹ ·dm ⁻²)	1.73	3.39	4.92	6.75	8.29
濃縮液濃度 (N)	2.94	3.53	3.97	4.33	4.48
電流効率 (%)	92.7	90.9	87.9	90.5	88.9

表 2 塩化カルシウム単独溶液の電解濃縮結果

電流密度 (A/dm ²)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
濃縮液量 (ml·hr ⁻¹ ·dm ⁻²)	5.8	8.8	11.9	14.9	17.9
濃縮当量 (meq·hr ⁻¹ ·dm ⁻²)	1.61	3.07	4.70	6.36	7.84
濃縮液濃度 (N)	2.77	3.49	3.95	4.27	4.38
電流効率 (%)	86.3	82.3	84.1	85.1	84.1

表1、表2から、電流密度の増加に従い濃縮液量およびその濃度はともに増大するが、電流効率はほとんど変わらず、塩化ナトリウムの場合には約90%であり、塩化カルシウムの場合には約85%であつた。さて、濃縮電流効率が電流密度に関係なく一定である場合には、単位面積当たり単位時間に濃縮されるイオンの量すなわち濃縮当量E ($\text{meq} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$)は電流密度x (A/dm^2)に比例するから、この関係は(1)式で示される。

$$E = a \cdot x \quad (1)$$

ここで、単位濃縮量a ($\text{meq} \cdot \text{hr}^{-1}$)の値は、塩化ナトリウムの場合は16.8、塩化カルシウムの場合は15.7となる。

そして、濃縮液量V ($\text{ml} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$)と濃縮当量との間には、低電流密度の場合を除いて近似的には(2)式および(3)式が成立することを前節でも述べたが、この場合にも電流密度が2.0 A/dm^2 以上ではこの関係が成立する。

$$V = b \cdot E + c \quad (2)$$

$$= a \cdot b \cdot x + c \quad (3)$$

ここで、単位電気浸透水量b ($\text{ml} \cdot \text{meq}^{-1}$)の値は、塩化ナトリウムにおいては0.180であり、塩化カルシウムにおいては0.182である。また、拡散水量c ($\text{ml} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$)の値は、塩化ナトリウムも塩化カルシウムもともに3.40と算出された。

なお、bの値から、膜中における水和水を求めるとき、塩化ナトリウムでは1.00 mol/mol で、この値は前節で求めたと同じであり、塩化カルシウムでは2.0.2 mol/mol となる。

以上の単独溶液においてえられた各実験式の各係数値を総括すると表3のようになる。

表3 単独溶液における各係数値

	NaCl	CaCl ₂
a	168	157
b	0.180	0.182
c	340	340

3.2 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の濃縮

つぎに、0.50Nの塩化ナトリウムと0.50Nの塩化カルシウムの混合溶液の電解濃縮を行なつた結果を表4に示す。

この場合、各イオンの電流効率は、電流密度に関係なく大体一定値を示し、塩化ナトリウムに対する塩化カルシウムの節押濃縮係数($P_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$)は、電流密度に関係なく約1.3で、カルシウムイオンはナトリウムイオンよりいくぶん濃縮されやすいことが明らかである。

一方、同じ陽イオン交換膜と同じ原液に侵したときの膜中のナトリウムイオンに対するカルシウムイオンの濃度比を測ると2.86であつた。そこで、膜中でのナトリウムイオンに対するカルシウムイオンの移動度比($\bar{U}_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$)を求めると、その値は0.46と算出された。

イオン交換膜の性能

	陽イオン交換膜	陰イオン交換膜	
	CL - 25T	AV - 4T	AVS - 4T
厚さ(mm)	0.16	0.16	0.16
含水率(%)	30	20	25
交換容量(meq) *	1.9	1.7	1.7

* 乾燥樹脂グラム当り

表4 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の濃縮結果

電流密度 (A/dm ²)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
濃縮液量 (ml·h ⁻¹ ·dm ⁻²)	54	91	119	150	179
濃縮当量 (meq h ⁻¹ dm ⁻²)	Na Ca Cl	756 853 161	146 181 327	213 262 475	282 359 641
濃縮液濃度 (N)	Na Ca Cl	140 158 298	160 199 359	179 220 399	188 239 427
電流効率 (%)	Na Ca Cl	407 456 863	391 485 876	381 468 849	380 481 861
選択濃縮係数 (P _{Ca} / _{Na})		126	127	139	133
					128

さて、この混合溶液の場合には、 $P_{\text{Na}}^{\text{Ca}} = 1.3$ で濃縮が行なわれるから、さきにえた単独溶液の実験式の各係数値（表3）を用いて、混合溶液における濃縮当量、濃縮液量および濃縮濃度の算出を試みた。

まず、混合系の濃縮当量 E' を求めるとつきのようになる。

$$E'_{\text{Cl}} = 16.2 \quad x \quad (4)$$

$$E'_{\text{Na}} = 7.0 \quad x \quad (5)$$

$$E'_{\text{Ca}} = 9.2 \quad x \quad (6)$$

濃縮当量と電流密度の関係を図1に示すが、図中の直線は(4)、(5)および(6)の各計算式を示したものであるが、実測値は計算式とよく一致することがわかる。

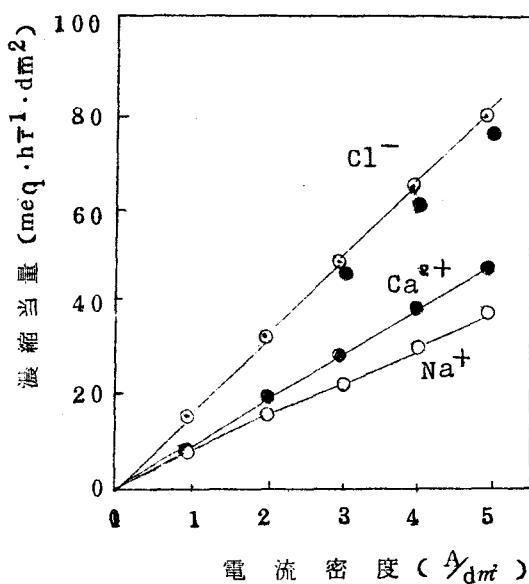


図 1 混合系、減縮当量—電流密度

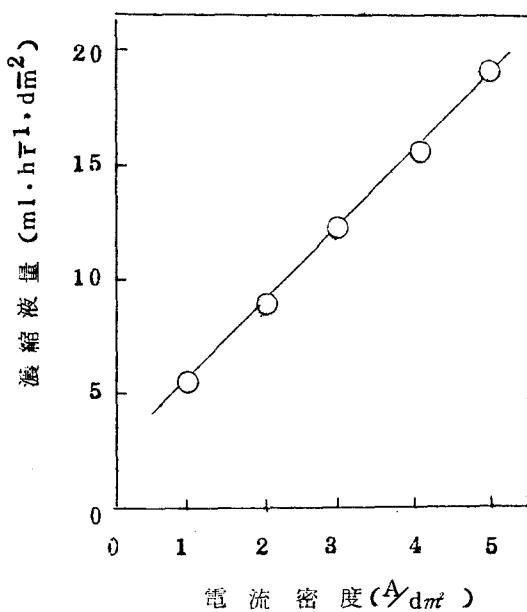


図 2 混合系、減縮液量—電流密度

つぎに混合系における濃縮液量 V' を求めると、その計算式はそれぞれ(7)式および(8)式となる。

$$V' = 0.182 E' + 3.40 \quad (7)$$

$$V' = 2.95 x + 3.40 \quad (8)$$

濃縮液量と電流密度の関係を図2に示すが、この場合も実測値と計算値が低電流密度 ($1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$) の場合を除いてよく一致している。

また、混合系における濃縮液濃度 C' は、(9)、(10)および(11)の各式から求められつきのようになる。

$$C'_{\text{Ce}} = 1.62x / (2.95x + 3.40) \quad (9)$$

$$C'_{\text{Na}} = 7.0x / (2.95x + 3.40) \quad (10)$$

$$C'_{\text{Ca}} = 9.2x / (2.95x + 3.40) \quad (11)$$

濃縮液濃度と電流密度との関係を図3に示すが、これらの各計算式による値が、低電流密度の場合を除けば、実測値と非常によく一致することがわかる。

なお、 $1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ の場合にも、電気浸透水量とは、高電流密度の場合と変わらないと考えて、拡散水量 c の値を求めると、塩化ナトリウム

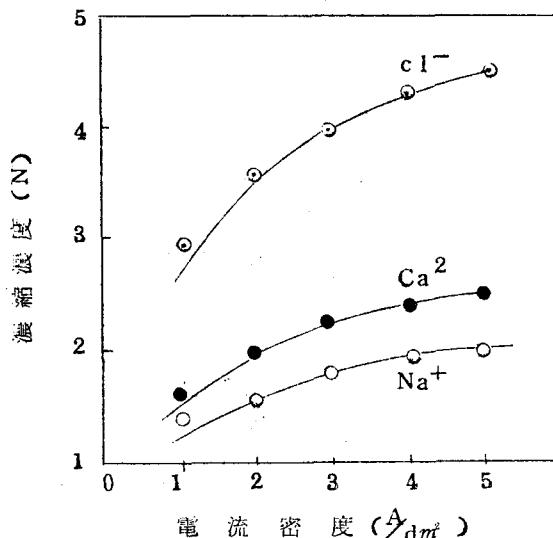


図3 混合系、濃縮濃度—電流密度

単独溶液では、2.79、
塩化カルシウム単独溶液では2.87となる。
これから同様にして混合溶液の拡散水量を求めるか
ら、これらの値から濃縮液量を求めると5.8
となり、それぞれのイオンの濃度は、 $C_{\text{Ce}}=2.80 \text{ N}$ 、 $C_{\text{Na}}=1.21 \text{ N}$

$C_{Ca}=1.59\text{ N}$ となり、実験結果と大体一致した値が算出された。

以上の結果から、混合溶液の場合には、選択濃縮係数の値がわかれれば単独溶液の濃縮結果を用いて、濃縮液量および各イオンの濃縮濃度を推定することが可能である。

第3節 海水の電解濃縮

1. 緒言

イオン交換膜法により、海水を濃縮した場合、イオン交換膜にはイオンの透過性に差異があるために、海水の組成と生成かん水の組成とは相当に異なつてくるものと思われる。もちろん、従来の塩田法かん水の組成とも異なり、これより食塩を分離したあとの苦汁の組成も当然違つてくるのであろう。

一方、イオン交換膜法では、電流密度や原海水の流速によつてもイオンの透過性が異なることが知られている。それ故に、イオン交換膜法を工業化する場合には、食塩の生産量および副産苦汁の処理法の点から考えて、使用するイオン交換膜の種類ならびに運転条件がかん水組成にどのような影響を及ぼすかを調べることは有意義と考えられる。

現在、海水の濃縮用に開発され、実用化の段階にあると考えられる各社のイオン交換膜については、それぞれ独自の条件下で工業化実験が進められており、その運転結果の一部は公表されている。しかし、各社でそれぞれ運転条件が異なるために、これらの膜の特徴を詳しく比較検討することは困難である。^{81)~121)}

そこで、著者は、各社の膜を同一装置内にいつしよにとりつけて、実際の海水についてできるだけ同一条件で実験を行ない、生成するかん水の組成に及ぼす電流密度の影響について比較検討した。

2. 実験

2.1 イオン交換膜

実験に使用したイオン交換膜は、現在わが国の代表的な製造会社であるA社、B社、C社のものである。

2.2 電解槽

実験に用いた装置の全景を図1に示す。電解槽はその外観が図2で

みられるような、硬質塩化ビニル製のファイループレス型のものである。膜の配列および液の流通経路は図3に示す。1枚の膜の有効面積は $52 (=13 \times 4) \text{ cm}^2$ であり、膜間隔は、稀釀室が 1.3 cm 、濃縮室が 0.5 cm である10室からなる小型電解槽である。

原海水の流通経路は図3に示すように、才2室から才4室、才6室を経て才8室の順に流し、各室の流速が同

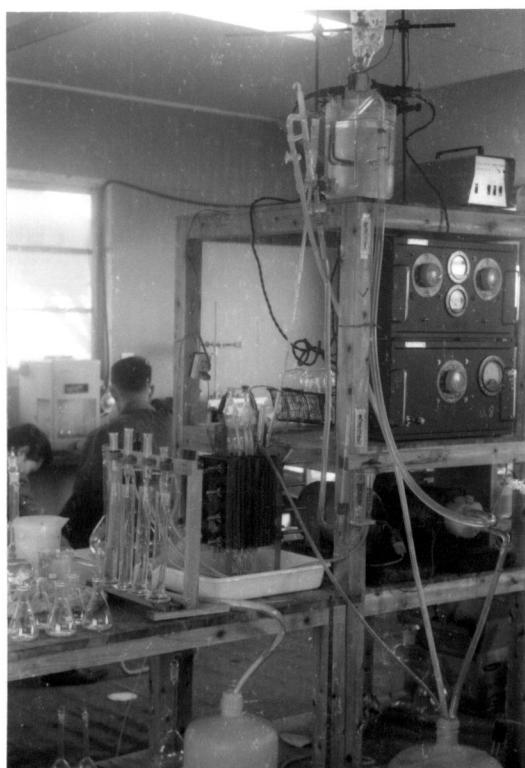


図1 装置の全景

一になるようにした。濃縮室は、才3室、才5室、才7室および才9室であるが、才9室は電極室に接しているために測定からは除外した。才3室の両側にはA社の膜を、才5室の両側にはB社の膜を、才7室の両側にはC社の膜を置き、生成かん水はそれぞれ別々に取り出すようにし

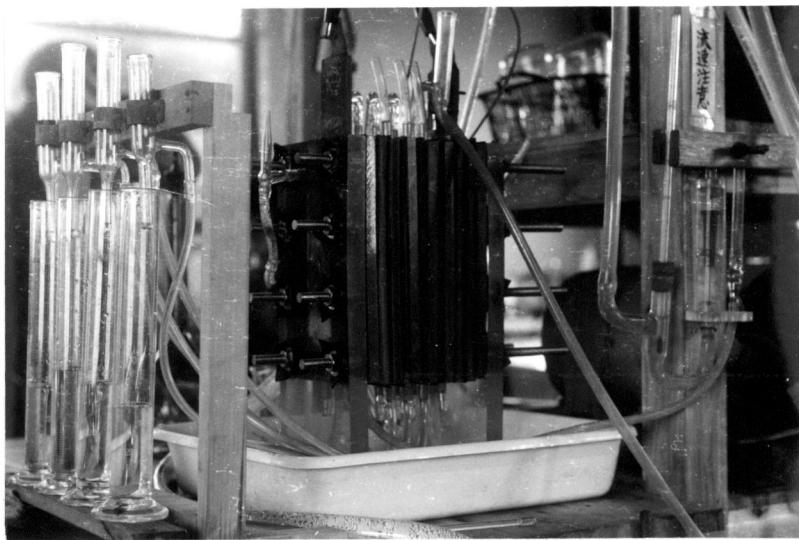


図2 電解槽の外景

た。なお、海水を直列に流したが、流速が大きいので海水の濃度変化はほとんど認められなかつた。

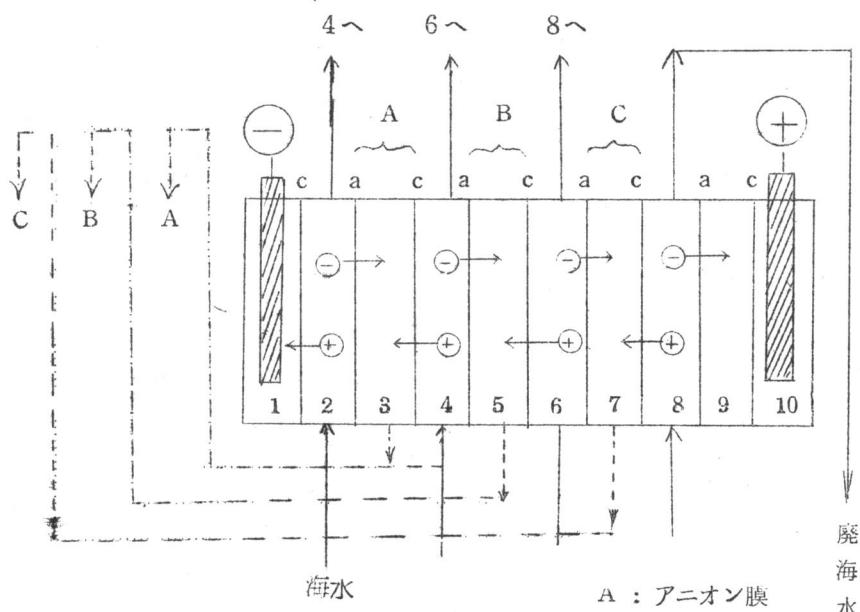


図3 膜の配列および液の流通経路

実線は海水の流通経路、破線はかん水の流出経路

2.3 実験方法

実験は、原海水の平均流量が毎分 400 ~ 430ml、(平均流速約 17 cm/sec) の平均流量が毎分 100ml とし、これらの海水の温度は 30°C に調節して用いた。原海水としては、塩素滅菌された海水をそのまま用い、済過その他の特別な前処理は行なわなかつた。

海水の比重は 3.14° Br (15°C 换算) で、その P^H は 8.65 でありその組成は表 1 に示す通りである。

電流密度は、1.2 ~ 3.2 A/dm² の範囲で実験し、各電流密度ごとに数 10 時間の予備電流を通じ、濃縮かん水の塩素イオン濃度が平衡に達してから、試料の採取を行ない、このかん水について測定を行なつた。そして濃縮液量および各イオンの濃度を測定して、これから各イ

表 1 海水の組成

	Cl ⁻	B _T ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
N	0.502	0.0007	0.0023	0.050	0.424	0.0094	0.104	0.018
度	1780	0.056	0.140	2.40	9.74	0.368	1.27	0.867
濃度比 T	1	0.0014	0.0044	0.100	1	0.0222	0.245	0.0425

* 陽イオンは Na⁺ に対する比率であり、陰イオンは Cl⁻ に対する比率である。

オンの電流効率(η)、濃縮倍率(r)を求め、陰イオンについては塩素イオンに対する選択濃縮係数 (P_{Cl}^A) を、また陽イオンについてはナトリウムイオンに対する選択濃縮係数 (P_{Na}^C) をそれぞれ次式を用いて算出した。

$$P_{Cl(Na)}^{A(c)} = r A(c) / r c l(Na)$$

なお、測定イオンの定量法は、塩素イオンはモール法、臭素イオンはヨウ素法、重炭酸イオンはメチルオレンジを指示薬とする中和法、硫酸イオンは重量法、カリウムイオンは 4-フェニルホウ素ナトリウムを用いる重量法、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンはキレート滴定法によりそれぞれ定量し、ナトリウムイオンは計算で求めた。

3 結 果

3.1 かん水の生成量とその比重

得られたかん水の生成量とその比重を表3に示す。ただし、比重は15°Cに換算したボーメ比重で表わした。

表2 かん水の生成量と比重

膜 名	電 流 密 度 (A/d_m^2)						
		1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2
生 成 量 (ml hr ⁻¹ dm ⁻²)	A	13.7	16.4	19.8	21.8	25.0	27.9
	B	16.8	20.8	24.8	26.6	30.9	35.1
	C	15.2	19.1	23.1	24.5	27.8	31.9
比 重 (σ_{Be})	A	15.5	16.5	17.5	18.2	18.8	19.2
	B	13.4	14.1	15.1	15.8	16.4	17.3
	C	13.4	13.8	14.8	15.6	16.4	17.2

表2から明らかなように、同一電流密度では、かん水比重はA社の膜が最も高く、生成量はB社の膜が最も多い。

3.2 かん水の組成

生成かん水の陰イオン組成を表3に、陽イオン組成を表4にそれぞれ表わす。

表3 生成かん水の陰イオン組成 (N)

	膜名	電流密度 (A/dm^2)					
		1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2
Cl^-	A	2.83	3.32	3.51	3.60	3.7	3.86
	B	2.88	2.67	2.86	2.97	3.10	3.25
	C	2.25	2.52	2.59	2.85	2.94	3.11
Bf^-	A	0.0069	0.0084	0.0079	0.0085	0.0080	0.0068
	B	0.0059	0.0064	0.0065	0.0072	0.0074	0.0065
	C	0.0052	0.0053	0.0063	0.0066	0.0064	0.0059
HCO_3^-	A	0.0016	0.0022	0.0018	0.0024	0.0024	0.0021
	B	0.0026	0.0026	0.0019	0.0021	0.0028	0.0027
	C	0.0030	0.0031	0.0024	0.0031	0.0034	0.0024
SO_4^{2-}	A	0.0039	0.0041	0.0059	0.0058	0.0096	0.0453
	B	0.0200	0.0242	0.0270	0.0330	0.0490	0.1024
	C	0.0632	0.0989	0.1048	0.1003	0.1038	0.1148

表4 生成かん水の陽イオン組成 (N)

	膜名	電流密度 (A/dm^2)					
		1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2
Na^+	A	1.91	2.32	2.48	2.56	2.70	3.00
	B	1.75	2.00	2.21	2.26	2.34	2.59
	C	1.61	2.16	2.29	2.38	2.37	2.46
K^+	A	0.077	0.096	0.101	0.102	0.103	0.108
	B	0.068	0.078	0.080	0.083	0.083	0.083
	C	0.057	0.072	0.073	0.080	0.081	0.079
Mg^{2+}	A	0.689	0.743	0.785	0.776	0.773	0.640
	B	0.469	0.504	0.488	0.558	0.571	0.564
	C	0.508	0.309	0.273	0.376	0.495	0.563
Ca^{2+}	A	0.171	0.181	0.167	0.178	0.175	0.159
	B	0.121	0.121	0.125	0.120	0.120	0.124
	C	0.140	0.080	0.070	0.116	0.105	0.126

これらの結果をみると、大部分のイオンについては、それぞれの膜で大きな差はないようである。しかしながら、表4から明らかなように硫酸イオンの濃度は膜の種類によつて相当に大きな違いがあり、また、電流密度の影響を大きく受けることがうかがわれる。

3.3 塩素イオンの電流効率

表4でみられるように、かん水中の陰イオンの大部分が塩素イオンであるから、塩素イオンの電流効率を比較すると、各社の膜の電流効率が近似的に推定できる。

そこで、かん水の生成量とその塩素イオン濃度から、塩素イオンの濃縮量を求め、これから電流効率を算出した。その結果を図4に示す。

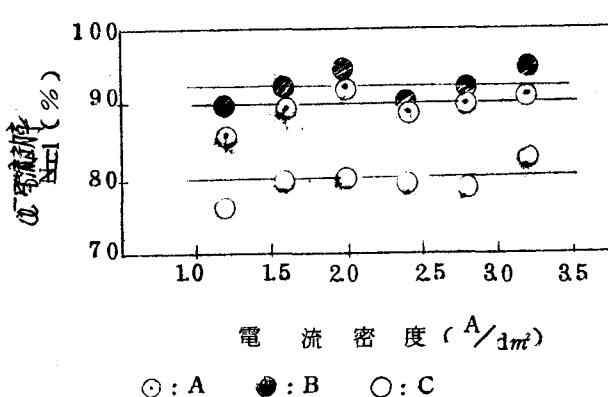


図4 塩素イオンの電流効率

電流密度が $12 \sim 32 A/dm^2$ の範囲では、どの膜も塩素イオンの電流効率は電流密度の影響をあまり受けないようである。しかし、A社の膜およびB社の膜では90%程度の電流効率を示すが、C社の

膜ではこれよりいくぶん低く約80%である。もつとも、本実験はたゞ1枚の膜についての結果であるから、これをもつて直ちに膜の性能の良否を判定することはむづかしいが、各社とも相當に輸率の高い実用膜が開発されていることは理解できる。

3.4 ナトリウムイオンの電流効率

濃縮かん水中の陰イオンとしては塩素イオンが大部分を占めていたが、陽イオンとしてはナトリウムイオンのほかに相当量のマグネシウムイオンやカルシウムイオンが含まれている。したがつて、塩素イオ

ンに比較してナトリウムイオンの濃縮濃度は低い。それ故に、食塩を製造する目的として海水を濃縮する場合には、食塩の生成量はナトリウムイオンの電流効率に影響される。すなわち、ナトリウムイオンの電流効率が大きいほど食塩の濃縮効率が良いわけである。そこで、ナトリウムイオンの電流効率を算出し、電流密度との関係を求めた。

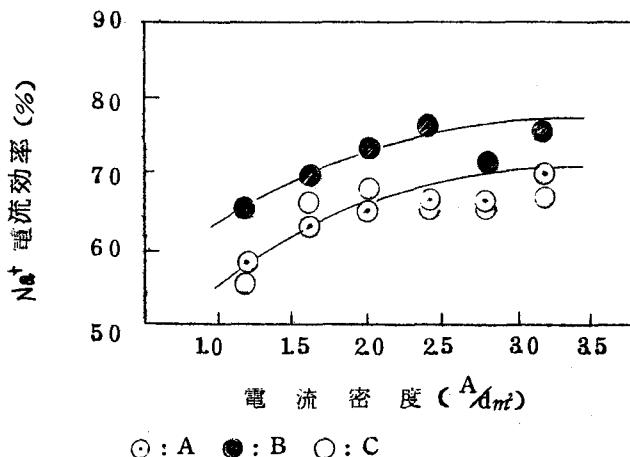


図5 ナトリウムイオン電流効率

これを図5に示す。図5から明らかのように、一般にナトリウムの電流効率は電流密度の増加に従つて増大する。

これは2価陽イオンの電流効率が電流密度の増加に

伴つて減少するためである。B社の膜は電流効率がいくぶん良いようであるが、C社の膜については膜の安定性が不十分であるためか明確な傾向は認められないがA社の膜とほぼ同程度と考えられる。

4 考察

4.1 濃縮液量

各社の膜の濃縮液量と電流密度との関係をみると、図6のようである。すなわち、いずれの膜もその濃縮液量(V)は電流密度(x)の増加に伴つて直線的に増大することがわかる。

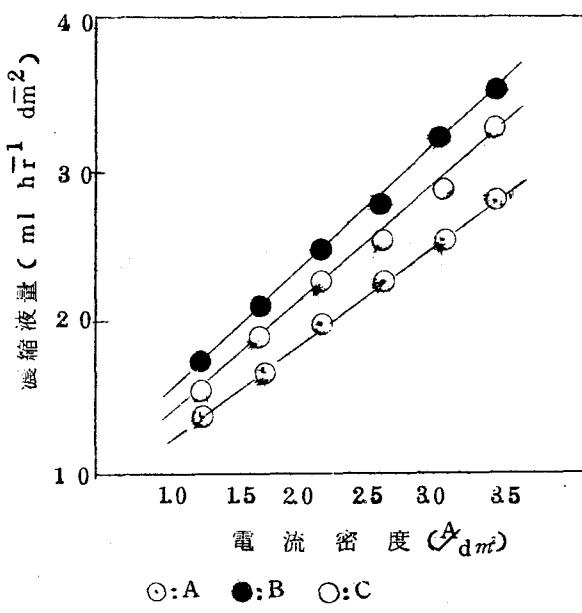


図6 濃縮液量

うである。 $B > C > A$ したがつて、この順位は、電気量当りのかん水の生成量の大きさとなる。

4.2 かん水の比重

かん水の比重と電流密度との関係を図7に示す。

図7から、いずれの膜で得られるかん水も、電流密度の増加に従つて比重は高くなることがわかる。そして、B社およびC社の膜は大体同程度の比重を示すが、

したがつて、図6からこれらの関係式を求めるとつきのようになる。
 $V_A = 7.2x + 5.0$
 $V_B = 9.2x + 5.9$
 $V_C = 8.3x + 5.5$
 上式から、海水濃縮の場合の電気浸透水量および拡散水量の大きさの順位ともにつきのよ

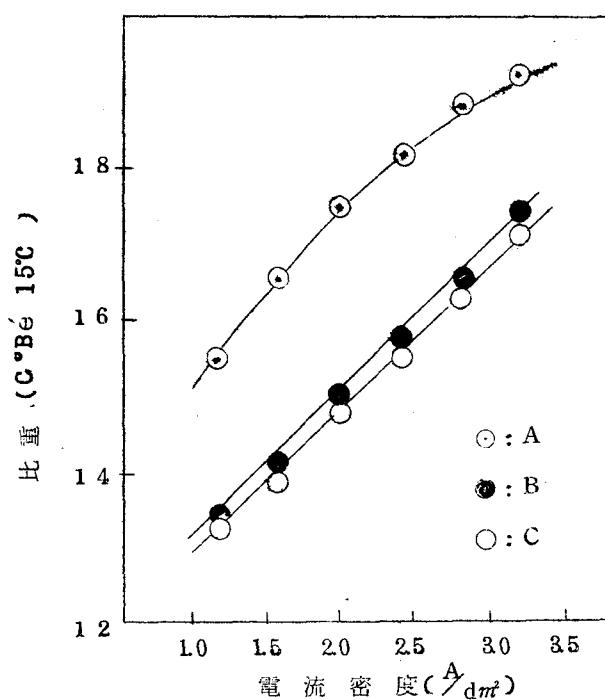


図7 かん水の比重 (1)

A社の膜ではそれよりもかなり高比重のものが得られることを示す。

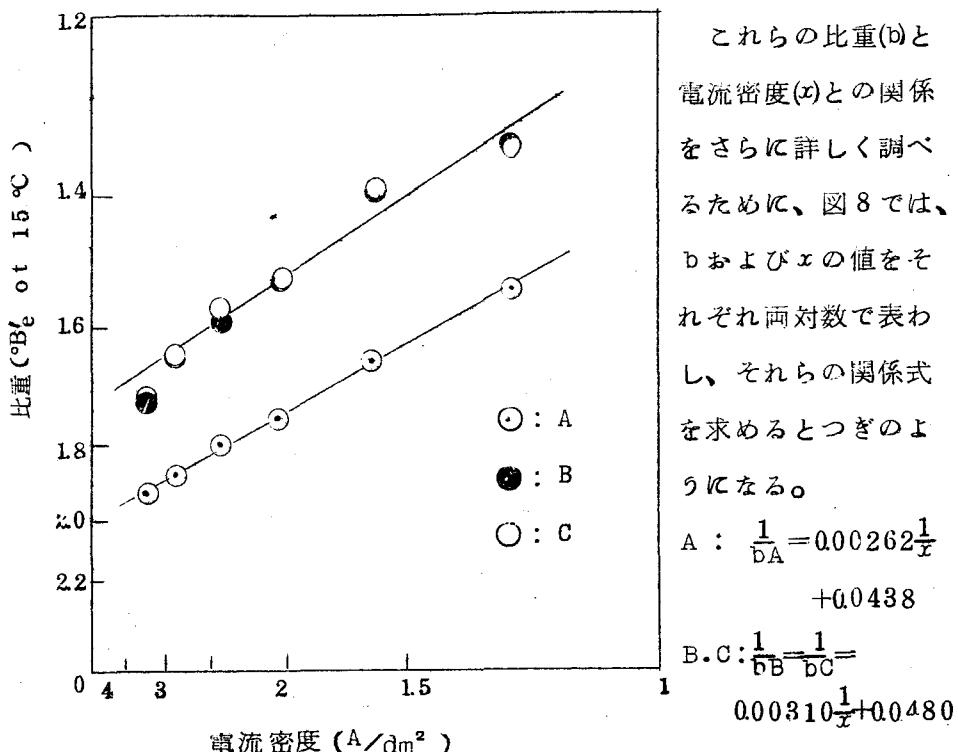


図8 かん水の比重 (2)

上式からわかるように、比重と電流密度はともに逆数をとると1次式が得られ、この式を用いると、各膜についての各電流密度ごとの理論的な比重値が算出できる。

4.3 塩素イオンの濃縮濃度

塩素イオンの濃縮濃度はすでに表4で示したが、これを図示すると図9のようになる。

図9から、高濃度のかん水を得る順位はつぎのようである。

$$A >> B > C$$

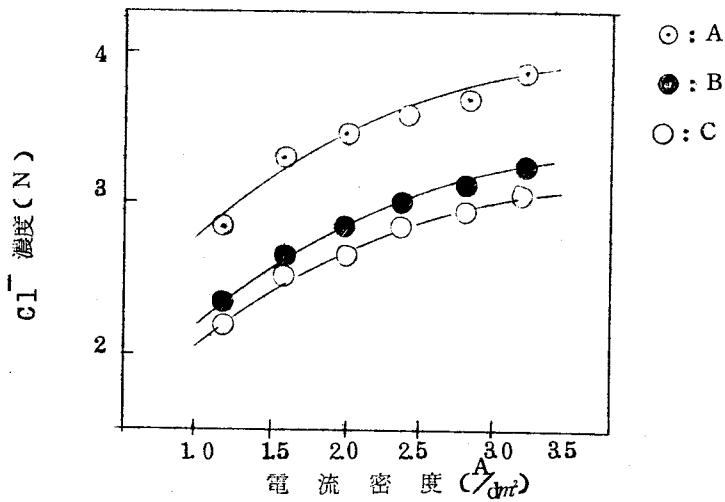


図9 塩素イオン濃度

4.4 硫酸イオンの濃縮濃度

さきに、各イオンの濃縮濃度の中で、硫酸イオンが最も大きな差のあることを知つたが、これを電流密度との関係図としてあらわしたが図10である。

図10で明らかによつて、硫酸イオンの濃縮濃度は3種類の膜について大きな差異が認められ、その大きさの順位は、C>>B>Aであり、中

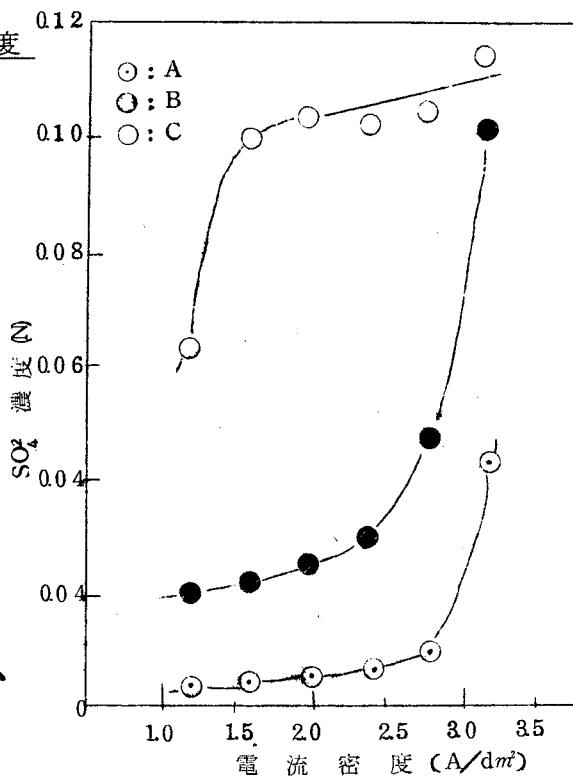


図10 硫酸イオンの濃度

でも A 社の膜は硫酸イオンの濃縮量が非常に低いことがわかる。

4.5 陰イオンの選択濃縮性

海水を濃縮する際に注意すべき点の 1 つは、硫酸カルシウムの析出の問題である。かん水中の硫酸イオンとカルシウムイオンの濃度が硫酸カルシウムの溶解度以上に達すると、硫酸カルシウムは結晶として析出する。この析出は電解槽中のみならずイオン交換膜の膜面上にも起こり、正常な運転が阻害される。さきに、著者が実験したように、純粋な塩化ナトリウム溶液の濃縮の場合には、電流密度を高くするとそれだけ高濃度の濃縮液が得られるが、しかしながら、海水の濃縮の場合には、硫酸カルシウムの析出のためにあまり高濃度のかん水を製造することは困難である。それ故に、硫酸イオンを通し難い陰イオン交換膜またはカルシウムイオンを通し難い陽イオン交換膜を用いると、工業的にそれだけ安全に高濃度のかん水を製造することができるようになる。したがつて、陰イオン交換膜における硫酸イオンの選択濃縮性は重要な問題である。一般に、陰イオン交換膜は塩素イオンよりも硫酸イオンを通し難いことが知られているが、特に硫酸イオン難透過性膜の開発も進められている。

さて、塩素イオンに対する硫酸イオンの選択濃縮係数を図 1.1 に示すが、この値は電流密度の影響を受けやすく、また膜の種類によつてもも非常に大きな差が認められた。

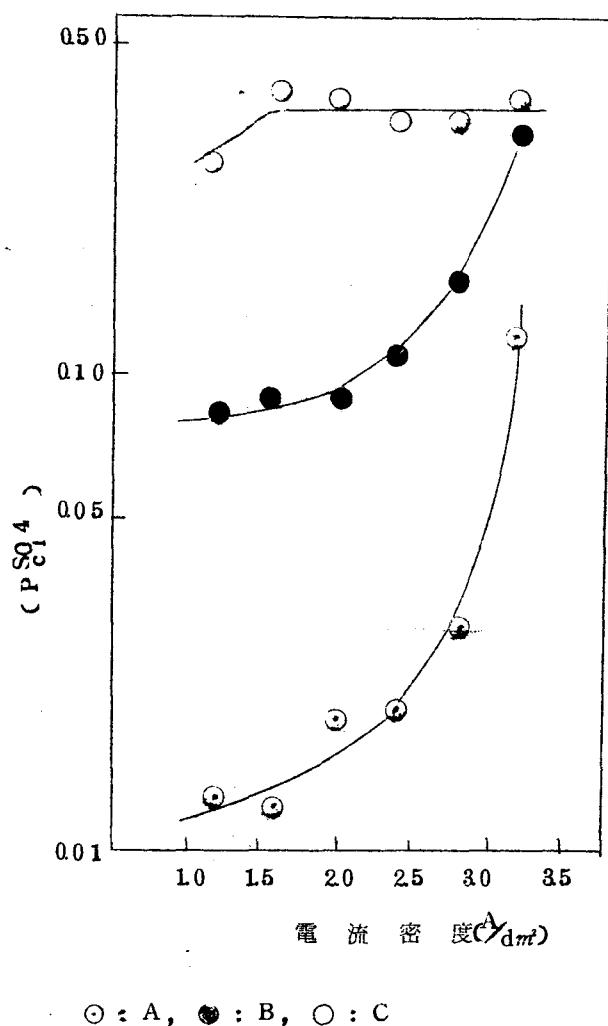


図 11 塩素に対する硫酸イオンの選択濃縮係数

図 11 から、最も硫酸イオンを通し難い A 社の膜では、電流密度が $2 A/dm^2$ 付近であると、硫酸イオンは塩素イオンの $\frac{1}{50}$ 程度の濃縮性を示すにすぎない。しかし、電流密度 $2.5 A/dm^2$ を越えると急激に硫酸イオンが濃縮されやすくなる。

この傾向は B 社の膜についても認められたが、硫酸イオンの透過性の比較的大きな C 社の膜では、電流密度の影響はほとんど認められない。

つぎに、塩素イオンに対する臭素イオンの選択濃縮係数を表 5 に示すが、臭素イオンは塩素イオンよりも相当に濃縮されやすく、低電流密度ほどこの傾向は顕著にあらわれる。そして、 P_{Cl}^{Br} の値は膜の種類によつて大きな差は認められなかつた。

表5 塩素イオンに対する臭素イオンの選択濃縮係数 (P_{Cl}^{Br})

膜 名	電流密度 (A/dm ²)					
	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2
A	1.75	1.51	1.61	1.69	1.54	1.26
B	1.77	1.71	1.62	1.73	1.71	1.44
C	1.65	1.51	1.69	1.66	1.56	1.36

また、塩素イオンに対する重炭酸イオンの選択濃縮係数は表6に示す。重

表6 塩素イオンに対する重炭酸イオンの選択濃縮係数 ($P_{Cl}^{HCO_3}$)

膜 名	電流密度 (A/dm ²)					
	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2
A	0.12	0.14	0.11	0.15	0.14	0.12
B	0.24	0.21	0.15	0.15	0.20	0.18
C	0.03	0.27	0.19	0.24	0.25	0.17

重炭酸イオンは塩素イオンよりも濃縮され難く、膜の種類によつてそれほど大きな差はない。

4.6 陽イオンの選択濃縮性

一方、陽イオンの選択濃縮性は、塩素イオンと硫酸イオン間の選択濃縮性のような著しい差のないことが報告されているが、ナトリウムイオンに対するカルシウム、マグネシウムおよびカルシウムの各イオンの選択濃縮係数は表7、表8および表9に示すように、本実験においてもこれらのイオンの濃縮性には大きな差は認められなかつた。

表7 ナトリウムイオンに対するカルシウムイオンの
選択濃縮係数 ($P_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$)

膜 名	電流密度 (A/dm ²)					
	12	16	20	24	28	32
A	211	183	159	163	158	125
B	162	142	133	125	121	113
C	205	0.87	0.72	1.15	1.04	1.20

表8 ナトリウムイオンに対するマグネシウムイオンの
選択濃縮係数 ($P_{\text{Na}}^{\text{Mg}}$)

膜 名	電流密度 (A/dm ²)					
	12	16	20	24	28	32
A	147	130	129	123	117	0.87
B	109	103	0.90	1.00	0.99	0.89
C	128	0.58	0.488	0.64	0.85	0.98

表7および表8のA社およびB社の膜についてみると、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオンは低電流密度では比較的濃縮されやすいが、高電流密度になると濃縮され難くなり、特にマグネシウムイオンはナトリウム

表9 ナトリウムイオンに対するカルシウムイオンの
選択濃縮係数 (P_{Na}^{K})

膜 名	電流密度 (A/dm ²)					
	12	16	20	24	28	32
A	182	186	184	179	172	162
B	175	1.76	1.64	1.66	1.60	1.45
C	159	1.49	1.44	1.51	1.54	1.45

イオンよりも濃縮され難くなる。この傾向は従来の研究結果ともよく一致し、前述のように、電流密度が増すとナトリウムイオンの電流効率が増加する原因である。C社の膜では、明瞭な傾向は認められなかつたが、他の膜に比べて2価陽イオンの濃縮性が相当に低い場合のあることは、陽イオン交換膜の選択濃縮性に関して興味深い。すなわち、塩化ナトリウムに対する電流効率を向上するには、2価陽イオンであるマグネシウムイオンやカルシウムイオンよりも1価陽イオンであるナトリウムイオンを透過しやすいような陽イオン交換膜を造り用いことが望ましいわけであるが、このような膜が実際に製造できる可能性を示すものであり、陽イオン交換膜のこれから改良研究の方向を示す点で注目すべきである。

カルシウムイオンはナトリウムイオンよりも濃縮されやすいことが知られているが、本実験の結果においてもこの傾向が明瞭に認められる。また、膜の種類および電流密度によつてはあまり大きな差はない。

結論

以上のこととを要約すると、

第1章においては、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを組み合わせた電解濃縮法により、中性、塩基性および酸性の各系における同種イオン間の選択透過性を調べ、特に、硫酸イオンが塩素イオンや水酸イオンに比べて陰イオン交換膜を非常に通り難く、その原因が、交換基との相互作用よりも膜の緻密度によるふるい効果の大きいことをビニロン膜を用いて明らかにした。加えて、交換基を持たないビニロン膜が塩素イオンと硫酸イオンの透過性において一般の陰イオン交換膜でみられるような選択透過性を示すことを見い出した。水酸イオンと塩素イオンは、水溶液中における移動度に大きな差があるにもかかわらず、陰イオン交換膜の通りやすさはほとんど変わらないことを認めた。アルカリ系における陰イオン交換膜の老化現象は、交換容量に変化がないが、四級化率の低下によることがわかつた。また、陽イオン交換膜では水素イオンはナトリウムイオンその他の陽イオンよりも非常に通りやすいことを確めた。なお、水酸イオンや水素イオンの特殊性は、他のイオンに比べて非電解透過量が非常に大きいことを指摘した。したがつて、イオン交換膜の動的輸率を測定する場合には、各イオンについての非電解透過量を求めて補正することが必要であり、特に、水酸イオンや水素イオンについては見のがすことができることを見い出した。

第2章においては、中性塩溶液の電解濃縮においては電流効率が非常に高いが、酸の混在する場合には電流効率の著しい低下を認め、その原因が水素イオンの陰イオン交換膜を通りやすいためであることを確めた。したがつて、膜の透過性と実際に濃縮される量比すなわち選択濃縮性とに大きな相異のあることを見い出し、前章で取り扱つた選択透過係数と選択濃縮係数との関係が透過イオンの濃縮室における残存率を

求めることにより解明された。このことから、特に、酸性溶液の電解濃縮における電流効率の低下は、他のイオンに比べて水素イオンの濃縮室での残存率が非常に低いことに起因することを明らかにした。一般に、イオン交換膜を用いる電解濃縮においては、選択透過性と選択濃縮性とは区別して取り扱わねばならないことを指摘した。

第3章においては、これらの基礎研究に基づいて、海水の電解濃縮を行なつたものであるが、海水の温度は四季により変わるものであり、また、用いる電流密度によって濃縮率に変化があるものと考えられるから、はじめに、食塩水を用いて電解濃縮を行ない、温度および電流密度の影響を明らかにし、主として、濃縮液量を電気浸透水量と拡散水量とに分けて、これらが濃縮濃度に及ぼす関連性を実験式を用いて解析し、つづいて、この理論的な取り扱いを、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の電解濃縮の場合に適用させ、最後に、種々のイオン交換膜を同一装置内に配置して全く同一条件下で各電流密度ごとに電解濃縮を行ない、生成する濃縮かん水の組成を明らかにして、工業化のための貴重な基礎資料を得たものである。

本研究は、姫路工業大学応用化学教室において高嶋四郎教授ならびに安積敬嗣助教授のご指導のもとに行なつたものであるが、この間に、ご懇篤なるご教示を賜わつた姫路工業大学石野俊夫学長ならびに終始叱咤鞭撻ご懇到なご示唆を載いた大阪大学堤繁教授田村英雄教授および諸先生方に深く感謝の意を表します。

本論文に関連した発表論文はつきの通りである。

- (1) 陰イオン交換膜に対する塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性
安積敬嗣、白子忠男、堂野礼三、日本塩学会誌、16, 234(1963)。
- (2) 陰イオン交換膜に対する水酸イオンと硫酸イオンの選択透過性
安積敬嗣、白子忠男、工業化学雑誌、67, 887(1964)。
- (3) 陰イオン交換膜に対する水酸イオンと塩素イオンの選択透過性

白子忠男，安積敬嗣，高嶋四郎，姫路工大研究報告，17,

29(1964)。

- (4) イオン交換膜に対する水素イオンとナトリウムイオンの選択透過性

白子忠男，安積敬嗣，日本塩学会誌，18, 80, (1964)。

- (5) イオン交換膜法による硫酸溶液の電解濃縮

白子忠男，堂野礼三，安積敬嗣，日本塩学会誌，18, 190(1964)。

- (6) 電解濃縮法によるイオン交換膜の動的輸率の測定

白子忠男，安積敬嗣，高嶋四郎，姫路工大研究報告，18, 69, (1965)。

- (7) イオン交換膜法による硫酸ナトリウム溶液の電解濃縮における硫酸添加の影響

白子忠男，安積敬嗣，日本塩学会誌，18, 224(1965)。

- (8) イオン交換膜を用いた電解濃縮における水素イオンとマグネシウムイオンの選択濃縮性

白子忠男，安積敬嗣，工業化学雑誌，58, 2226(1965)。

- (9) ビニロン膜における塩素イオンと硫酸イオンの選択透過性

白子忠男，安積敬嗣，日本塩学会誌，19, 289(1966)。

- (10) ビニロン膜に対する各種塩化物の拡散透過性

角田和成，白子忠男，安積敬嗣，高嶋四郎，姫路工大研究報告，19, 52(1966)。

- (11) イオン交換法によるかん水の組成

白子忠男，堂野礼三，高田英資，安積敬嗣，高嶋四郎，日本海水学会誌，20, 140(1966)。

- (12) イオン交換膜法による食塩水の電解濃縮における温度および電流密度の影響

白子忠男・安積敬嗣・高嶋四郎・工業化学雑誌、70, 5号

(1967)掲載決定。

(13) イオン交換膜法による塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液の電解濃縮

白子忠男・安積敬嗣・高嶋四郎・工業化学雑誌、70, 5号

(1967)掲載決定。

(14) ビニロン膜による加水分解膜の製法

高嶋四郎・安積敬嗣・白子忠男・堂野礼三・日本特許申請中。

引 用 文 献

- 1) W. Judd, W.A. McRae, J. Am. Chem. Soc., 72, 1044(1950).
- 2) J.H. Prescott, Chem. Eng., 72, 238(1965).
- 3) 清山, 山辺, "イオン交換樹脂", 日刊工業(1959).
- 4) 垣花, 成田, "最新イオン交換", 広川書店(1963).
- 5) 小坂, 清水, "イオン交換膜", 共立出版(1963).
- 6) 山辺, 妹尾, "イオン交換樹脂膜", 技報堂(1964).
- 7) 日本専売公社中央研究所, "イオン交換膜に関する研究報告", (1966).
- 8) F. Helfferich, "Ion Exchange", (1962), McGraw-Hill, New York.
- 9) R. Schlogl, "Stofftransport durch Membranen", (1964), Dr. D. Stein Kopff Verlag, Darmstadt.
- 10) 中沢, 尾上, 水谷, 工化, 61, 789(1958).
- 11) 山辺, 生産研究, 12, 40(1960).
- 12) 山辺, 田中, 妹尾, 工化, 63, 1907(1960).
- 13) 八幡屋・西原, 小田, 電化, 29, 381(1961).
- 14) 尾上, 水谷, 秋山, 電化, 29, 223(1961).
- 15) 山根, 水谷, 尾上, 電化, 30, 94(1962).
- 16) 尾上, 電化, 30, 335(1962).
- 17) 上井, 工化, 65, 832(1962).
- 18) 上井, 工化, 65, 1281(1962).
- 19) 安積, 堂野, 日塩誌, 16, 230(1963).
- 20) 安積, 堂野, 日化, 35, 400(1964).
- 21) Y. Mizutami, R. Yamane, T. I hara, H. Motomura, Bull. chem. Soc. Japan, 36, 361(1963).

- 22) 山根，水谷，本村，出尾，電化，32,277(1964).
- 23) Y.Mizutani,R.Yamane,H.Motomura,Bull.chem.Soc.Japan,38, 689 (1965).
- 24) 尾上，水谷，秋山，日特公，昭35-9417.
- 25) 杉原，平井，打越，日特公，昭36-8596,8597.
- 26) 本里，江川，田村，日特公，昭35-4790.
- 27) 江川，本里，工化，68,397(1965).
- 28) 高橋，小野里，工化，65,2062(1962).
- 29) 石橋，工化，61,798(1958).
- 30) 山辺，田中，妹尾，工化，63,1907(1960).
- 31) 尾上，水谷，山根，電化，27,482(1959).
- 32) 水谷，工化，65,1124(1962).
- 33) 織田，村越，斎藤，松田，電化，25,323(1957).
- 34) 永松，清山，坂井，電化，24,425(1956).
- 35) 山根，水谷，本村，電化，31,108(1963).
- 36) 山辺，田中，工化，33,1342(1960).
- 37) 妹尾，山辺，有合化，20,521(1962).
- 38) F.Bergsma,A.J.Staverman,Discussion Faraday Soc., 21,61(1956).
- 39) M.Seno,T.Saito,T.Yamabe,Bull.Chem.Soc.Japan,33,563(1960).
- 40) 山辺，田中，妹尾，日塗誌，14,238(1960).
- 41) T.Yamabe,M.Seno,T.Tanaka,I.Kamii,Bull.Chem.Soc.Japan,33,1740(1960).
- 42) A.J.Staverman,Traus.Faraday Soc.,48,176(1952).

- 43) G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., 75, 2883 (1955).
- 44) 織田, 村越, 斎藤, 松田, 電化, 24, 168 (1956).
- 45) K. Oda, T. Yawataya, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 673 (1956).
- 46) 小坂, 清水, "イオン交換膜", 共立出版 (1963). P.119.
- 47) M. A. Peterson, H. P. Greyor, J. Electrochem. Soc., 106, 1051 (1959).
- 48) 永松, 清山, 坂井, 電化, 24, 425 (1956).
- 49) T. R. E. Kressmann, F. L. Tye, Discussion Faraday Soc., 21, 185 (1956).
- 50) T. R. E. Kressmann, F. L. Tye, Discussion Faraday Soc., 55, 1441 (1959).
- 51) 木佐木, 真淵, 東洋曹達研究報告, 7, 41 (1963).
- 52) A. J. Rutgers, Y. Henkrikx, Trans. Faraday Soc., 58, 2184 (1962).
- 53) V. J. Frilette, J. Phys. Chem., 60, 435 (1956).
- 54) 石橋, 平野, 電化, 26, 28 (1958).
- 55) L. M. Raff, F. A. Iddings, G. W. Murphy, J. Phys. Chem., 64, 127 (1960).
- 56) T. Tomisawa, T. Saito, K. Oda, J. Electrochem. Soc., Japan, 33, 83 (1965).
- 57) 堂野, 岡本, 安積, 姫路工大研究報告, 17, 34 (1964).
- 58) F. C. Nachod, J. Schabert, "Ion Exchange Technology" Academic Press Inc., (1956). P.142.
- 59) W. G. B. Mandersloot, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1442 (1964).
- 60) 八幡屋, 浮橋, 糸井, 小田, 植村, 旭硝子研究報告, 3, 180

(1953).

- 61) 桑原, 清山, 坂井, 電化, 23, 409(1955).
- 62) 石橋, 清山, 坂井, 電化 25, 74(1957).
- 63) C. W. Carr, R. McClintock, K. Sollner, J. Electrochem. Soc., 109, 251(1962).
- 64) W. Subrahmanyam, N. LaKahminarayanaich, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 587(1961).
- 65) 田坂, 香川, 工化, 68, 1651(1965).
- 66) 田坂, 平井, 香川, 工化, 68, 1655(1965).
- 67) 山根, 電化, 31, 240(1963).
- 68) J. W. Jarvis, F. L. Tye, J. Chem. Soc., 1960, 620(1960).
- 69) 田坂, 香川, 工化, 68, 1646(1965).
- 70) Y. Oda, T. Yawataya, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 213(1957).
- 71) R. J. Stewart, W. F. Graydon, J. phys. Chem., 61, 164(1957).
- 72) 永松, 清山, 坂井, 電化, 24, 79(1956), 24, 321(1956).
- 73) D. K. Hale, D. J. McCauley, Discussion Faraday Soc., 21, 208(1956).
- 74) E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 51, 1235(1955).
- 75) K. H. Stern, E. S. Amis, Chemical Reviews, 59, 1(1959).
- 76) A. S. Tombalekian, H. J. Barton, W. F. Graydm, J. phys. Chem., 66, 1006(1962).
- 77) 織田, 村越, 斎藤, 松田, 電化, 24, 168(1956).
- 78) 尾上, 水谷, 山根, 高崎, 電化, 29, 187, 544(1961).
- 79) 尾上, 電化, 30, 189(1962).
- 80) 碇, 清山, 坂井, 電化, 24, 165(1956).

- 81) 清山, 電化, 21, 366(1953).
- 82) 八幡屋, 高分子, 3, 343(1954).
- 83) 小坂, 電化, 23, 656(1955).
- 84) 玉虫, 科学, 26, 457(1956).
- 85) 桑田, 吉川, 化学工業, 7, 214(1956), 7, 1085(1956).
- 86) 清山, 高分子, 5, 372(1956).
- 87) 吉川, 有合化, 15, 604(1957).
- 88) 木佐木, 杉岡, 東洋曹達研究報告, 1, 113(1957).
- 89) 坂井, 電化, 25, 554(1957).
- 90) 丸一, 伊藤, ケミカル・エンジニアリング, 3, 359(1958).
- 91) 八幡屋, 工化, 61, 769(1958).
- 92) 杉, ソーダと塩素, 10, 7(1959).
- 93) 吉野, 科学と工業, 34, 478(1960).
- 94) 山辺, 生産研究, 12, 40(1960).
- 95) J.R. Wilson, "Demineratization by Electrodialysis" 298(1960). Butler Research Scientific Publication.
- 96) 妹尾, 山辺, 生産研究, 13, 433(1961).
- 97) 杉原, 科学と工業, 35, 406(1961).
- 98) 山辺, 日塩誌, 15, 137(1961).
- 99) 岡, 電化, 29, 586(1961).
- 100) 坂本, 電化, 29, 62(1961).
- 101) 八幡屋, 化学工学, 26, 658(1962).
- 102) 清水, 小坂, 水本, 坂口, 沼田, 安積, 日塩誌, 15, 162(1961), 15, 237(1961), 16, 20(1962), 16, 127(1962).
- 103) 羽仁, 八幡屋, 化学工場, 6, 25(1962).

- 104) 坂本, 電化, 30, 692, 946(1962).
- 105) 西村, 科学と工業, 34, 362(1962).
- 106) 小坂, ノーダと塩素, 14, 83(1963).
- 107) 坂本, 電化, 31, 72(1963).
- 108) 山辺, 日塩誌, 16, 209(1963).
- 109) 世古, 化学と工業, 16, 696, 1394(1963).
-
- 110) 世古, 化学工場, 7, 39(1963).
- 111) 諏訪, 日塩誌, 16, 235(1963).
- 112) 清水, 小坂, 有合化, 21, 396(1963).
- 113) 山辺, 生産研究, 16, 69(1964).
- 114) 日本専売公社小田原試験場報告, 7, (1962), 8, (1963).
 9, (1964).
- 115) 尾上, 電化, 33, 530(1965).
- 116) 山辺, 電化, 33, 599(1965).
- 117) 糸井, 八幡屋, 電化, 33, 662(1965).
- 118) 清水, 藤田, 有合化, 23, 177(1965).
- 119) 世古, 電化, 33, 832(1965).
- 120) 本山, 平野, 岡, 海水誌, 19, 164(1965).
- 121) 山辺, 海水誌, 19, 311(1966).

昭和42年3月

白子忠男