

## イオン交換膜法食塩濃縮における 電槽内の濃度分布と浴電圧の構成

木 佐 木 尙  
矢 野 忠 文

The Concentration Distribution and Construction of the Cell Potential  
in the Electrophoretic Concentration of Sodium Chloride which Utilizes  
Ion Exchange Membranes

Hisashi Kisaki  
Tadafumi Yano

The filter press type electrophoretic concentration cell was made for the purpose of finding a better process of sea water concentration.

The unit cell has the thickness of 4.5mm, and the effective membrane area of 100cm<sup>2</sup>. The above cells assembled had very small leakage current. The membranes used in these studies were TCX-2P (cation permselective, contains sulfonic acid groups) and TAX-4C (anion permselective, contains quaternary ammonium and tertiary amine groups).

At first, the experiments were made to concentrate the 0.5N NaCl solution as the model solution of sea water, and then 0.3N NaCl solution was used as the model of sea water diluted to some extent. The data were obtained at stationary state. It was found that 0.5N NaCl solution which had been used as the model of sea water, was not so good a model from the every point of view in comparison with the results obtained with the ordinary sea water.

Lastly, the elements of the cell potential such as membrane potential and ohmic voltage drop were calculated. Other voltage drop which seemed to be due to the film resistance on the surface of ion exchange membrane, had small value at the ordinary operative conditions, but the value became larger when flow rates of original solution were exceedingly lowered, or high current density were applied.

### 1. まえがき

イオン交換膜の選択透過性を応用して塩類溶液の濃縮を行うにあたり、電流効率と共に電圧効率の上昇も大いに切望される所である。このうち電流効率はイオン交換膜の特性によってほとんど定まる故、運転方法によって大きく変動する浴電圧に関し、やや詳しく取扱ってみた。

本実験の目的も、これら浴電圧の構成を明らかにし、運転法や消費電力量を改善する場合の指針を得ることにある。そのため測定にはできるだけ実用電解槽に近い構造をもつ実験槽を必要としたので、特に無効電流の点に留意して後述するような濃縮槽を製作した。

今までも濃縮または脱塩の場合における電力の推定方法に関して二・三の方法が述べられているが、<sup>1)~3)</sup>電槽内の濃度分布や単位セルの電圧構成に関してはいろいろな仮定の下に取扱われていた。本研究でも多

くの仮定を含んでいるが、西田、松田、伊丹氏の方法<sup>1,2)</sup>にならって濃縮槽内の濃度分布を推定し、それより電圧の構成については消費電力量を推定したものである。

### 2. 実験方法

#### 〔1〕実験装置

従来イオン交換膜の性能は等しいにもかかわらず、基礎実験の結果から大型槽の濃縮液流速、濃度、電流効率等を推定した場合、その一致は必ずしも良好ではなかった。理由はイオン交換膜面以外を流れる短絡または無効電流の大きさに注意が払われていなかったことに原因していたのである。そのため特に無効電流を小さくするよう留意して図1に示すようなプレス型濃縮槽を製作した。

濃縮槽の各部分はすべて硬質塩ビ板を貼り合せて1.5mmの厚さに構成され、濃縮室の片面には3mm厚さの硬質ゴム板を貼ってパッキングの役目をなさしめ

ると共に、組立てた際希釈室を形成するようにしてある。したがって1単位セルの厚さは4.5mmとなる。セル数は10枚準備し、実験に当っては条件に応じて5～10枚を適宜用いてそれら枚数の平均値としてデータを求めた。

図1 Aは濃縮室を構成するセルにゴム板を貼りつけて希釈室をも付属させ、単位セルとなしたものである。右下りの斜線部分はいオン交換膜の表面に対する流速を規定するため、膜を貼りつけた後からゴム板をかぶせた部分である。これを多数重ね合わせて濃縮槽を組立てた際、穴Cは連なって一本の導管を形成し、原料液はそこより各希釈室の底部に分配される。なお電流は膜面Mを通る以外に、この導管Cおよび希釈液の滴下するD部を通して隣室に流れ得るが、そのためには電槽深さのほぼ2倍に相当する距離を通らねばならない。しかもこの迂回路はいオン交換膜面に比べれば長さ、面積共に極めて抵抗の大きくなるように作用する。

同図Bは電極室分離用セルで、中央に面した側にはイオン交換膜をはり、電極室に向けた面にはサランロ布がはってある。すなわち、入口Aより入った液は電極室とこの分離用セル内に分れて入り、後者の一部はロ布より抜けるであろうが大部分は上部の穴より極室内へかえり、極液と一しょに排出されるようにした。もしロ布のかわりにイオン交換膜を用うるならば、濃縮室となるべきものであるが、本実験では単に溶液カーテンとして極液の影響を防ぐためにのみ用いた。

なお各希釈室に分配される原料液の流量はいずれの室も全く同一というわけにはゆかないが、槽を組立てた後、溢流口に調節板を挟んで各室ほとんど均一になるよう調節した。

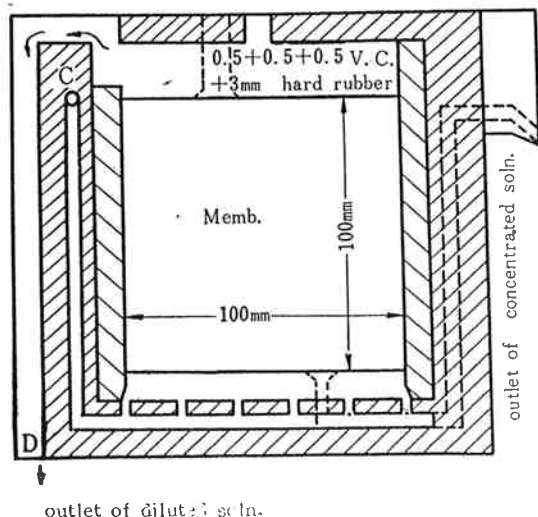


Fig. 1 A A part of the apparatus ; The concentration cell with dilution chamber.

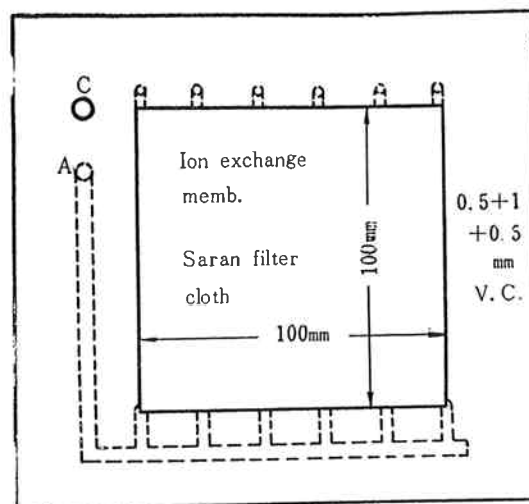


Fig. 1 B A part of the apparatus ; The liquid curtain used for separating the electrode chamber.

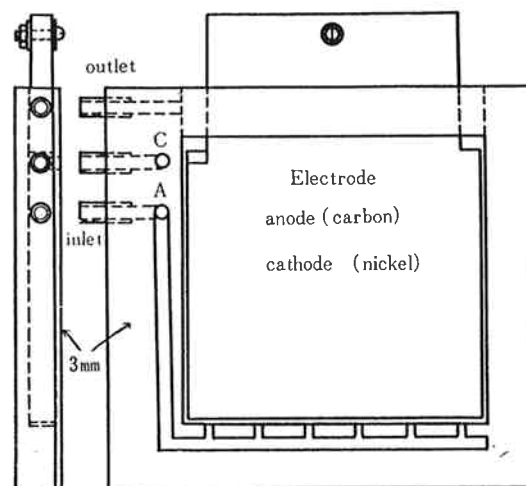


Fig. 1 C A part of the apparatus ; The electrode chamber.

## 〔2〕実験方法

図2に示すような配置に各部を組立てた。溶液部による電流の短絡を防ぐために、二つの電極室に入る海水の導管および廃棄管は断面積にくらべて非常に長くとした。同じ理由により濃縮液出口にはパラフィン塗り滴として落下せしめ電流を切断了。

無効電流をしらべるために、イオン交換膜を貼り付けるべき面に薄い塩化ビニールの絶縁板をはりつけて組立て、電解時と同一の状況で両極に規定の電圧をかけた際流れる電流をはかった所、常に電解時の0.6%以下であった。単位セルの出し入れ自在なることを特徴とするボックス型電解濃縮槽等においては、製作に当って十分注意をしても数～十数%の無効電流は容易に存在するのである。

実験はすべて定常状態の値を知ることを目的とし、原料液濃度の影響、流速の影響、電流密度の影響を明らかにした。測定は濃縮液、希釈液の濃度、流量、組成、およびセル間電圧について行った。

電極室は本実験の測定に直接関係ないので、生海水を大量に流して生成する $\text{Cl}_2$ ガスや $\text{OH}^-$ を洗い流した。ただし陰極室は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈着をふせぐため $\text{HCl}$ により酸性にしてある。極室の前に挿入した分離用セルの作用と相俟って実験中特に障害となることはなかった。

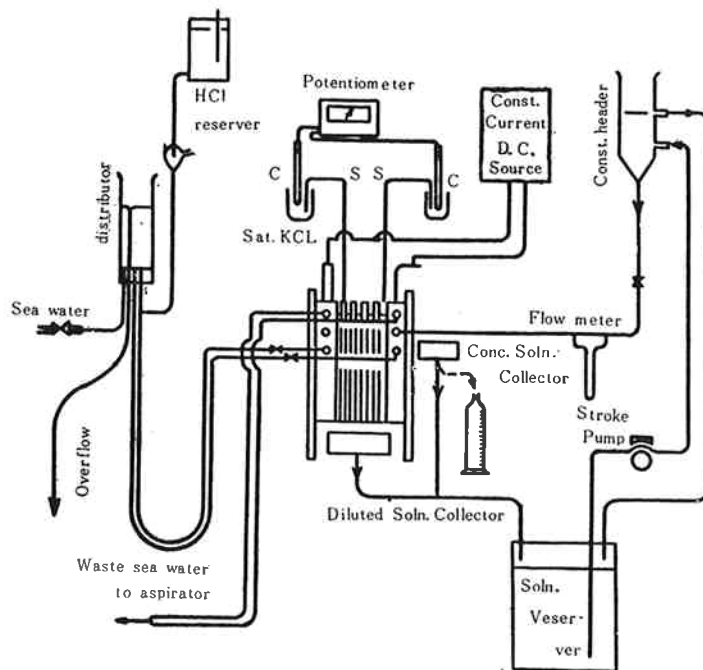
組立てられた電槽は常に濃縮室の数が希釈室の数より1だけ小さいので、定常状態に達するまで原料液を循環使用している間、一室分の濃縮液量は減少してゆくはずである。しかしこれは溜に大量の原料液を準備することによって無視しうる量である。

予備実験によってあらゆる条件の場合3時間以内で十分定常状態に達していることがわかったので、実際には4~6時間濃縮を続け、その後濃縮液受器の出口をメスシリンダーに入れて30~120分にわたりできるだけ多量のサンプルを採取した。その間希釈液は別の溜にとり、循環使用はしていない。

電流はできるだけ定電流であるよう看視調節した。

銅電量計によって通電量をチェックしてみたが、定電流装置を十分調節しておけば電流と時間の積から算出した値とほとんど一致することがわかったので、電流効率の算出にあたっては一部を除き後者による値を使用した。セル間電圧は濃縮液のサンプリングが終了後、数セルを隔てて $\text{KCl}$ 寒天橋を挿入し、脚の先端がイオン交換膜面の中央にくるよう固定して甘汞電極、真空管電位差計にて測った。なお希釈室厚みは3mmであるから塩橋の外径とはほぼ同じであるが、脚端をセルと平行に平たくし、希釈室厚みの中央に位置せしめてある。

使用したイオン交換膜は当社にて量産せる均質型のTCX-2P(陽)およびTAX-4C(陰)のうち、比較的性能の良好なロット中から各1枚抜出し、それを小さく切って使用した。イオン交換膜のみかけ有効面積は $100\text{cm}^2$ である。しかし上記の膜は補強用に合成繊維網を用いているので樹脂部面積は約45%である。かつ繊維中間部と基部では厚みが異っている。したがって微視的な電流密度は決して全面均一とはみなしえないが、本報告で用いた値は全電流を全面積で除したものである。



C ; Calomel electrode

S ; Salt bridge (Sat. KCl)

Fig. 2 The arrangement of the apparatus.

### 3. 実験結果

#### [1] 電流密度の影響

室温 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) において、溶液としては0.5N,

0.3N食塩水および海水の3種類を用いて測定した。その結果が図3~図5である。なお海水は一たん口過し、炭酸カルシウムの沈着をふせぐため $\text{HCl}$ でpH6に調節して使用した。イオン交換膜に対する原料液流

速は図3中に記入したような値である。しかし流速値は後述するごとくほとんど影響しない。ただ測定時の温度が水の泳動または浸透速度に若干影響し、温度の

高いときは水の移動量多く、したがって濃縮液濃度は低く、温度低いときはその逆の現象があらわれる。

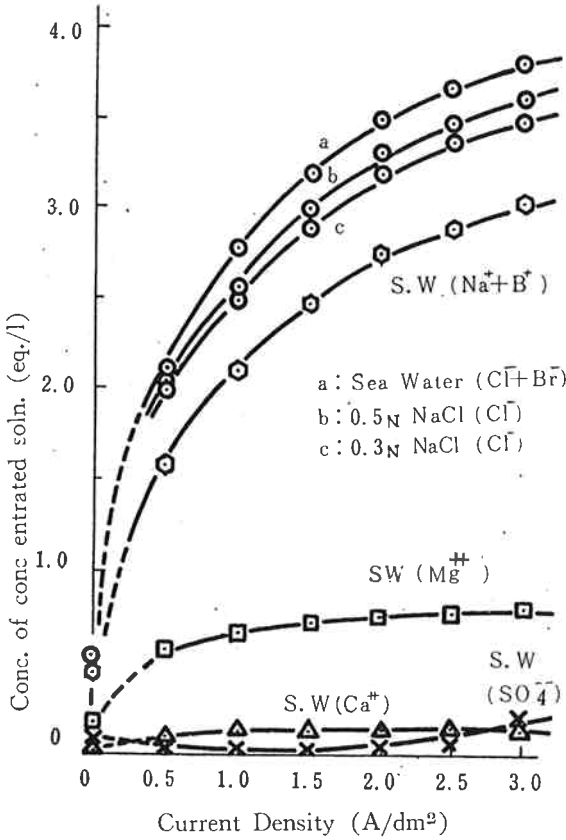


Fig. 3 Concentration and composition of the conc. solution at stationary state.

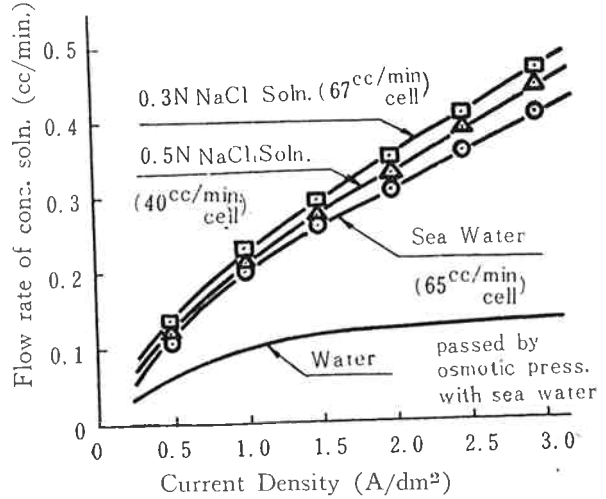


Fig. 4 Flow rate of the concentrated solution through a pair of ion exchange membrane (25°±2°C).

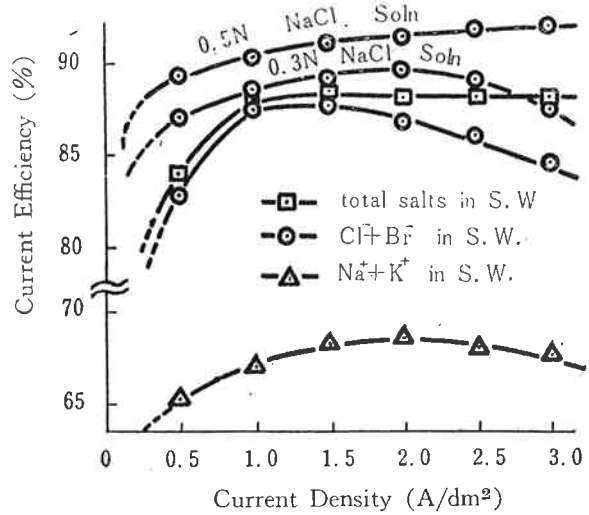


Fig. 5 The current efficiency for various solutions and various ions in the sea water.

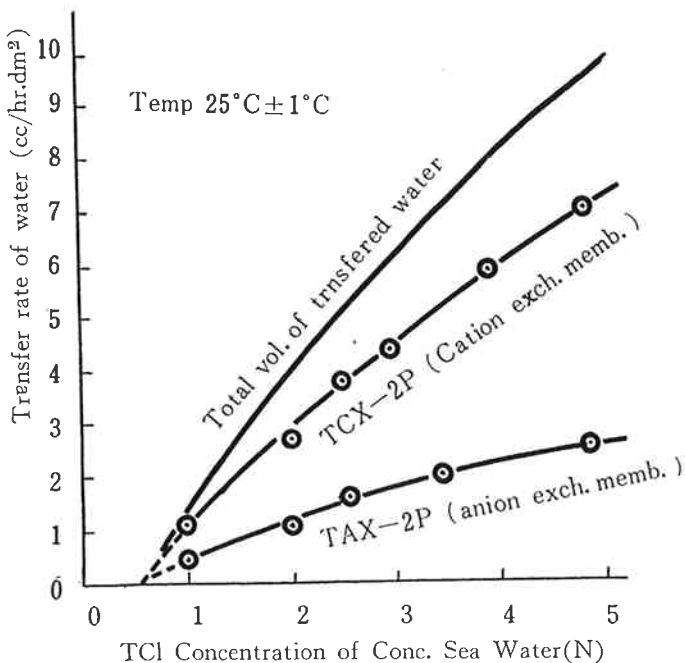


Fig. 6 Osmotic transfer rate of water across ion exchange membrane from sea water side (TCl=0.52N) to concentrated sea water side.

図4中、浸透圧差による水の移動速度として示した曲線は、海水について別に図6のような測定を行い、濃縮液側のTCl濃度をパラメーターとして推定したものである。したがって全流量から浸透による量を引いたものは、一応電気的な泳動による水の移動量と考えられる。なお別の実験によれば、カチオン交換膜より浸入せる液は電流密度にほとんど関係なく全量の約%アニオン交換膜より約%の割合であった。したがって各イオン交換膜の濃縮室側、ごく表面における透過直

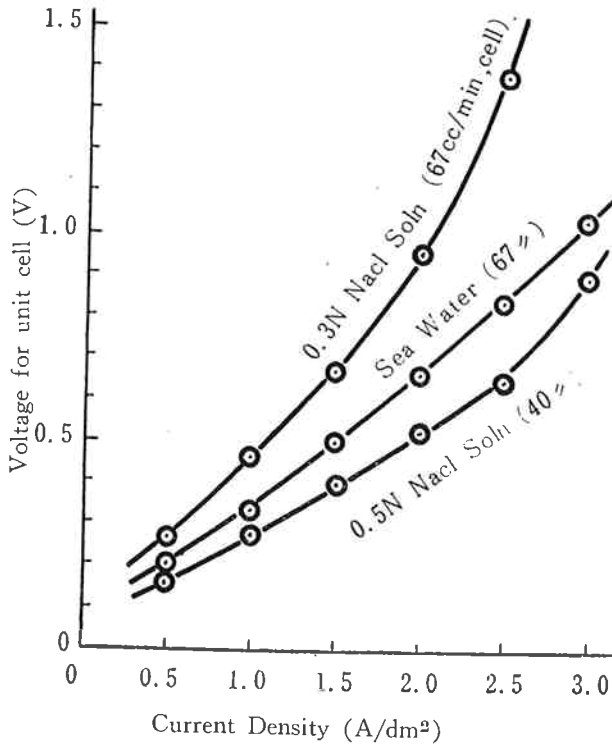


Fig. 7 Applied voltage for unit cell of electrophoretic concentration cell at the various current densities. (Converted to the value at 25°C)

後の溶液濃度は濃縮液本体の1.5倍(カチオン膜側)および3倍(アニオン膜側)に近い値ではないかと考えられる。このため本実験に用いたようなイオン交換膜の組合せで海水を濃縮する場合はアニオン膜面に石膏が沈着するので高い電流密度を採用できない。言い換えれば前処理せざる海水を用いて一段で行える濃縮の割合には限度がある。

又図3において、 $SO_4^{2-}$ 濃度が原料海水より低くなる範囲が存在する。これは主としてアニオン交換膜が $SO_4^{2-}$ を通しにくいことによるのであるが、イオンの特性であるか、膜の特性であるか、まだはっきり擱んでいない。この点については今までにも各種の報告がある。<sup>4)~6)</sup>

電流密度が更に大きくなると急速に $SO_4^{2-}$ の透過量も大きくなる。一方TCl濃度が3Nを超え

る濃縮海水中の石膏溶解積の値は急激に小さくなるので、事実上 $1.5A/dm^2$ 以上での連続的な運転は実施できない。この現象は低電流密度においても、スパーサーのごとき電流絶縁物をおいた場合その周辺は電流密度が高くなるため縁辺部への石膏沈着が起り易くなることを意味する。

図7は電流密度と1セル当りの電圧を示したものである。装置の都合で各実験を一定温度で行えなかったので後述の方法により25°Cにおける値に統一して示した。

各イオン交換膜に対する限界電流密度に関しては、算出の方法や<sup>8)</sup>実測値<sup>7) 9)</sup>が与えられているが、陰陽2枚のイオン交換膜を対にして使用する場合はいずれか小さい方の値を持つ膜によって常用しうる電流密度が定ってしまう。特に海水を濃縮する場合はpHの上昇が直ちに $Mg(OH)_2$ の沈着、ひいては $CaCO_3$ の沈着をひき起す故、運転状況下におけるイオン交換膜の限界電流密度に注意せねばならない。図7に示した実験範囲内では、海水の場合陰陽いずれの膜についても限界電流密度以下である。しかし図中に示した流速では0.3N NaCl溶液の場合、 $1.5A/dm^2$ 以上、又0.5N溶液では $2.5A/dm^2$ 以上でやや大きな分極がみられる。この点の詳細については後述する。

## 〔2〕流速の影響

原料液の流速が大きい場合は海水濃縮においてもトラブルの生ずることは少ない。しかし大型濃縮槽ではその構造上とりうる流速に限界のあることもあるし、ポンプ動力の点等からいくらかでも大きくするわけにはゆかない。

そこで流速と共に変化すると思われる希釈側イオン

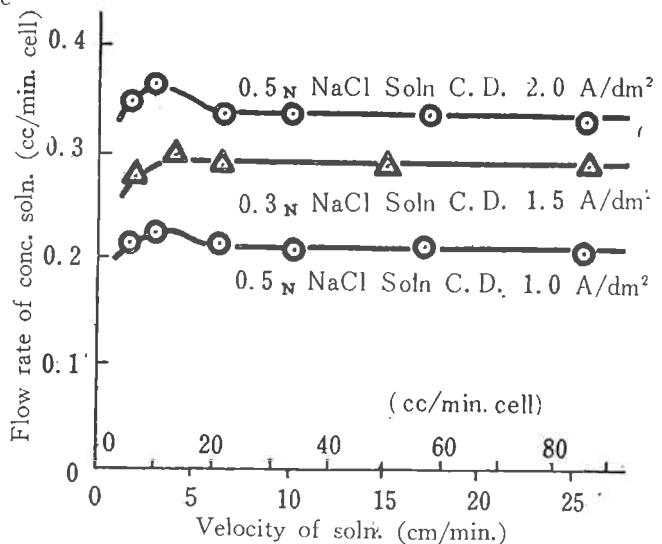


Fig. 8 The flow rate of concentrated solution vs. the velocity of original solution at room temp. ( $26.5 \pm 2.5^\circ C$ ).

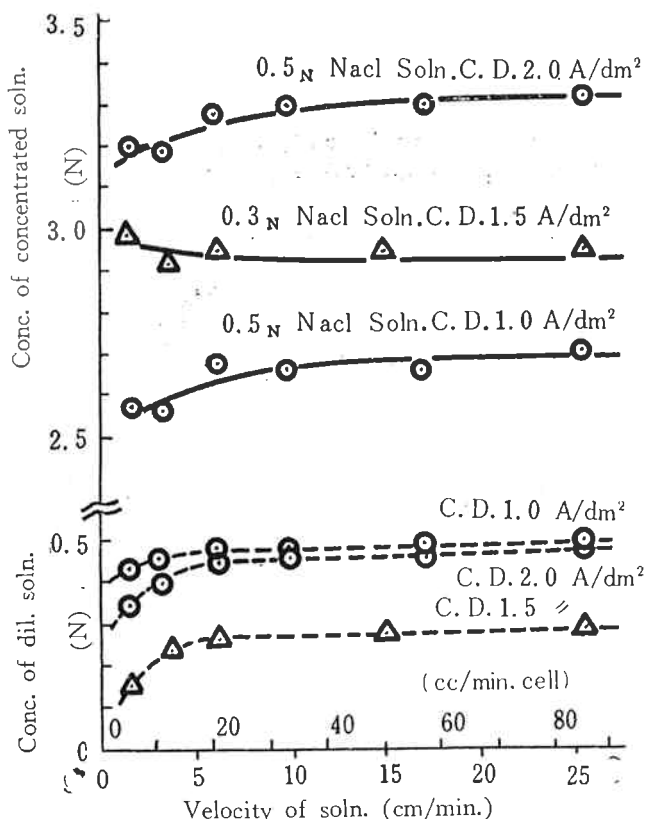


Fig. 9 The conc. of concentrated solution and the conc. of diluted solution at the exit of the cell vs. the velocity of original solution.

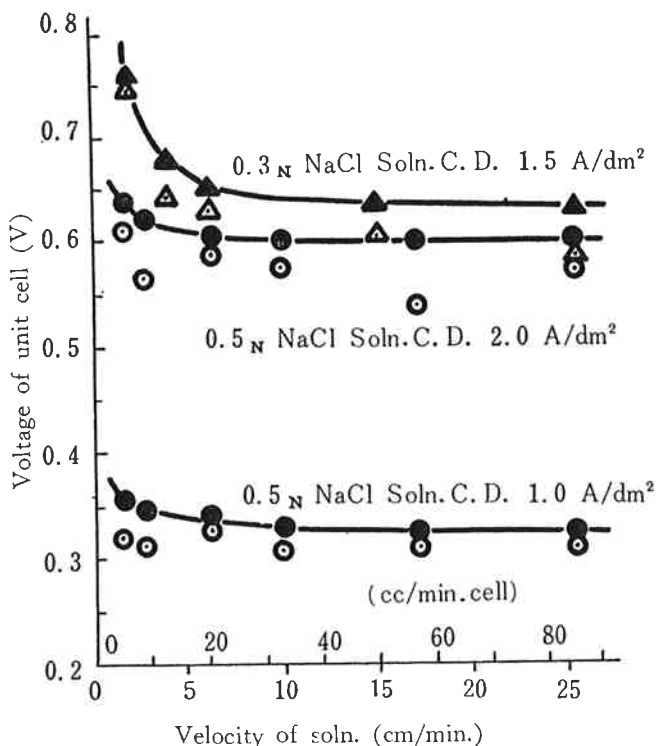


Fig. 10 Applied voltage for unit cell at the various velocities of original solutions. (Converted to the value at 25°C).

交換膜面の境膜抵抗等を推定すべく流速の影響をしらべた。

その結果を図8, 9, 10に示した。本実験での測定時温度は  $26.5 \pm 2.5^\circ \text{C}$  の範囲であるが、溶液温度の高いときは水の透過速度が増すため濃縮液の流量がわずかに増加し濃度は下るといふ現象がみられた。図9の点線は希积液の電槽出口における濃度を実測したものであるが、マテリアルバランスよりの計算値とよく一致する。

電流効率はいずれの場合も流速にほとんど関係なく、平均値は  $0.5 \text{N NaCl}$  溶液  $1.0 \text{A/dm}^2$  の場合  $88.5\%$ 、同濃度  $2.0 \text{A/dm}^2$  の場合  $89.2\%$ 、 $0.3 \text{N NaCl}$  溶液  $1.5 \text{A/dm}^2$  の場合  $90.6\%$  であった。

図10に示したセル間電圧および図7のそれは〔3〕に述べる考え方にしたがって  $25^\circ \text{C}$  に揃えた値である。測定時の温度における実測値も参考までに示しておいた。

〔3〕セル間電圧の推定法

通電時における単位セル間の電位差は次の構成をもっていると考えられる。

$$V = E_C + E_A + V_{Af} + V_{Cf} + I/A \cdot \sum \omega_i d_i \quad (1)$$

$E_C, E_A$  ; カチオン交換膜およびアニオン交換膜の通電時における膜電位

$V_{Cf}, V_{Af}$  ; 各イオン交換膜面における境膜内の電圧降下 (主として希积液側)

$\omega_i$  ; イオン交換膜および溶液の比抵抗  
 $d_i$  ; " " および " " の層の厚さ

$I/A$  ; 電流密度 ( $\text{amp/cm}^2$ )

通電時の膜電位はイオン交換膜の希釈側、濃縮側の境膜内濃度に支配されるのではないかと考えられるが、一方通常の静的な膜電位<sup>10)</sup>と通電にともなう諸現象、たとえば膜面における分極電位のごときものが加わったものとも考えられる。後者の考え方を適用し、通電にともなう諸々の電位変化は  $V_{Af} + V_{Cf} (=V_{Mf})$  の中に包含せしむることにすれば、食塩溶液の場合の膜電位  $E_M$  は  $E_M = E_A + E_C = (t_A + t_C - 1) 2RT/F \cdot \ln a_{\pm \text{Conc.}}/a_{\pm \text{dil.}}$  (2) で示される。

(1)式第5項は濃縮槽1単位毎にイオン交換膜2枚 (C, A,) 溶液2種 (Conc, dil) を含んでいるから各層の温度係数を  $\omega_i$  とすれば、基準温度  $t_0$  およびそのときの比抵抗  $\omega_{i0}$  を用いて  $I/A \cdot \sum \omega_i d_i \{1 - \alpha_i (t - t_0)\}$  と表しうる。

又溶液については当量電導度  $\Lambda$  と濃度  $C$  を用いて、 $\omega_{10} = 1000/\Lambda C$  で表わされるが、イオン交換膜については通常単位面積あたりの抵抗として  $(\omega_1 \cdot d_i)_0$  が与えられる。

基準温度  $t_0^\circ\text{C}$  に対する電圧  $V_0$  と実測値温度  $t^\circ\text{C}$  における電圧  $V_t$  の比は

$$V_t/V_0 = [(E_M)_t + (V_{Mr})_t + I/A \cdot \sum \omega_{i0} d_i \{1 - \alpha_i(t - t_0)\}] / [(E_M)_0 + (V_{Mr})_0 + I/A \cdot \sum \omega_{i0} d_i] \quad (3)$$

(3)式で示されるべきであるが、第1項膜電位の値は100mV程度であり、第2項境界膜抵抗その他に起因する電圧降下は極端な条件でない限り小さい<sup>10)</sup>ので、第3項のみをとると、

$$V_0 = V_t / \{1 - \frac{\sum \omega_{i0} d_i \alpha_i}{\sum \omega_{i0} d_i} (t - t_0)\} \quad (4)$$

となる。図10、図7は(4)式にしたがって温度補正したものである。(4)式中濃縮液については  $\omega$  も  $d$  もともに小さいので無視することができる。すなわち希釈室は水の解離を起さぬように一定の厚みを確保せねばならない。<sup>11)</sup>しかし濃縮室は液をためておく必要がないので、液の比重差も考慮してそのヘッドを希釈室のそれより小さく設計してある。したがって常に水圧で押し、陰陽2枚のイオン交換膜はほとんど密着していると考えられる。又たとえ或る厚みの濃縮液層が存在したとしても、図3、9に見られるごとく希釈液に比べ数倍の濃度を有するので  $\omega$  は非常に小さいため、濃縮室に関する  $(\omega d)$  は無視した。

今基準温度を  $25^\circ\text{C}$  とし 0.5N NaCl 溶液について例を示すと、

希釈室  $d_{dil} = 0.33\text{cm}$      $\omega_{dil,0} = 21.5 \Omega\text{-cm}$   
 $(\omega d)_{dil,0} = 7.08$      $\alpha_{dil} = 0.023$

カチオン膜  $(\omega d)_{c,0} = 4.05$      $\alpha_c = 0.034$

アニオン膜  $(\omega d)_{A,0} = 9.40$      $\alpha_A = 0.034$

したがって  $V_0 = V_t / \{1 - 0.0302(t - 25)\}$

同様に 0.3N NaCl 溶液について

$$V_0 = V_t / \{1 - 0.0293(t - 25)\}$$

海水について  $V_0 = V_t / \{1 - 0.0298(t - 25)\}$

となった。これより本実験に用いた電解濃縮槽では温度  $1^\circ\text{C}$  の上昇で約 3% の電圧低下が期待される。

〔4〕濃縮槽内濃度分布の推定法

原料液は電槽内を通過する間に脱塩を受けるから、液の流れ方向にわたって濃度分布の存在が予想される。前項(1)または(3)、(4)式を使ってセル間電圧の構成を推定するにあたり、電槽内各位置における濃度を知らねばならない。そこで西田、松田、伊丹氏等の報告<sup>12)</sup>にもとづき、巾  $y$  なる濃縮槽の希釈室底部より  $z$  の高さにおける濃度  $C$  を表わすのに(5)式を用いた。

$$C = C_0 - \frac{\xi + \eta C_0}{v_0/y - \eta} \quad (5)$$

$$\xi = t_{\pm} i / F - K_m \cdot \Delta C \quad (6)$$

$$\eta = \beta \cdot i / F + K_w \cdot \Delta C \quad (6')$$

$\xi$  ; 単位面積あたりの溶質泳動速度

$\eta$  ; " " あたりの溶媒 " "

$t_{\pm}$  ; 陰陽両イオン交換膜の輸率の平均

$K_m$  ; 陰陽各イオン交換膜の溶質拡散係数の和、

$\beta$  ; " " " " を電氣的に透過する水の移動速度の和、

$K_w$  ; " " " " を浸透圧により浸入する水の移動速度係数の和、

$i/F$  ; 電流密度/Faraday 常数、すなわち通電量、

$C_0, v_0$  ; 原料液の希釈室入口における濃度および流速、

(5)式を導くに当たって、 $\xi$  および  $\eta$  は電流密度とイオン交換膜の特性によって定まる常数との仮定がある。

又濃縮液は底部より抜き出しているの、電槽上部を  $z = 0$  として取扱うと、深さに応じて

$$C = \frac{v/y \cdot C_r + \xi z}{v/y + \eta z} \quad (7)$$

となる。ここで  $C_r$  は濃縮室入口濃度を表し、 $v$  は  $v_0 + \eta \cdot y \cdot z$  で示されるが、本実験では常に  $v_0 = 0$  である。したがって  $C = \frac{1}{2}(C_r + \xi/\eta)$  となる。しかるに  $C_r$  は  $\xi/\eta$  で与えられるので、結局濃縮液の濃度  $C$  は  $z$  に関係なく  $\xi/\eta$  で表される一定値を有することになる。 $\xi, \eta$  は(6)(6')式で示されるごとく各イオン交換膜に関する基礎的測定値から算出することもできるが、小型槽で実際に濃縮実験を行って知り得るものである。

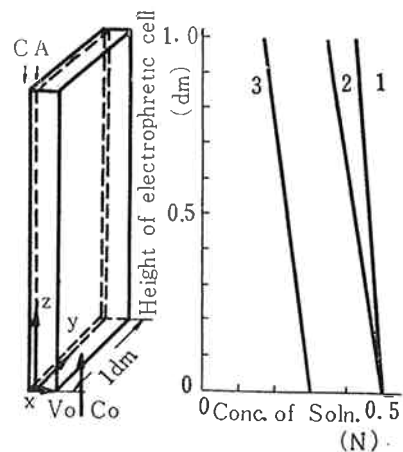


Fig. 11 The concentration of the original solutions at the any depth of electrophoretic cell. (The conditions are showed in Table 1)

今1例として巾10cm深さ10cmの本実験槽にて図9 室の濃度分布を示したのが図11である。  
の最左端の点に相当する条件(表1)下の電槽内希釈

**Table 1** Various conditions for calculation of concentration distribution

No.	$i$ (A/dm <sup>2</sup> )	$C_0$ (N)	$v_0$ (cc/min)	$\xi$ (m.mol/dm <sup>2</sup> ·min.)	$\eta$ (cc/dm <sup>2</sup> min.)	$C_{conc.}$ (N)
1	2.0	0.50	8.7 <sub>3</sub>	1.099	0.346	3.18
2	1.0	0.50	9.5 <sub>6</sub>	0.548	0.213	2.57
3	1.5	0.30	7.4 <sub>4</sub>	0.857	0.283	3.01

(5)式は決して直線を示す式ではないが、図11よりわかるごとく、通常の運転条件下、たとえば更に流速 $v_0$ の大きい部分などではほとんど直線的に濃度が変化していると考え得る。

〔5〕浴電圧の構成

電圧測定時の塩橋脚端位置における希釈液濃度を(5)式によって推定し、(1)式の各項を算出してみた。

流速の影響を知るために図8, 9, 10の結果を適用したものが表2である。膜電位 $E_M$ を算出するにあたって( $t_+$ + $t_-$ -1)なる項は電流効率値を用いている。

**Table 2** The construction of voltage in unit cell at the various velocity of original solution

0.5N NaCl solution

C.D. 10m.amp/cm<sup>2</sup> ( $\omega d$ )<sub>A</sub> = 9.40 $\Omega$ -cm<sup>2</sup> ( $\omega d$ )<sub>C</sub> = 4.05 $\Omega$ -cm<sup>2</sup>

$v_0$ (cm/min.)	$C_{dil}$ (N)	$\sum \omega_i d_i$ ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	$E_M$ (mv)	$E_{obs}$ (mv)	$V_{Mf}$ (mv)
25.2	0.497	20.56	95	321	20
17.7	0.496	20.58	94	328	28
10.1	0.493	20.61	94	335	35
6.6	0.490	20.66	95	335	33
3.6	0.480	20.78	94	348	46
2.3	0.467	20.97	95	358	53

0.3N NaCl solution

C.D. 15m.amp/cm<sup>2</sup> ( $\omega d$ )<sub>A</sub> = 11.75 $\Omega$ -cm<sup>2</sup> ( $\omega d$ )<sub>C</sub> = 5.83 $\Omega$ -cm<sup>2</sup>

$v_0$ (cm/min.)	$C_{dil}$ (N)	$\sum \omega_i d_i$ ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	$E_M$ (mv)	$E_{obs}$ (mv)	$V_{Mf}$ (mv)
25.2	0.295	29.00	111	631	80
15.1	0.292	29.29	112	635	82
6.5	0.282	29.46	116	661	103
3.9	0.270	29.94	116	684	119
2.1	0.234	31.81	120	760	163

同様に電流密度の影響を知るために図3, 5, 7の結果を適用したのが表3である。濃縮室は厚みを無視

し残りのスペースは2枚のイオン交換膜と希釈室( $d = 0.33$ cmと仮定)から成立っているとして計算したの



## イオン交換膜法食塩濃縮における電槽内の濃度分布と浴電圧の構成

で、表2, 3 最右欄  $V_{mf}$  の絶対値はかなりの誤差を含んでいるかもしれないが、傾向はこれから判定することができる。

すなわち流速が小さくなると、脱塩による抵抗の上

昇以外に境膜によると思われる電圧降下が存在すること、同様な現象は電流密度を上昇させた場合にも見られること、かつ原料液濃度が低いときには顕著なことがわかった。

**Table 3** The construction of the voltage in unit cell at the various current density  
0.5N NaCl solution

$v_0$ ; 40cc/min. cell  $(\omega d)_A = 9.40\Omega\text{-cm}^2$   $(\omega d)_C = 4.05\Omega\text{-cm}^2$

C.D.(A/dm <sup>2</sup> )	$C_{dl\cdot m}$ (N)	$I/A \sum \omega_i d_i$ (mV)	$E_M$ (mV)	$V_{obs}$ (mV)	$V_{mf}$ (mV)	R (Ω-cm <sup>2</sup> )
0.5	0.408	102	67	182	13	22
1.0	0.494	206	80	292	6	21
1.5	0.491	310	87	413	16	21
2.0	0.488	414	94	517	9	21
2.5	0.484	518	98	648	32	22
3.0	0.481	624	101	892	167	26

0.3N NaCl solution

$v_0$ ; 67cc/min. cell  $(\omega d)_A = 11.75\Omega\text{-cm}^2$   $(\omega d)_C = 5.83\Omega\text{-cm}^2$

C.D.(A/dm <sup>2</sup> )	$C_{dl\cdot m}$ (N)	$I/A \sum \omega_i d_i$ (mV)	$E_M$ (mV)	$V_{obs}$ (mV)	$V_{mf}$ (mV)	R (Ω-cm <sup>2</sup> )
0.5	0.298	143	83	268	42	37
1.0	0.297	289	98	435	66	36
1.5	0.294	436	106	678	136	38
2.0	0.293	582	112	965	271	43
2.5	0.291	728	115	1,375	532	50
3.0	0.289	877	117	2,184	1,190	69

本実験装置のごとく1単位セル4.5mmの間隔は大型槽の場合も実施困難なものではない。浴電圧の実測が

なされているので  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  の量を食塩に換算して消費電力量その他を求めてみたのが表4である。

**Table 4** The consumed electrical energy for electrophoretic concentration of sea water under the various current density (25°C)

C.D. (A/dm <sup>2</sup> )	$[\text{Na}^+ + \text{K}^+]/[\text{TCl}]$	$M_{\text{TNaCl}}$	$W_{\text{TNaCl}}$	$W_{\text{PNaCl}}$
0.5	0.748	0.257	109	146
1.0	0.763	0.554	171	221
1.5	0.777	0.821	266	343
2.0	0.791	1.072	353	451
2.5	0.792	1.353	439	554
3.0	0.796	1.576	568	714

$M_{\text{TNaCl}}$ ; Migration rate of total chlor ( $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$ ), (m.eq./min·dm<sup>3</sup>)

$W_{\text{TNaCl}}$ ; Consumed energy when TCl regard as NaCl (kwh/ton TNaCl)

$W_{\text{PNaCl}}$ ; Consumed electrical energy when the quantity of  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  regard as pure NaCl. (kwh/ton Pure NaCl)

#### 4. むすび

イオン交換膜による海水濃縮の運転方法を改良するのに有効な手段を見出す目的で、特に無効電流の少ないことを特徴とする小型のモデル濃縮槽を試作した。それにより、0.5N、0.3Nの食塩水および実際の海水を用いて濃縮実験を行い、原料液流速の影響と電流密度の影響をしらべた。その後濃縮槽内の濃度分布、主として希釈室のそれを推定することにより、浴電圧の構成について概略の知見を得た。これらの諸点を要約すると次のごとくである。

- (1) 今までは海水のモデル溶液として0.5N食塩水がよく用いられてきたが、単位セル間電圧や濃縮液濃度等いろいろな点であまり良好なモデルではない。今後の使用には注意を要する。
- (2) 原料液流速は極端に小さくない限り電圧構成にはほとんど影響がない。ただ流速の小さい場合には、脱塩による濃度低下に基くもの以外、いいかえると恐らく境膜抵抗によると思われる電圧上昇が目立つようになる。しかし通常の運転状態では問題にしないでよいと思われる。
- (3) 電流密度が大きい場合も境膜抵抗によると思われる電圧上昇がみられ、特に濃度の低い液の場合いちじるしい。本実験のごとく陰陽両イオン交換膜を対にして用いた場合はpH変化から限界電流密度を探し得ないが、膜電位を除外して求めた抵抗値から明らかである。
- (4) 水および溶質塩類のイオン交換膜面を通過する速度が一定であるとの仮定のもとでは、希釈室の濃度分布はほとんど直線的となる。なおこのように濃縮槽の上下方向にわたって濃度が変化している場合は当然抵抗に逆比例する電流分布が存在すると思われる故電流密

度は全面均一とは考えられない。この点については更に検討を要する。

(5) 実際に海水を濃縮する場合は、石膏の沈着が問題になるので長期連続運転を安全に行うには電流密度に一定の限界が生ずる。勿論膜の種類によってその値は種々異なるが、本実験に用いた膜の組合せでは約 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ である。したがって消費電力量は純食塩1ton当り約340KWh ( $25^\circ\text{C}$ )以下となる。

最後にイオン交換膜を提供していただいた小坂勇次郎、清水明彦氏に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 八幡屋正, 浮橋寛, 糸井茲, 小田吉男, 植村四郎 旭硝子研究報告3〔2〕180 (1953)
- 2) T. A. Kirkham : C. E. 63, 185 (1956)
- 3) 坂井渡, 電化, 25, 553 (1957)
- 4) 尾上康治, 水谷幸雄, 山根礼一, 電化 29 294 (1961)
- 5) 山辺武郎, 田中竜夫, 妹尾学, 工化 63 1907 (1960)
- 6) 世古真臣, 最新イオン交換” P.502 (1960刊)
- 7) 江村徳昭, 小坂勇次郎, 東曹研究報告4〔2〕84 (1960)
- 8) D. A. Cowann, J. H. Brown : I. E. C. 51, 1445 (1959)
- 9) 内野哲也, 中岡三郎, 羽仁浩, 八幡屋正, 電化 26 366 (1958)
- 10) F. Helfferich : “Ionenaustauscher” Bd 1, S. 339 (1959)
- 11) V. J. Frillete : J. Phys. Chem. 60, 435 (1956)
- 12) 西田広三, 松田広明, 伊丹宏治, 化学関係学協会連合, 秋季大会講演発表 (1958)