

离子交换膜电渗析法浓缩各种氯化物溶液

1. 绪 言

作者以前在电渗析浓缩食盐水中,把通过离子交换膜的水的迁移量,区分为伴随着离子的水合水和扩散水并提出处理的方法。明确了它们与浓缩液浓度的定量关系^[1],而后应用这个方法从 NaCl 和 CaCl₂ 的各个单独溶液的电渗析浓缩结果预想了两者混合液的浓缩液浓度^[2],还有,前报^[3]进行了各种卤素化合物溶液的电渗析浓缩,求取了各自的水合水量和扩散水量。

本报告,用同样的电渗析浓缩法,进行了各种氯化物溶液的实验,求取了钠、锂、铵、钙及镁各种氯化物的水合水量。还有,对于溶解度小直接测定有困难的 KCl,则与 MgCl₂ 或 CaCl₂ 配成混合溶液,进行电渗析浓缩,由此间接地求得水合水量。

2. 实 验

本实验用的装置和方法与前报^[3]相同。

3. 结果及考察

LiCl, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂ 及 CaCl₂ 各自单独溶液约为 1 当量,在 20℃ 下电渗析浓缩的结果列于表 1。

从表上可以看出,无论那一种情况,尽管电流密度有大幅度的变化,但电流效率几乎可看作为一定值,因此可把两者关系象前报^[3]一样作图,求取的各个单位浓缩当量(毫克当量/安,小时),值如表 2 所示。

用前报^[3]的方法,绘成浓缩液量与浓缩当量的关系图及浓缩液浓度的倒数与浓缩当量倒数的关系图,从两个关系图求得单位电渗透水量(毫升/毫克当量)及扩散水量(毫升/小时,分米²),其结果列于表 3 和表 4。

从电渗透水量值求出水合水量(克分子水/克分子)如表 5。

其次,由于 KCl 比上述氯化物的溶解度小,单独的溶液会析出结晶,在同一条件下难于进行电渗析浓缩,因此进行了与 MgCl₂

表 1 各种氯化物(1N)单独溶液的电渗析浓缩(20℃)

电流密度 (安培/分米 ²)		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
浓 缩 液 量 (毫升/小时,分米 ²)	LiCl	—	8.5	11.4	15.2	17.0	—	23.5
	NaCl	4.4	7.8	10.4	12.8	15.0	—	—
	NH ₄ Cl	—	7.6	10.2	12.9	14.9	17.5	20.3
	MgCl ₂	—	8.2	11.2	14.8	17.2	—	23.1
	CaCl ₂	—	7.3	9.9	12.3	14.1	—	18.9
浓 缩 当 量 (毫克当量/ 小时,分米 ²)	LiCl	—	30.0	43.0	62.6	72.1	—	105.3
	NaCl	14.1	29.9	45.1	59.4	72.5	—	—
	NH ₄ Cl	—	26.7	40.7	55.2	66.9	83.1	98.5
	MgCl ₂	—	31.0	45.9	64.4	77.6	—	107.4
	CaCl ₂	—	29.3	44.2	58.1	68.9	—	95.6

浓缩液浓度 (N)	LiCl	—	3.41	3.77	4.12	4.24	—	4.48
	NaCl	3.21	3.83	4.34	4.64	4.83	—	—
	NH ₄ Cl	—	3.51	3.99	4.28	4.49	4.75	4.85
	MgCl ₂	—	3.78	4.10	4.35	4.51	—	4.65
	CaCl ₂	—	4.02	4.46	4.72	4.89	—	5.06
电 流 效 率 (%)	LiCl	—	80.4	76.8	83.9	77.3	—	80.6
	NaCl	74.0	80.1	80.6	79.6	77.5	—	—
	NH ₄ Cl	—	71.5	72.7	74.0	71.7	74.2	75.5
	MgCl ₂	—	83.1	82.0	86.3	83.2	—	82.2
	CaCl ₂	—	78.5	79.0	77.9	73.9	—	73.2

表 2 单位浓缩当量(毫克当量/安, 小时)

LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	CaCl ₂
29.8	29.4	27.2	31.5	28.6

表 4 扩散水量(毫升/小时, 分米²)

LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	CaCl ₂
3.05	2.70	2.60	2.30	2.25

表 3 单位电渗透水量(毫升/毫克当量)

LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	CaCl ₂
0.194	0.170	0.186	0.193	0.173

表 5 水合水量(克分子水/克分子)

LiCl	NaCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	CaCl ₂
10.8	9.4	10.3	20.8	19.2

表 6 MgCl₂(0.7N) 与 KCl(0.3N) 混合溶液的电渗析浓缩(20°C)

电 流 密 度 (安/分米 ²)		2.0	3.0	4.0	5.0	7.0
浓 缩 液 量 (毫升/小时, 分米 ²)		7.6	10.5	13.0	15.6	20.7
浓 缩 当 量 (毫克当量/小时, 分米 ²)	K	12.7	18.5	23.5	29.5	41.4
	Mg	16.9	26.2	34.3	44.0	61.9
	Cl	29.6	44.4	57.8	73.5	103.3
浓 缩 液 浓 度 (N)	K	1.63	1.73	1.86	1.89	2.00
	Mg	2.17	2.50	2.64	2.82	2.99
	Cl	3.80	4.23	4.45	4.71	4.99
电 流 效 率 (%)	K	34.0	32.5	31.5	31.6	31.7
	Mg	45.3	46.8	46.0	47.2	47.4
	Cl	79.3	79.3	77.5	78.8	79.1
选 择 浓 缩 系 数 P_{Mg}^K		1.75	1.61	1.60	1.56	1.56

表 7 $\text{CaCl}_2(0.7\text{N})$ 与 $\text{KCl}(0.3\text{N})$ 混合溶液的电渗析浓缩(20°C)

电 流 密 度 (安/分米 ²)		2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
浓 缩 液 量 (毫升/小时, 分米 ²)		7.16	9.50	12.2	14.0	15.7
浓 缩 当 量 (毫克当量/小时, 分米 ²)	K	12.1	15.9	24.7	29.3	33.1
	Ca	16.6	27.4	34.7	42.2	48.3
	Cl	28.7	43.3	59.4	71.5	81.4
浓 缩 液 浓 度 (N)	K	1.70	1.68	2.04	2.09	2.12
	Ca	2.32	2.88	2.85	3.02	3.08
	Cl	4.02	4.56	4.89	5.11	5.20
电 流 效 率 (%)	K	32.5	28.5	33.2	31.4	29.2
	Ca	44.6	48.9	46.4	45.2	43.1
	Cl	77.1	77.4	79.4	76.6	72.3
选 择 浓 缩 系 数 P_{Cl}^{K}		1.70	1.52	1.67	1.61	1.60

及 CaCl_2 各自混合液的电渗析浓缩实验。原液的浓度, KCl 都为约 0.3N , MgCl_2 或 CaCl_2 为 0.7N , 进行的实验结果如表 6 和表 7 所示。

以表 6 及表 7 的结果与各自单独溶液的情况一样作图, 求得的 KCl 单位电渗透水量为 0.15 毫升/毫克当量, 水合水量为 8.3 克分子水/克分子。

在此, 把各氯化物的水合水量与离子半径关系绘成图 1, 可以看到是非常规则的, 表明了用本法得到的值是妥当的。

把扩散水量的测定值与在 1N 及 4.5N 各

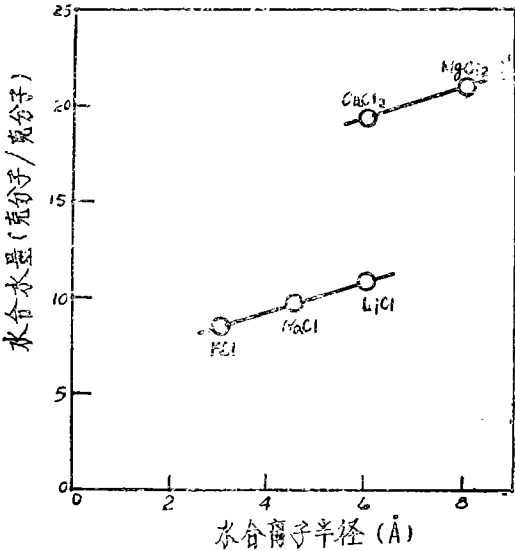


图 1 膜中水合水量与水合离子半径

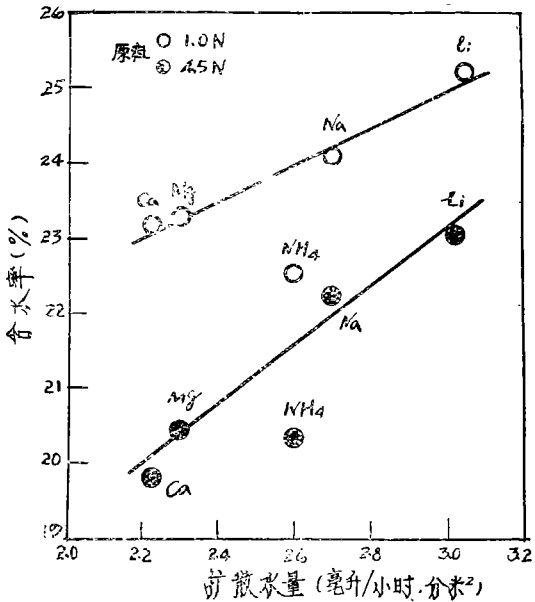


图 2 含水率与扩散水量

单独溶液中分别测定的膜含水率关系作成图 2, 除 NH_4Cl 外, 可看到明显的规律性。

文 献

- [1] 白子, 安积, 高嶋, 工业化学杂志, 70, 647(1967)
- [2] 白子, 安积, 高嶋, 工业化学杂志, 70, 791(1967)
- [3] 白子, 堂野, 安积, 高嶋, 姫路工大研报, 26 A 71(1973)
译自《姫路工业大学研究报告》
No 26 A, 75, (1973)