

# “海水の選択的濃縮” Selective concentration of Sea water

木 佐 木 尚  
Hisashi Kisaki  
杉 岡 輝 明  
Teruaki Sugioka

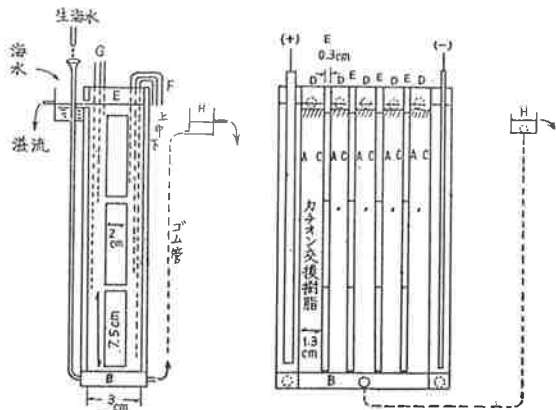
## 1. 緒 言

イオン交換膜を用いる多室式電解透析法により海水を濃縮する場合、主成分である  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Cl}^-$  の輸率が大きく、副成分たる  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  等の輸率は小さいことが望ましい。しかるに一般のイオン交換膜を使用せる実験の結果は、これ等成分イオンの輸率の比は海水中の当量分率の比に略等しいことが示されている<sup>(1)</sup>。即ちかかる状態で海水の濃縮を行う限り、原海水と殆んど同一の組成をもつ濃縮海水を得、必然的に精製工程を要する。

よって混合溶液中成分の分離を連続的に行う為、イオン交換膜にイオン交換樹脂を併用して選択的濃縮の可能性を検討してみた。

## 2. 装置並びに操作

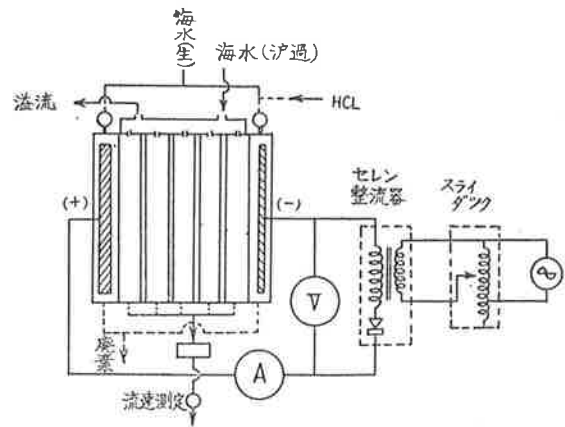
一般のカチオン交換樹脂は、金属イオンの電荷が増大する程交換吸着し易い<sup>(2)~(4)</sup>。それ故多室式電解透析槽の稀釈室にカチオン交換樹脂を充填して電場を作用すれば、先ず混合溶液中の多価金属イオンが泳動的に濃縮される。残存液中に  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  イオン等の比率が増大する故、これを更に濃縮すれば幾分なりとも分離せられた溶液を得る筈である。そこで混合溶液として海水をとり、第1図の装置を製作した。



第1図 装置略図 A: アニオン交換膜 C: カチオン交換膜

濃縮槽本体はビニール板を接着してつくり、側壁内側の溝中に、上中下と等しい大きさに区切った濃縮室(E)を挿入してある。この室には各々に液を溢流させるサイフォン(F)と空気抜き(G)をつけ、他は完全に接着して独立の室とした。かかるものを4個と稀釈室が5室、即ち電極室と合せて5Unitsのセルから成り、濃縮室が3段に分かれた形である。濃縮室(E)間の間隙は自ら稀釈室(D)を構成するが、ここに予め海水と平衡させておいたカチオン交換樹脂を海水中にて自然沈降の状態で充填する。陰極はニッケル板、陽極はカーボンを用いた。

海水は濾過したものを、上部の分配孔を通じて5つの稀釈室に、常に同一 level で存在する様に入れる。各稀釈室の樹脂間を脱塩されつつ下ってきた海水は底の(B)室に集まり、(H)の箱から廃棄される。(H)を上下に動かすことによって海水の流速を調節した。陰陽両電極室は底から各々に生海水を流し込み、上部より廃棄した。特に陰極室は生成するアルカリを中和する為 HCl 酸性とした。液の流れ及び電気的結線は第2図に示した如くである。



第2図 液流及び結線

なほこれに使用したイオン交換膜は、陰陽共に東洋ソーダ製の不均質膜であり、充填せる樹脂は Sulfon基を有する強酸型 Duolite C-20 又は Carboxyl 基

を有する弱酸型 Duolite CS-101 の 2 種類である。実験に使用した各樹脂の粒度分布は第 1 表に示した如くである。これを海水中で自然沈降させた時の空隙率は Duolite C-20 が 0.344 Duolite CS-101 が 0.294 である。

第 1 表 イオン交換樹脂粒度分布  
空隙率 比容積

Tyler メッシュ	粒子径 (mm)	Duolite C-20 %	Duolite CS-101 %
>20	0.833	0	0
20- 32	0.495	5.8	46.4
32- 42	0.351	39.9	46.8
42- 80	0.175	45.5	6.8
80-100	0.147	8.8	0
100>		0	0
空隙率		0.344	0.294
比容 cc/wetR lgr		1.23	1.19

斯く縦に適当な速さで海水を流し、同時にその途中横方向に電場を作用させて濃縮を行う場合、此のプロセスを規定する要因として次のものが考えられる。

1. 装置の形状（樹脂相の厚さ、長さ）
2. イオン交換樹脂及び膜の特性
3. 脱塩を受ける混合溶液の濃度、流速、PH、温

度

4. 電流密度

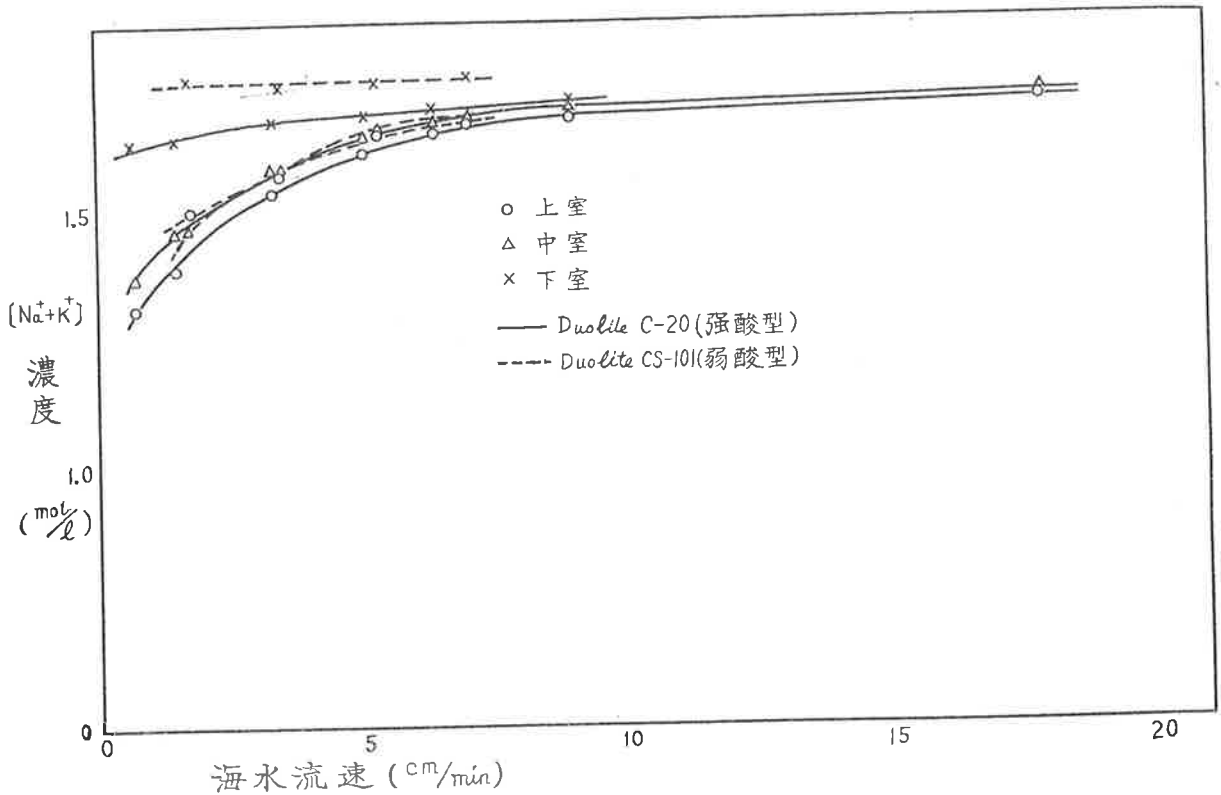
これらの中、樹脂層の長さや厚さは重要なものと思われるが、図に記入したものに固定した。即ち各室当り、長さ7.5cm、厚さ1.3cm、イオン交換膜の有効面積は何れの室も 15cm<sup>2</sup>である。測定は取得した濃縮液の濃度を参考にして常に定常状態で行った。本装置では早い場合は1.5時間、遅い場合は約 10時間で此の状態に達した。

分析法 Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> は Eriochlom Black T を指示薬として ETA 試薬により先ず全濃度を知り、次に Murexide を指示薬として Ca<sup>++</sup> を知り、その差を Mg<sup>++</sup> の濃度とした。又アニオンについては、一定量の Ba Cl<sub>2</sub> 溶液を過剰に加えて残存 Ba<sup>++</sup> を ETA 試薬で滴定することにより SO<sub>4</sub><sup>--</sup>及び CO<sub>3</sub><sup>--</sup>の合濃度を知る。更に硝酸銀溶液で Mohr 法に従い Cl<sup>-</sup> と Br<sup>-</sup> の合濃度を測定した。海水中他の成分は非常に微量なる為無視し、イオンバランスから Na<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の合濃度を算出した。

3. 実験結果

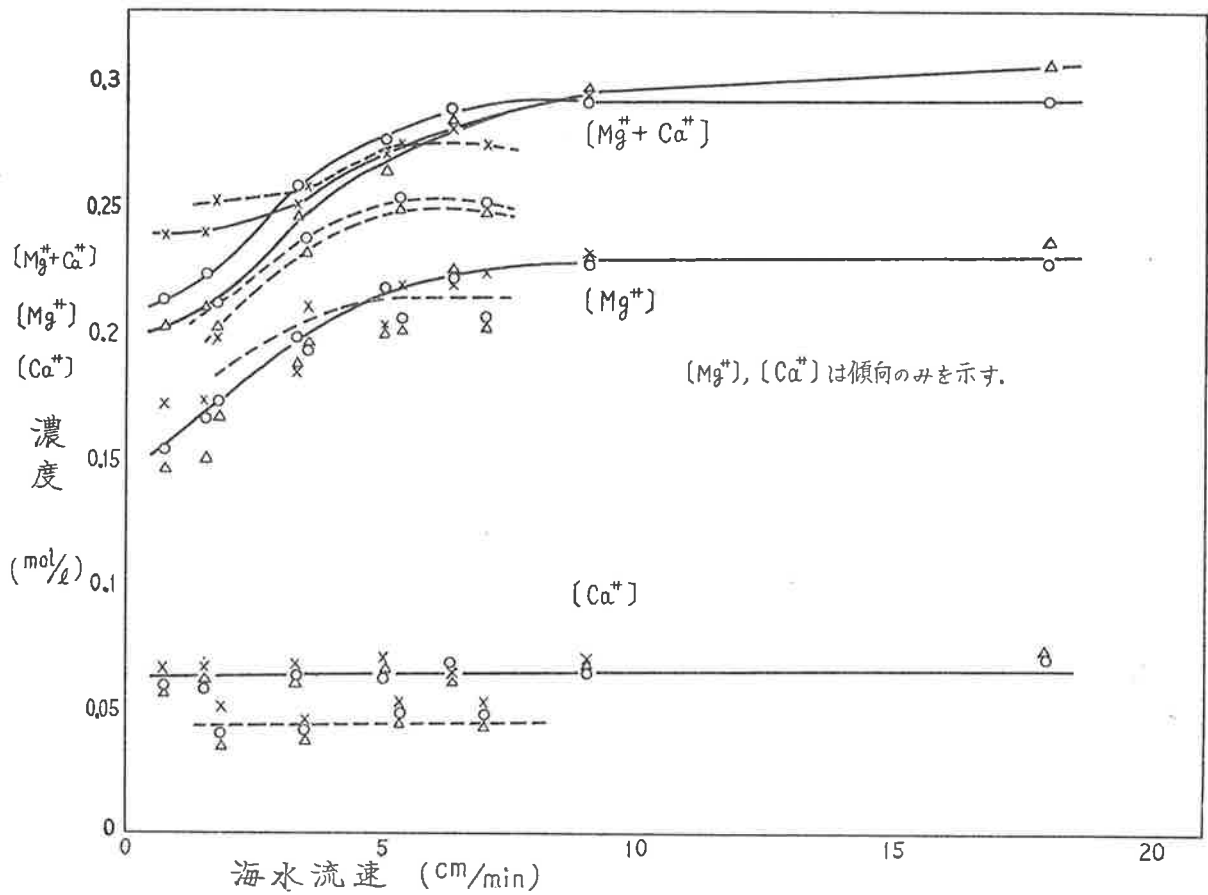
(i) 海水流速と濃縮液中成分の濃度

電流密度 2 A/dm<sup>2</sup>、温度は室温で海水流速を変化させて定常濃縮を行った結果、得られた濃縮液中の各イオン濃度は、第 3, 4, 5 図に示した如くであった。

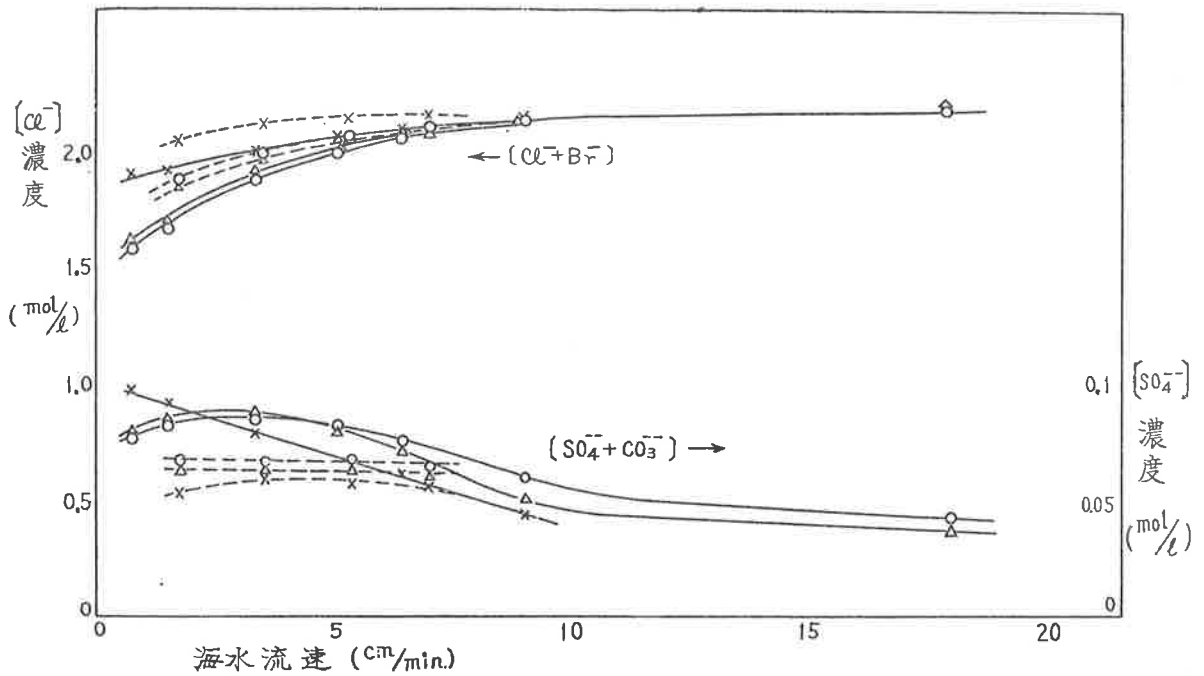


第 3 図 海水流速と一価カチオン濃度

C.D. 2 A/dm<sup>2</sup>



第4図 海水流速と二価カチオン濃度 CD. 2 A/dm<sup>2</sup>



第5図 海水流速とアニオン濃度 CD. 2 A/dm<sup>2</sup>

ここで横軸にとった流速は、一定時間に各稀釈室を流下せる液量は等しいと仮定して、稀釈室の大きさや樹脂空隙率とから算出している。

なお Duolite CS-101 (弱酸型) の場合は下室に向いた稀釈室にはイオン交換樹脂の代わりに砂をつめて実験を行った。理由は残存液中に目的とする1価カ

チオンの比率が大きくなる故に2価イオンに対し選択交換性の大きい樹脂を除き、且つ電流分布を出来るだけ均一にする為である。図中○印は上室、△印は中室、×印は下室における値を示し、実線は Duolite C-20 点線は Duolite CS-101 を使用した場合の値である。

之等の測定値より  $[Mg^{++}+Ca^{++}]/[Na^{++}+K^{+}]$  を求めた。即ち1価イオンと2価イオンの比を、海水中の値と較べてみたのが第2表である。

第2表 海水流速と濃縮液中カチオン比

海水中  $[Mg^{++}+Ca^{++}]/[Na^{++}+K^{+}] = 0.132 \sim 0.134$   
 (当社周辺) 実測  
 電流密度  $2 A/dm^2$  Duolite C-20 空隙率 0.344

実験 ho.	流 速 cm/min	上 室	中 室	下 室
15	0.74	0.160	0.149	0.146
10	1.50	0.162	0.144	0.146

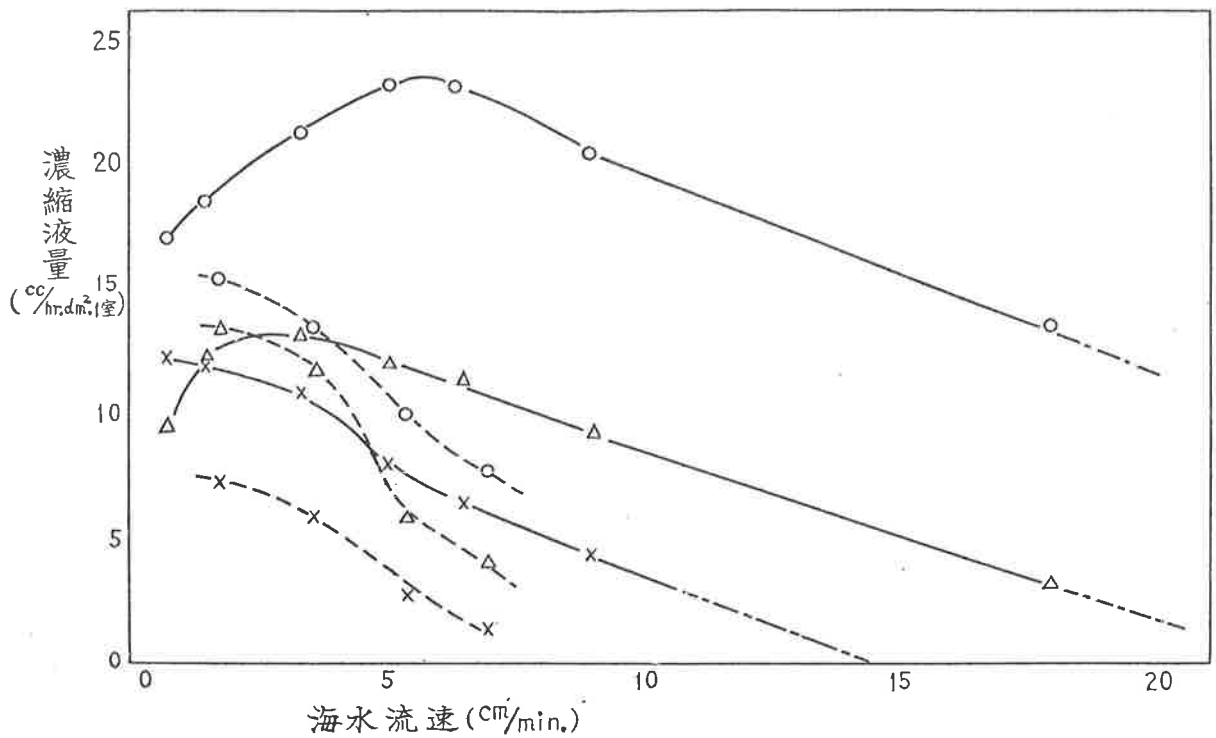
8	3.36	0.169	0.157	0.148
12	5.08	0.179	0.159	0.161
9	6.34	0.167	0.176	0.171
11	8.96	0.178	0.178	0.181
14	17.9	0.172	0.178	—

Duolite CS-101 空隙率 0.294  
 砂 空隙率 0.450

23	1.91	0.147	0.138	0.126
25	3.82	0.150	0.144	0.125
24	5.73	0.149	0.145	0.128
22	7.64	0.151	0.149	0.129

なお参考の為に濃縮液流量を第6図に示したが、上中下各室では海水流速の異った点で最大流量を示している。

第6図 海水流速と濃縮液量 C.D.  $2 A/dm^2$

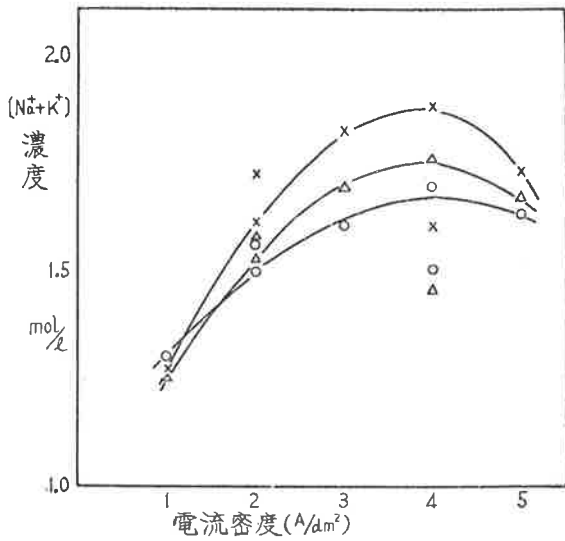


(10) 電流密度と濃縮液中成分の濃度

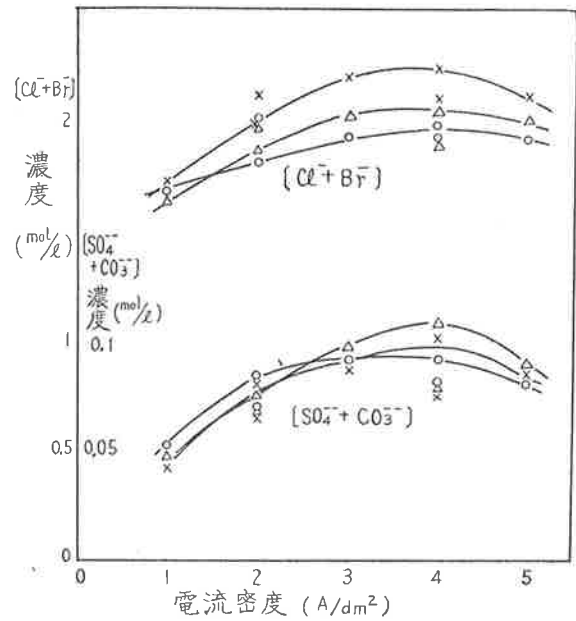
海水流速  $3 cm/min$  で、電流密度を種々変化させて濃縮液中成分イオンの濃度、流量を測定した結果が

第7, 8, 9図及び第10図である。弱酸型イオン交換樹脂の場合は、(1)の実験と同様最下段の稀釈室には砂を充填している。

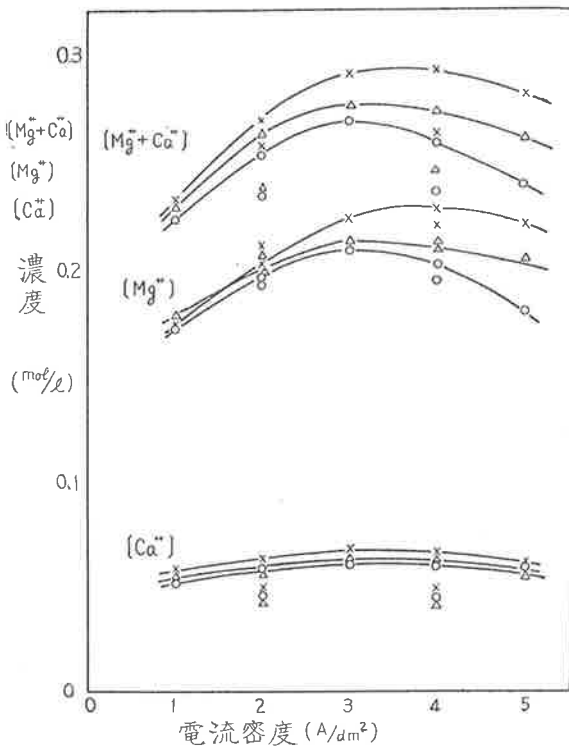
第7図 電流密度と一価カチオン濃度  
海水流速 3 cm/min



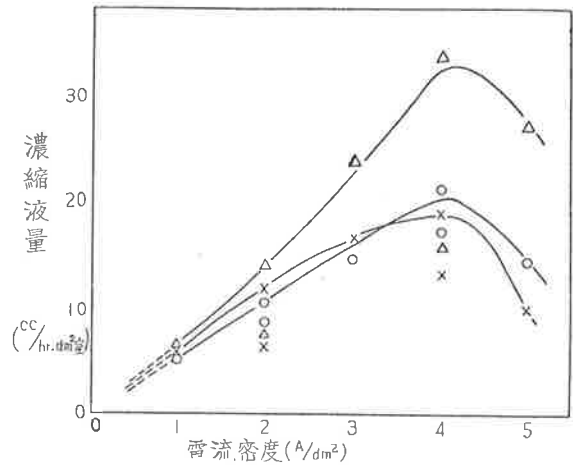
第9図 電流密度とアニオン濃度  
海水流速 3 cm/min



第8図 電流密度と二価カチオン濃度  
海水流速 3 cm/min



第10図 電流密度と濃縮液量  
海水流速 3 cm/min



これらの測定値を用いて濃縮液中の1価カチオンと2価カチオンの濃度比を算出したのが第3表である。

第3表 電流密度と濃縮液中カチオン比  
(Mg<sup>++</sup>+Ca<sup>++</sup>/Na<sup>++</sup>+K<sup>+</sup>)  
海水流速 3 cm/min

Duolite C-20

実験№	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	上室	中室	下室
18	1	0.174	0.182	0.179
20	2	0.169	0.161	0.156
17	3	0.168	0.163	0.160
16	4	0.153	0.155	0.155
19	5	0.147	0.157	0.162

Duolite CS-101

25	2	0.150	0.144	0.125
26	4	0.143	0.145	0.122

第5表 稀釈海水を使用せる場合のイオン比  
稀釈度 5倍  
使用樹脂 Duolite CS-101

実験№	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	流速 cm/min	上室	中室	下室
27	0.78	2.5	0.178	0.171	0.128
28	0.89	3.4	0.186	0.182	0.130

第2表及び第3表から見られる如く、海水中の値0.132~0.134に対し幾分カチオン交換樹脂の効果があったことを示す数値を得ている。しかしかかる濃縮液を得たことは残存海水中の1価カチオンの比率が高まったことを示す故、カチオン交換樹脂を取除いた場合には弱酸型樹脂の実験で見られる如く、海水中の値より小さい値をもつ液を得た。

又海水流速が小さいか、電流密度の大きい場合、要するに溶液に対する電流濃度大なる時は濃縮液のPHが非常に低下する。此の原因は海水が極端に稀薄となり稀釈室を挟んだ両側の膜が双極性膜として作用する

こと、及び樹脂自身も水より生じたH<sup>+</sup>を交換する様になる為であろうと考える。此の関係は第11図及び第12図に示した浴電圧によって確め得る。

更に本プロセスは飽く迄もカチオン交換樹脂が多価カチオンに対する交換吸着性の大きいことを利用しているのであるから、充分平衡させた場合の海水中における各イオンの交換量を測定してみた。これが第4表である。

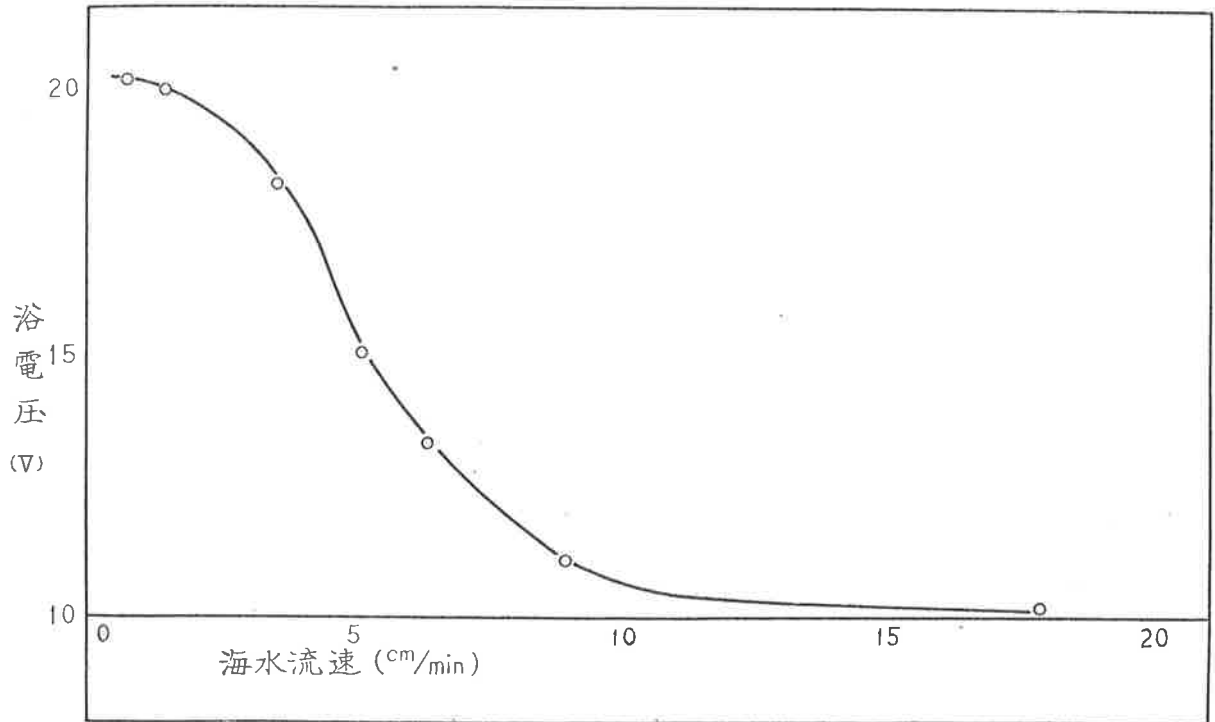
第4表 海水及び稀釈海水と平衡せるカチオン交換樹脂内の成分カチオン mol 分率 (Donnan 浸透量も含む)

Cl <sup>-</sup> 濃度 mol/l	0.530	0.262	0.106	0.055	0.011
--------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Duolite C-20(強酸型) 海水型樹脂湿潤状態 5 gr 中の m. mol 数

Ca <sup>++</sup>	0.42	0.35	0.31	0.32	0.22
Mg <sup>++</sup>	1.98	2.13	2.07	2.08	1.69
Na <sup>+</sup>	6.30	5.95	5.69	5.44	5.23
吸着量	8.70	8.43	8.07	7.84	7.14
Mg <sup>++</sup> +Ca <sup>++</sup> モル分率	0.276	0.294	0.256	0.265	0.268

第11図 海水流速と浴電圧 電流密度 2 A/dm<sup>2</sup>

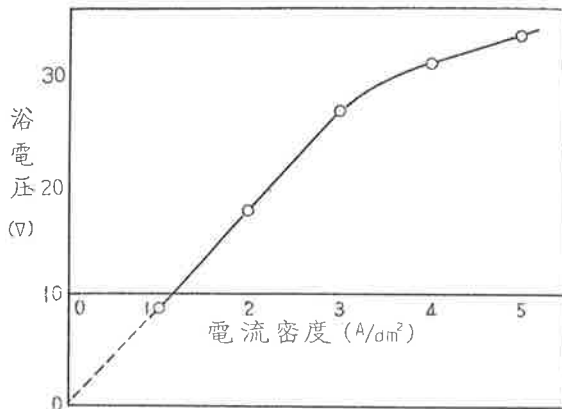


Duolite CS-101(弱酸型) // //

Ca <sup>++</sup>	0.22	0.24	0.26	0.25	0.23
Mg <sup>++</sup>	0.52	0.51	0.62	0.72	0.74
Na <sup>+</sup>	2.56	2.30	1.61	1.48	1.35
吸着量	3.30	3.05	2.49	2.46	2.32
Mg <sup>++</sup> +Ca <sup>++</sup> モル分率	0.224	0.246	0.353	0.401	0.418

海水中 Mg<sup>++</sup>+Ca<sup>++</sup>モル分率 0.120±1

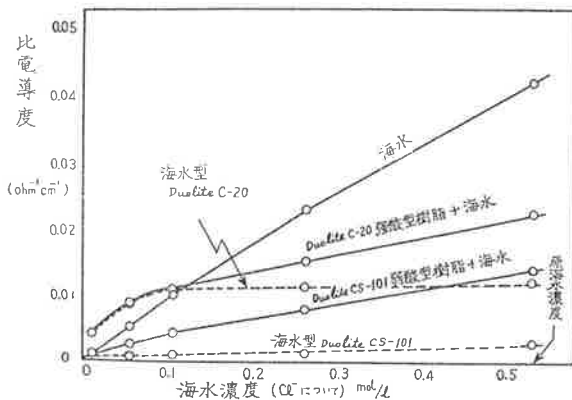
第12図 電流密度と浴電圧  
海水流速 3 cm/min



海水中における2価カチオンの mol 分率 (Mg<sup>++</sup>+Ca<sup>++</sup>/Na<sup>+</sup>+Mg<sup>++</sup>+Ca<sup>++</sup>) は当社周辺海域においては0.120±1の程度であるが、イオン交換樹脂内では Donnan 浸透量も含めて約2~3.5倍の値となっている。特に2価カチオンに対し選択性の大きいと言われている弱酸型は稀薄海水になる程大きい値を示した。

平衡状態の樹脂内 mol 分率の大きいことは当然望まれる事乍ら、かかる定常濃縮ではその交換速度及び海水相と樹脂相における電流分布が問題になる。この中後者については海水に浸したまま比電導度を測定して、樹脂の空隙率とから海水型の樹脂そのものの比電導度を知った。これらを第13図に示した。

第13図 海水濃度と比電導度 (温度13°C)



これより原海水を使用する限り、大半は海水相が電導にあづかり、樹脂相の寄与は少いことがわかる。それ故2価カチオンの樹脂内 mol 分率が高くと濃縮液のカチオン比が高くなる。若し Duolite C-20 を使用して充分樹脂の機能を発揮せしめるには、比電導度曲線が海水のそれと交叉する海水濃度 0.1Cl-mol/l (原海水の約1/5濃度) 以下の溶液を用いねばならない。又 Duolite CS-101 を使用するなら0.0006Cl-mol/l (原海水の約1/100濃度) 以下の溶液を用うべきである。

このことより海水を5倍に稀釈し、Duolite CS-101 の樹脂を使用して実験した結果が第5表である。第2表、第3表中に得られた同一樹脂に対する値に較べて明らかにイオン比は上昇した。

#### 4. 考 察

一般の脱塩操作で、陰陽両イオン交換膜の間にカチオン及びアニオン交換樹脂をランダムに混合した bed を挟んだり、カチオン交換膜の前にカチオン樹脂、アニオン交換膜の前にアニオン樹脂をおいた分離床を挟み、この樹脂層に電解質溶液を供給しつつ電解を行う方式がある。これは脱塩と同時に双極性膜の原理でこれらの樹脂を H型 OH型 にかえること、即ち再生を連続的に行うことを目的としている。この原理を利用して、樹脂の再生ではなく同符号の電荷を持つ2種イオンの分離が可能か否かを実験してみたわけである。

一般のカチオン交換樹脂は多価カチオンに対する選択交換性が大きい為、溶液流入口附近にては多価カチオンの比較的大きい層を作る。これに電場を作用させることにより、流入口附近の濃縮室に多価カチオンを濃縮すれば流出口附近にては1価イオンの比率が増す故、濃縮室に1価イオン比率の大きい液を得る等である。しかるに電流濃度が大き過ぎれば、水の解離が起ってH型の樹脂となり、我々の目的とした樹脂の機能を失う。又逆に電流濃度小に過ぎれば、単なる充填物の役割しか果さなくなる。この点からDuolite C-20 を用いた場合は海水流速 3~4 cm/min, 電流密度 2~3 A/dm<sup>2</sup> の場合が条件として適当であった。

又濃度そのものについて、第3, 4, 5図に見られる如く、流速大なる場合は稀釈室の入口と出口における海水の濃度差が非常に小さくなる為、濃縮液も上下間の室における濃度差がなくなってくる。その為或る程度以上流速をましても、もはや影響が少ない。Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> については、Ca<sup>++</sup> は流速の影響を余りうけぬが、Mg<sup>++</sup> が変化する為、2価カチオンの

合濃度は  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  の濃度と同一傾向にある。なお図では下の室程濃い液になっているが、取得液量が少なくなっている点より、水として膜より漏出した為と考えられる。此の濃縮液量が第6図に見られる如く、上中下の各室で差があるのは一応電流分布が均一でないことを予測させる。又上中下で濃縮液の最大流量を得る海水流速が異なり、更に流速を或る程度以上大きくすると流量が少くなり、極端な場合には0より負の値をとるにいたる。これは透水性の小さい膜、例えばアンパプレックス C-1 の様な膜では石膏が析出する程の高い濃度迄濃縮されるので、透水性の大きい膜を使用した為と思われる。その為海水の流出端を下げて流速を調節する方法では、樹脂間を流下する際の動的な圧力損失により漏れ出たのであろうと考えられる。濃縮液カチオン比は或る適当な海水流速までは、流速大なる程高くなっていく様である。しかし上下室間の差がなくなってくる。

海水流速を一定に保って、電流密度と濃度の関係をみたが第7, 8, 9図に示された如く、余り電流密度を高くしても取得せられる液の濃度は上昇しない。但し電流濃度の大きな範囲では上中下濃縮室の濃度差が大きくなる。濃縮室間の濃度順序は稀釈室の濃度勾配より考えられる関係とは逆であるが、装置の構造と膜特性から、泳動による液の移動が濃縮室の内圧で抑えられる為であると考えられる。電流密度  $0.5 \text{ A/dm}^2$  以下では濃縮液は得られない。濃縮液中カチオン比は電流密度の小なる程高い様に見える。定量的な断定は出来ない。ただ電場の下で樹脂内の  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  又は  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  が移動する際は、或る程度加速されるであろうが、その後海水中よりこれらのイオンが吸着される時には拡散によるわけであるから、電流密度は或る程度小さい方が有利であろうと考えられる。

次に樹脂相及び海水相の電導分担率は第13図よりわかる如く、実線と点線の間が海水の分担する割合である。故に原海水を使用すると、Duolite C-20の場合で46%, Duolite CS-101で81.5%は海水が電導にあたり、樹脂は当初の目的を果していない。これがDuolite CS-101の場合イオン比の上昇しない原因であろうと考へる。よって使用すべき海水は少くも、両者の交叉する濃度以下でなければならない。若しかかる濃度で実験を行ったと仮定すれば、得られる濃縮液中のカチオン比はほぼ樹脂内の mol 分率に等しいものが得られるであろうと推測される。尤も低濃度では各イオンの易動度、樹脂のイオン交換速度、膜の各イオン輸率が異なるであろうから以上のデータでは結論は出来ない。

本装置(樹脂層長さ26cm)による実験では、樹脂を充填せるまま下室において海水中的カチオン比より低い液を得ることが出来なかった。しかし適当な条件では次第にカチオン比が低下している故、長さ何程の樹脂層を要するか推算してみた。Duolite C-20の場合、海水流速  $3 \text{ cm/min}$  電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  では約45cmの長さを要することになる。

## 5. 結 論

以上(1)混合電解質溶液を連続的に脱塩すると同時に成分を分離すること。(2)海水から或る程度純度の良い食塩水を濃縮して取得すること。の可能性について実験したが、濃度の薄い溶液については充分可能である。しかし原海水程度では濃度の高きに能ざる嫌いがあることを知った。だがこれとても樹脂層を長くすることにより必ずしも不可能ではないとの推論を得た。

本研究は第24回電気化学学会大会において発表したものであるが、その際九州大学教授、坂井、渡氏の御懇切な指導と検討を頂いた。又本実験の遂行に当って、種々の検討を給った前室長、迫村寿男氏、更に分析並びに海水化学に関し、指導と助力を頂いた前田碧氏に厚く感謝致します。

## 参 考 文 献

- (1) 木佐木, 東曹研究報告, 昭31.9.6
- (2) R. Kumin & R. J. Myers "Ion exchange Resins" Wiley, New York 1950
- (3) R. Kunin & R. E. Bary IEC 41 1269 (1949)
- (4) 碓, 坂井, 清山 Vol. 24 No. 3 P12, P165
- (5) V. J. Frilette J.P.C. 60 1956 P 435
- (6) E. Glueckauf and G.P. Kitt. J. appl chem. 6 Nov. 1956
- (7) W.R. Walter, D.W. Weiser L.J. Mahek IEC 47. 61. 1a55
- (8) F.C. Nachod and J Schubert. "Ion exchange Technology" academic press 1956