

イオン交換膜電解透析における濃度分極現象

Concentration Polarization Effect in Ion-exchange Membranes Electrodialyses

妹尾 学・本田 和子・山辺 武郎

1. 緒言

イオン交換膜を隔膜として電解透析を行なう方法は、エネルギー効率の点からみて有利であり、現在種々の工業的応用が検討されている¹⁾。このとき遭遇する重要な問題の一つに濃度分極現象がある。膜一液界面には機械的に十分攪拌することのできない拡散層²⁾があり、膜一溶液系に外部起電力を加えイオンを電氣的に駆動すると、膜中と溶液中のイオンの輸率が異なることによって、膜一液界面すなわち拡散層にイオンが蓄積、あるいは拡散層のイオンが除去される。すなわち膜をさむ拡散層を中心として濃度の不均一分布が起こる。これが濃度分極として知られる現象であり、接する膜を通してイオンが電氣的に供給される拡散層ではイオンの蓄積が起こり、膜を通してイオンが電氣的に流れ出る拡散層ではイオンの除去が起こる。

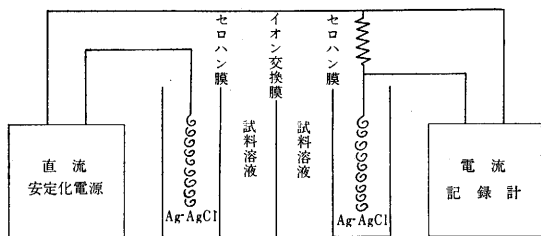
電流密度が大になり濃度分極が進むと、やがて脱塩側拡散層のイオン濃度は0になる。このとき系の電気抵抗は著しく大になるが、同時に拡散層周辺において水の解離が進み、生成した水素イオンおよび水酸化イオンの流れが電流を形成するようになる。この結果系のpHは変動し、陰極側で低下し陽極側で増大する。したがって濃度分極現象はまた中性攪乱現象と呼ばれることもある。

イオン交換膜電解透析において濃度分極が起こると、系の抵抗が増大し、エネルギー効率が著しく低下するとともに、処理溶液のpHが変動するので、電解透析の円滑な遂行に大きな妨げとなる。この効果を除去するためには、脱塩側拡散層のイオン濃度が定期的に0となる電流密度以下で操作を行わなければならない。この電流密度は限界電流密度と呼ばれ、溶液の組成、濃度、流速に関係することが知られている。

以上の現象は Kressman³⁾、Peers⁴⁾ によって指摘され、Rosenberg⁵⁾ の系統的研究によって解明されたが、それに続く内野⁶⁾、世古⁷⁾ などの研究は、必ずしも一致した結論を与えていない。われわれはこの問題をとり上げ系統的な研究を行なった。結果の一部をここに報告する。

2. 実験方法および結果

第1図に示した実験装置を使用した。安定化直流電源にはナショナル 112A 型あるいは菊水 722C 型を、電流



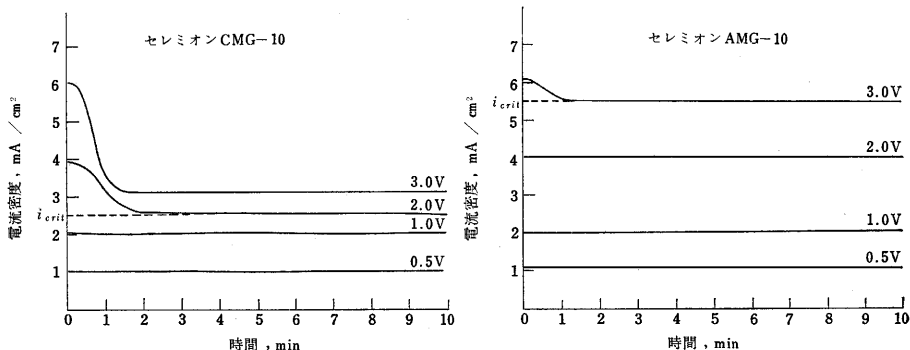
第1図 測定装置

記録計には東亜電波 EPR-2T 型高感度記録計を用いた。陽および陰イオン交換膜としては、それぞれセレミオン CMG-10、AMG-10 (旭硝子) を使用し、試料液には 0.05N の塩化ナトリウム、あるいは塩化カルシウム水溶液およびショ糖、寒天を含む 0.05N 塩化ナトリウム溶液を用い、電極には銀一塩化銀電極、電極液には 0.05N NaCl あるいは CaCl₂ 溶液を使用し、試料液との混合を防ぐためにセロハン (Visking) 隔膜を用いた。

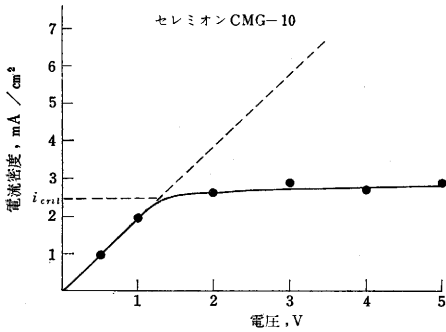
本報告の目的は濃度分極現象におよぼす膜の種類、電解質の種類、溶液粘度の影響を議論することであり、溶液濃度および流速の影響は後にゆずる。

濃度分極現象の強い出現は限界電流密度の測定によって特徴づけられる。本研究では限界電流密度をつぎの三つの方法で検知することを試みた。すなわち第一は外部電圧を加えてから系に流れる電流—時間曲線の測定、第二は電流—電圧曲線の測定、そして第三は電流—溶液 pH 曲線の測定である。これらの測定例を第 2~4 図に示した。それぞれの曲線から限界電流密度は、つぎのように決定される。

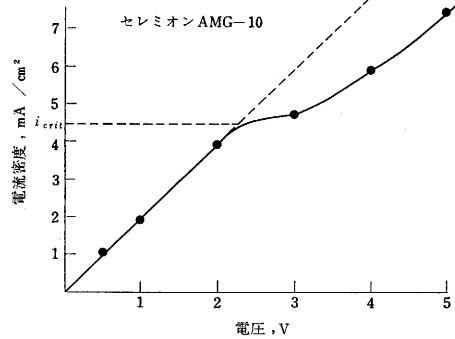
電流—時間曲線 電流密度が十分に小さいとき系を流



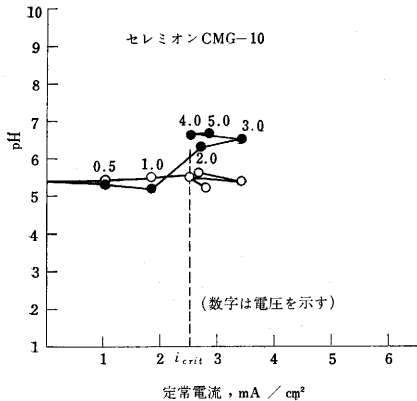
第2図 電流—時間曲線 0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液



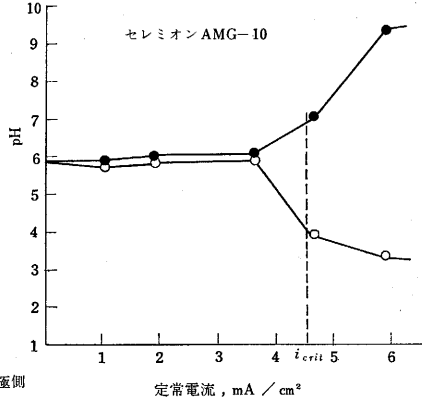
第 3 図 定常電流—電圧曲線



0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液



第 4 図 電流—溶液 pH 曲線 0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液



れる電流値は一定である。限界電流密度を越えると電流は時間の経過とともに減少する。すなわち初めイオン空乏の拡散層が形成されるために、容量性の電流が流れるが、拡散層が形成されると電流は減少し、もし他の状況たとえば水の解離などが起こらなければ、拡散律速の電流のみ流れる。よって電流が時間によらず一定でなくなる点をもって限界電流密度とすることができる。

電流—電圧曲線 系を流れる定常電流は濃度分極現象が起こらない限り、電圧に比例し、オームの法則が成り立つ。濃度分極が起こると拡散層を流れる電流、したがって系を流れる電流は拡散律速となるので、オームの法則からはずれず、はずれ点から限界電流密度が決定される。

電流—溶液 pH 曲線

度は、つぎのように求められる。陽イオン A、陰イオン Y を含む電解質溶液系を膜をよぎって流れるイオンの流束 J は、つぎの Nernst-Planck の式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} J_A &= -D_A \left(\text{grad } C_A + z_A C_A \frac{F}{RT} \text{grad } \phi \right) \\ J_Y &= -D_Y \left(\text{grad } C_Y + z_Y C_Y \frac{F}{RT} \text{grad } \phi \right) \end{aligned} \right\} (1)$$

第 1 表 限界電流密度および拡散層の厚み

系	限界電流密度 i_{crit} , mA/cm ²			拡散層の厚み* δ , cm
	電流—時間曲線	電流—電圧曲線	電流—pH 曲線	
陽イオン交換膜 セレミオン CMG-10				
0.05N NaCl 水溶液	4.4	4.5	4.5	2.87×10^{-2}
0.05N CaCl ₂ 水溶液	4.4	3.8	13.5	6.03×10^{-2}
0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液	2.6	2.6	2.7	4.97×10^{-2}
0.05N NaCl-55.6% ショ糖溶液	1.5	1.5	1.5	8.60×10^{-2}
0.05N NaCl-1.5% 寒天溶液	0.75	0.95	—	13.6×10^{-2}
陰イオン交換膜 セレミオン AMG-10				
0.05N NaCl 水溶液	7.4	7.5	8.0	2.62×10^{-2}
0.05N CaCl ₂ 水溶液	3.8	3.2	6.0	4.61×10^{-2}
0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液	5.0	4.7	4.8	4.18×10^{-2}
0.05N NaCl-55.6% ショ糖溶液	2.3	2.5	2.4	7.87×10^{-2}
0.05N NaCl-1.5% 寒天溶液	1.3	1.5	—	13.1×10^{-2}

* 電流—電圧曲線より求めた限界電流密度を用い、(6)、(7) 式から次の値を用いて算出した。

$D_{Na} = 1.337 \times 10^{-5}$, $D_{Ca} = 1.588 \times 10^{-5}$, $D_{Cl} = 2.037 \times 10^{-5}$ cm²/sec.

緒言に述べたように濃度分極が著しくなると、拡散層近くで水の解離が起こり溶液 pH が変動する。したがって溶液 pH を測定して濃度分極の知見を得ることができる。この方法は多くの研究者によって用いられたが

これから限界電流密度を決定することは、濃度分極と中性攪乱が同時に起こるといふ実験的検証を必要とする。

以上三つの方法を用いて測定した限界電流密度を第 1 表にまとめて示した。

3. 考 察

イオンの流れが拡散および電氣的駆動によってひき起こされると考えることによって限界電流密

研究速報

ここで D は拡散係数, C はモル濃度, z はイオン価, ϕ は電場, F はファラデー定数, R は気体定数, T は絶対温度である. 膜-液界面のごく近傍を考え, ここを流れるイオンの輸率を t とすると,

$$z_A J_A t_A = z_Y J_Y t_Y, \quad t_A + t_Y = 1 \quad (2)$$

また常に電気的中性の条件が満たされなければならないので

$$z_A C_A + z_Y C_Y = 0 \quad (3)$$

これらの条件の下で (1) を解き, 電流 i はつぎのように求められる.

$$i = F(z_A J_A - z_Y J_Y) \\ = F D_A D_Y \cdot \frac{(z_Y - z_A)(t_A - t_Y)}{z_A t_Y D_A + z_Y t_A D_Y} \cdot \left(\frac{C^\circ - C^{\circ d}}{\delta} \right) \quad (4)$$

ここで δ は拡散層の厚み, C° は溶液内部, $C^{\circ d}$ は拡散層の濃度で単位は等量濃度である. 限界電流密度 i_{crit} は (4) 式で $C^{\circ d} = 0$ とおいて

$$i_{crit} = \frac{F D_A D_Y C^\circ}{\delta} \cdot \frac{(z_Y - z_A)(t_A - t_Y)}{z_A t_Y D_A + z_Y t_A D_Y} \quad (5)$$

理想的陽イオン交換膜では $t_A = 1, t_Y = 0$

$$i_{crit} = \frac{F D_A C^\circ}{\delta} \left(1 - \frac{z_A}{z_Y} \right) \quad (6)$$

理想的陰イオン交換膜では $t_A = 0, t_Y = 1$

$$i_{crit} = \frac{F D_Y C^\circ}{\delta} \left(1 - \frac{z_Y}{z_A} \right) \quad (7)$$

以上の理論に基づいて第1表に示した結果を考察する.

(1) 各方法による限界電流密度 本研究において試みた三つの方法のうち, 電流-時間曲線および電流-電圧曲線より求めた限界電流密度は常に一致するが, pH 変化より求めた値は必ずしも一致しない. 特に陽イオン交換膜の場合, 多価イオンを含む場合著しい. 水の解離が濃度分極を起こした直後において必ずしも起こらないことは, 一般に水のなだれの解離は拡散層の構造と電位分布によって規定されると考えられることから, 当然期待されることであって, 中性攪乱現象を濃度分極現象と一応別箇のものと考えねばならないことを意味する.

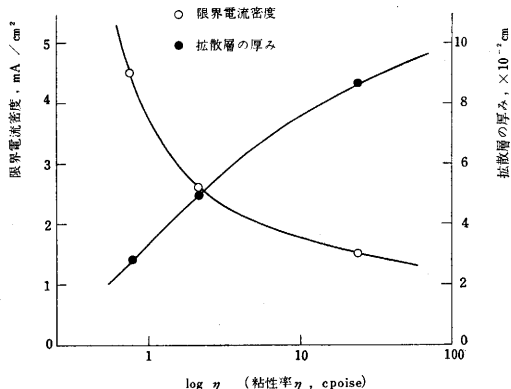
(6) および (7) 式を用い電流-電圧曲線から決定した限界電流密度より求めた拡散層の厚み δ を第1表にあわせて示した.

(2) 膜の種類による影響 塩化ナトリウム溶液を用いた場合, 限界電流密度は陰イオン交換膜におけるより陽イオン交換膜において小さい. これは上述の理論から水溶液中における輸率が塩化物イオンの方が大, すなわち $D_{Na} < D_{Cl}$ であることから当然予想される結果である. しかし溶液 pH の変動は陰イオン交換膜の場合においてはなほだしい. たとえば 0.05N NaCl 水溶液において pH の変動は陽イオン交換膜の場合 pH 単位1程度であるが, 陰イオン交換膜の場合5以上になる. このこと

に対応して限界電流密度以上における電流値の低下は陽イオン交換膜の場合著しい. 陰イオン交換膜の場合水の解離で生じた H^+ および OH^- のつくる電流が限界電流密度以上でかなり流れるからである.

(3) イオンの種類による影響 塩化カルシウム溶液を用いるとき塩化ナトリウム系の場合と逆に, 濃度分極は陰イオン交換膜において起こりやすい. このことは上述の理論で $D_{Ca} < D_{Cl}$ であるがイオン価項を含めて $3D_{Ca} < 1.5D_{Cl}$ であることから当然予想されることである. ただし拡散層の厚みが NaCl 系の場合と一致しないことは今後の検討を必要とする. また $CaCl_2$ 系の場合 pH 変動は NaCl 系に比べて小さい.

(4) 溶液粘度の影響 濃度分極の現象は拡散層の構造に強く依存する. 溶液粘度は拡散層の厚みを変えるので, 当然限界電流密度に大きく影響し, 粘度の増大によって限界電流密度は減少する. 挙動を第5図に示した.



第5図 限界電流密度と溶液粘度の関係
0.05N NaCl ショ糖溶液, セレミオン CMG-10

以上述べたように, 従来イオン交換膜電解透析の濃度分極現象について呈出されていた互いに矛盾する結果は, 統一的な立場から明らかに説明することが可能となった. たとえば世古⁷⁾ は濃度分極が陽イオン交換膜で起こりやすいと報じ, 内野⁶⁾ は陰イオン交換膜において顕著であると報告している. 本研究で濃度分極は NaCl 系においては陽イオン交換膜で起こりやすいが, pH 変動は陰イオン交換膜においてはるかに顕著であることが明らかになった. 中性攪乱現象は濃度分極現象と区別して考えられるべきであり, かなり複雑な現象である.

文献

(1963年9月30日受理)

- 1) 山辺武郎・清山哲郎 “イオン交換樹脂”(工業化学全書) 日刊工業新聞社 (1963)
- 2) W. Nernst, Z. physik. Chem., 47, 52 (1904)
- 3) T. R. E. Kressman, F. L. Tye, Discussion Faraday Soc., 21, 185 (1956)
- 4) A. M. Peers, Discussion Faraday Soc., 21, 124 (1956).
- 5) N. W. Rosenberg, C. E. Tirrell, Ind. Eng. Chem., 49, 780 (1957)
- 6) 内野哲也・中岡三郎・羽仁浩・八幡屋正, 電化, 26, 366 (1958)
- 7) 世古真臣 “最新イオン交換”(垣花秀武編), p. 497, 広川書店(1960)