

H318

酸回収のための電気透析用陽イオン交換膜の開発

(千葉大院工)○(学)浅利 勇紀・正司 信義・三好 和義・梅野 太輔・(正)斎藤 恭一*

1. 緒言 水素イオンを選択的に透過させ、金属イオンを透過させない水素イオン選択透過膜を用いた電気透析法によって、金属表面を処理した廃酸から金属イオンを含まない遊離酸を回収することができる¹⁾。廃酸回収の目的は、酸の濃縮回収および最終廃液の減量であり、用途によって水素イオン選択透過膜の電気浸透水を調節する必要がある。本研究では、電子線グラフト重合を適用して、高密度ポリエチレン (HDPE) フィルムから水素イオン選択透過膜のベースとなる陽イオン交換膜を簡便に作製することを提案する。作製した陽イオン交換膜の酸濃縮性能を評価し、市販膜 (旭硝子 (株) 製 SELEMION[®] HSF) と比較した。

2. 実験 1) 陽イオン交換膜の作製 作製経路を Fig. 1 に示す。まず、HDPE フィルム (厚さ 35 μm) に電子線を照射し、グリシジルメタクリレート (GMA) をグラフト重合し、GMA 膜を作製した。基材に対するグラフト鎖の重量増加率をグラフト率 (dg) として定義した。つぎに、亜硫酸ナトリウム (SS) を反応させ、SS 膜を作製した。イオン交換容量 (Q) を式 (1) によって算出した。

$$Q [\text{mmol/g}] = 10^3 X/W_d \quad (1)$$

ここで、 X および W_d は、それぞれスルホ基のモル数および陽イオン交換膜の乾燥重量である。

2) 硫黄元素の分布の測定 膜厚方向での硫黄元素の分布をエネルギー分散型 X 線分光法を使って観察した。

3) 酸濃縮試験 電気透析槽 (電流密度 30 mA/cm^2 , 有効膜面積 8.0 cm^2) を使ってモデル廃酸 (0.5 mol/L 硫酸) を濃縮した。このとき、対膜には SELEMION[®] AAV を用いた。濃縮液の回収酸濃度 (C_{H^+}) を中和滴定によって定量した。また、水素イオンに対する水の透過流束比 (t_w) を式 (2) によって算出した。

$$t_w [-] = J_w / J_{H^+} \quad (2)$$

ここで、 J_w および J_{H^+} は、それぞれ定常状態での水および水素イオンの透過流束である。

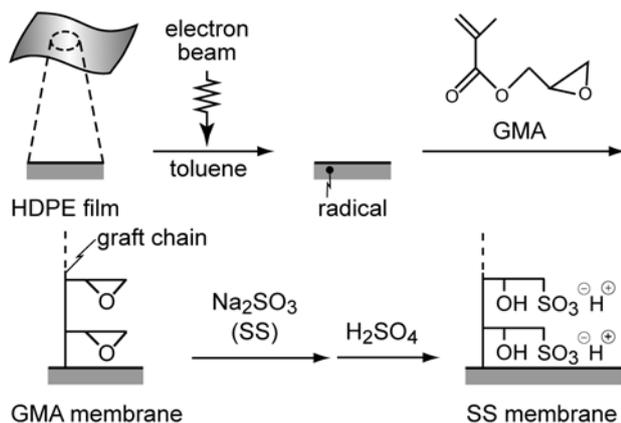


Fig. 1 Preparation scheme of cation-exchange membrane

3. 結果および考察 1) 膜厚方向でのスルホ基の分布と膜厚の変化 膜厚方向における硫黄元素の分布すなわちスルホ基の分布を Fig. 2 に示す。SS 膜のスルホ基は dg の増加に伴い膜内部まで導入され、膜厚は dg の増加に伴い増加した。これは、重合時間の増加に伴い膜外面から膜内部へグラフト鎖が付与され、膜厚が膨潤するためである²⁾。

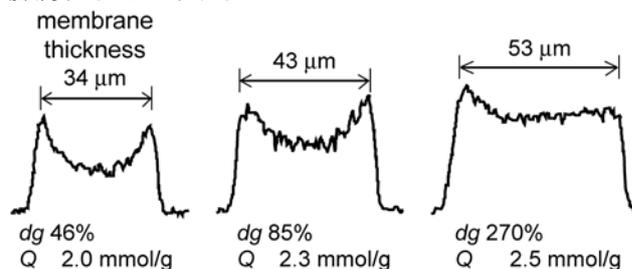
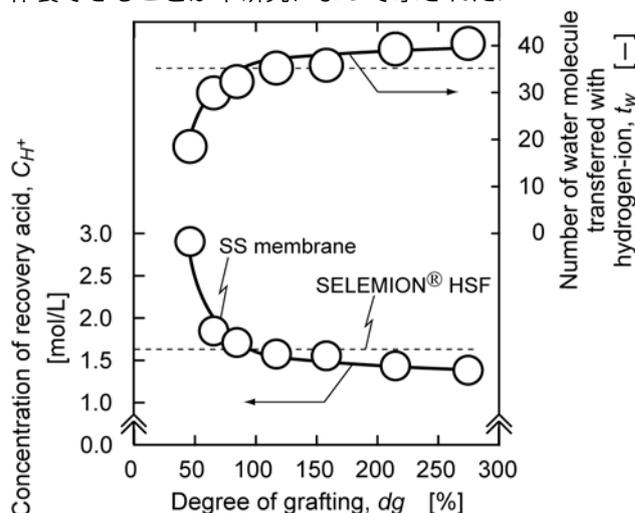


Fig. 2 Profiles of sulfur across SS membranes

2) 酸濃縮性能の市販膜との比較 C_{H^+} と dg との関係および t_w と dg との関係を Fig. 3 に示す。 C_{H^+} は dg の増加に伴い減少し、 t_w は dg の増加に伴い増加した。これは、 dg の増加すなわち Q の増加に伴い膜の含水率が増加するためである。SS 膜での C_{H^+} の最大値は 2.9 mol/L であり、SELEMION[®] HSF での C_{H^+} 1.6 mol/L の 1.8 倍であった。また、SS 膜での t_w の最大値は 40 であり、SELEMION[®] HSF での t_w 35 の 1.1 倍であった。 t_w 値の大きい陽イオン交換膜は廃液となる廃酸量を減量できる。一方、 t_w 値の小さい陽イオン交換膜は高濃度の酸を回収できる。SS 膜の dg を変化させることによって、両用途の陽イオン交換膜を簡便に作製できることが本研究によって示された。

Fig. 3 Performance of electro dialysis of H_2SO_4

引用文献 1) N. Shoji, *MEMBRANE*, **23**, 229-234 (1998).
2) Y. Asari, et al., *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 387-394 (2009).

* E-mail : marukyo@faculty.chiba-u.jp TEL : 043-290-3439