

## イオン交換膜による芒硝溶液の濃縮

木 佐 木 尙  
真 淵 俊 介

## Concentration of Sodium Sulphate Solution by Electrophoretic Dialysis Using Ion Exchange Membranes

Hisashi Kisaki  
Shunsuke Mabuchi

The electrophoretic concentration of 0.5, 1, and 2N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions was carried out using ion exchange membranes under the current density of  $0.5\text{--}5\text{A}/\text{dm}^2$  at several different temperatures above  $25^\circ\text{C}$ .

The purposes of these experiments were to find a better procedure for concentration, more suitable apparatus for the purpose as well as optimum operating condition.

It is found that the saturated solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  is obtainable with ease at room temperature. But in cases where temperatures are above  $29^\circ\text{C}$ , it is unobtainable by increases in the current density, because the arrivable maximum concentration of the solution which is decided by transport number and electro-osmotic coefficient of the membranes, is about 5N.

The operating conditions in these experiments were calculated on the concentration and the flow rate, which is expressed as the function of temperature, concentration of desalting solution and current density, because the super-saturated solution is liable to cause crystallization at the outlet of the electrophoretic cell which causes serious operating hitches.

It was found that the voltage per unit of the cell makes a sudden jump as the current density increased. It seemed that in the case with a lower concentration of desalting solution with a lower temperature, the voltage value becomes greater.

## 1. ま え が き

化学工業で中和反応を利用する工程は極めて多い。そのうち、アルカリ源として  $\text{NaOH}$ 、酸としては安価な  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の用いられる場合が多く、したがって  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の生成する反応工程は各所に見うけられる。しかし低濃度で副産する場合の回収は多量の水を蒸発または冷凍法によって除かねばならぬ故、これらよりは安価と思われるイオン交換膜による電気透析法を応用して濃縮を試みた。

試料液としては  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  単独溶液を用いたが、現実には  $\text{NaCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  などとの混合溶液である場合

が多いのでそれらを考慮して考査を行った。

## 2. 実 験 方 法

既報<sup>1)</sup>のフィルタープレス型単位槽5対(有効膜面積各々  $1\text{ dm}^2$ )を重ねて濃縮槽を構成し、図1のごとく配置して実験を行った。

濃縮槽両端に位置する電極のうち、陰極はニッケル板であるが陽極は黒鉛の損耗崩壊が激しく、極液を汚染するので実験後期には白金メッキしたチタン板を用いた。

原料溶液としては 0.5N, 1N, 2N の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液を用い、極室液も同濃度の溶液を多量準備し、循環し

イオン交換膜による芒硝溶液の濃縮

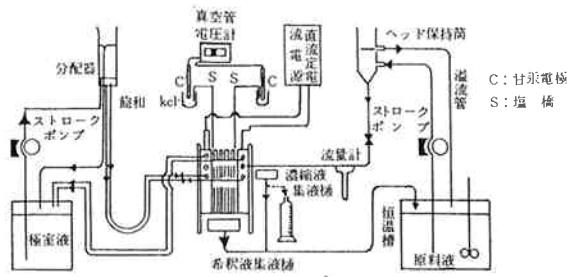
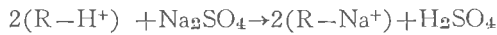


図1 電気透析装置配置図

て用いた。

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の分析は充分再生洗浄せる Amberlite IR-120 (総交換容量 1.86meq/ml) を充填せるカラムにピペットで採取した試料溶液を SV. 約1 で流下せしめて後水洗し、



の反応によって生成した全 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を滴定することにより濃度を求めた。

なお電気透析槽1対あたりの通電時電位差は単位槽5対を挟んで両端の希釈室に寒天橋を挿入し、飽和甘汞電極間の電位差を真空管電圧計で測定して求めた。

本実験に用いたイオン交換膜は陰陽両者共当社にて海水濃縮用に製造したものである。<sup>2)</sup>

陽イオン交換膜は交換基としてスルホン酸基を有する強酸性膜、陰イオン交換膜は低級アミン基と四級アンモニウム基を有する弱塩基と強塩基性基の混合せる膜である。支持体としてポリエチレンまたはサラン網を有するが樹脂部に関してはいずれも均質膜である。

膜の基礎的特性値は表1に示した。

表1 陰陽各イオン交換膜の特性値 (25°C)

膜の種類	単位	カチオン膜	アニオン膜	一對にした場合
塩の拡散速度係数	meq/hr·dm <sup>2</sup> ·N	0.42	0.32	0.74
滲透速度係数	cc/hr·dm <sup>2</sup> N	0.81	0.62	1.43
電気滲透速度係数	cc/Ah = cc/hr·dm <sup>2</sup> ·A/dm <sup>2</sup>	3.58	2.82	6.40
真輪率	eq/F	0.89	0.96	0.85

3. 実験結果

(1) 電流密度と濃縮液濃度, 流速の関係

濃縮液の濃度, 流速等は使用せるイオン交換膜の特性に依存することは勿論であるが, 原料として用いた希薄側液の濃度, 流速ならびに温度, 電流密度等の運

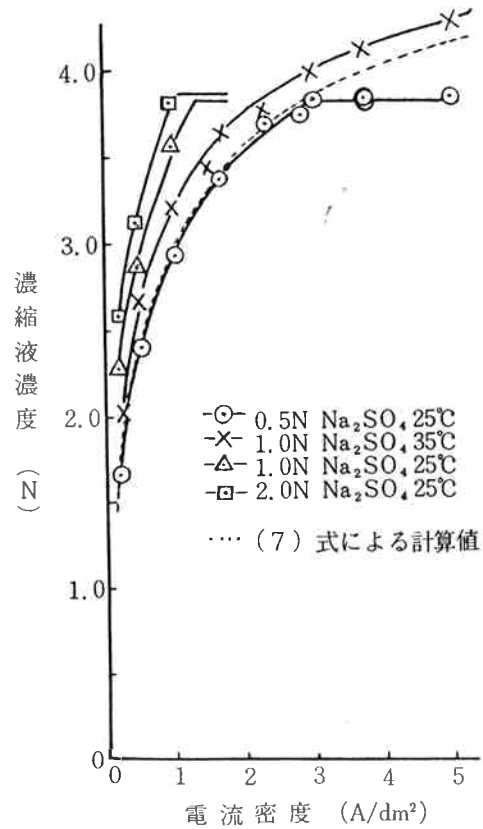


図2 電流密度と濃縮液濃度

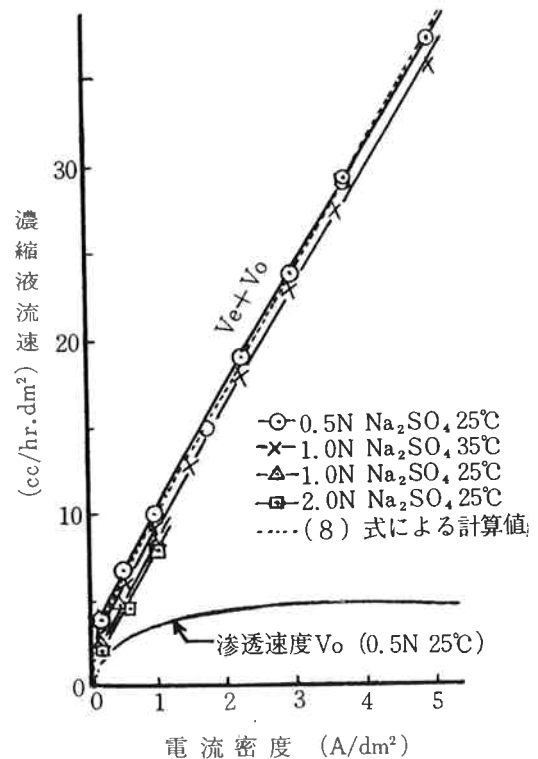


図3 電流密度と濃縮液流速

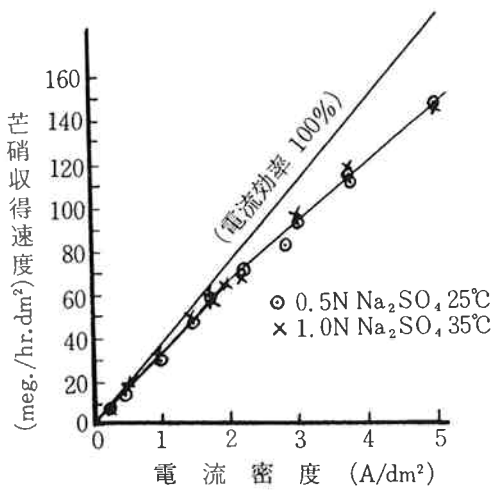


図4 電流密度とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>取得速度

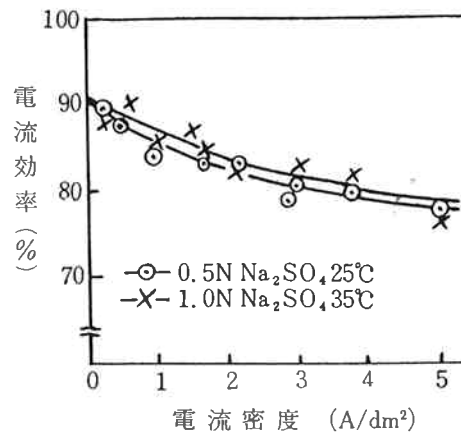


図5 電流密度と電流効率

転条件によっても大きく変る。

本実験では希薄側液濃度を 0.5, 1, 2N とし、温度を 25°C, 35°C, 45°C で行ってみた。その際の流速はかなり大きくとり電流密度最も大なる場合においても脱塩率 5%以下である。

定常濃縮時の結果を図2~4に示した。その際の条件は図中に記入したごとくである。図4は単位時間のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>取得速度を示したものであるが、電流密度が上昇するにつれて濃縮液 pH が上昇することから 2A/dm<sup>2</sup> 付近より上においては水の解離がおこっていると思われる。理論値に対する実際の取得量比が電流効率に相当する。

(2) 電流密度と電流効率ならびに単位槽間電圧の関係

電流効率はイオン交換膜の特性、すなわち選択透過性によってほとんど決定せられ、通常の運転条件によってはあまり変化しない。しかし単位槽間にかかる電圧はイオン交換膜の電気抵抗や溶液抵抗ひいては電気透析槽の構造によって大きく変化する。

本実験に用いた濃縮槽の1単位は厚み 0.45cm であるが希薄液、膜部分等の厚みについては考察の項で詳述する。実験結果は図5, 6に示したごとくである。

電流密度の上昇と共に電流効率が低下する原因は先に述べたごとく水の解離と、濃厚側濃度が次第に高くなるためと考えられる。しかし NaCl 濃縮の例などでは後者の影響は小さい。水の解離は限界電流密度以上であるを要するが、希薄側を速く流しているときははっきりした限界値がなく徐々に pH 変化が表われる。濃縮液 pH が上昇し (5A/dm<sup>2</sup> で約12), 被脱塩

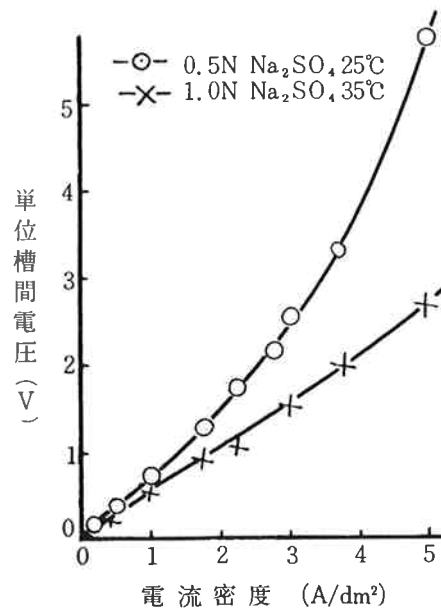


図6 電流密度と単位槽間電圧

液がわずかに酸性になることから陰イオン交換膜の脱塩側表面で解離していると言える。

単位槽間電圧は5対の平均値であるが、図6にみられるごとく急速に上昇した。電圧の構成については後述する。

(3) 温度と電気透析諸量の関係

原料たるべき Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液濃度 1.0N で、電流密度を 1.5A/dm<sup>2</sup> とした場合の温度の影響を示したのが図7である。変化の傾向は海水や食塩濃縮の場合と全く同様である。

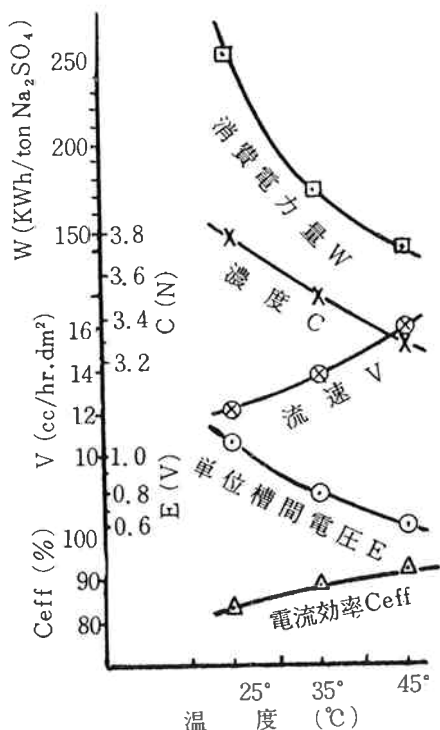


図7 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃縮時諸量に及ぼす温度の影響

(電流密度 1.5A/dm<sup>2</sup>)  
(被脱塩液濃度 1.0N)

4. 考 察

芒硝溶液の飽和濃度は食塩と異なり、温度によって図8のごとく大きく変化する。同図は比重と溶解度の表より当量濃度に換算したものであるが、明らかに32°C付近で濃縮するのが最も濃厚な溶液として得ら

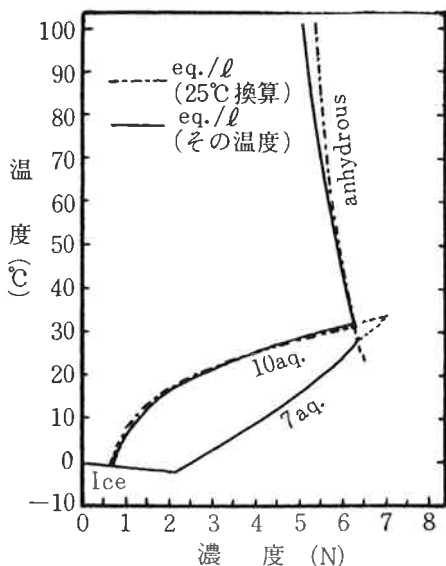


図8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の溶解度曲線 (ICT, 比重, 溶解度表より換算)

れる。被脱塩液、すなわち原料液の加温が容易である場合には同温度またはやや高い温度で濃縮槽に流入せしめうるが、濃縮液流出口が室温の場合には過飽和溶液となるから氷柱状の結晶が析出する点に注意せねばならない。

かかる場合の運転条件について海水または食塩溶液濃縮の結果<sup>3, 4)</sup>を参照しつつ考察を加えた。

(1) 濃縮液の濃度, 流速

すでに知られているごとく電気透析における濃縮液の流速Vは電気透過量Veと濃度差にもとづく透過量Voの和として表わされる<sup>5)</sup>。膜および塩の種類によって定まる電気透過速度係数をke、透過速度係数をkoとすれば次のごとくなる。

$$\text{流速; } V = V_e + V_o \quad (1)$$

$$= k_e \cdot I + k_o \cdot \Delta C \quad (2)$$

I; 電流密度 (A/dm<sup>2</sup>)

$\Delta C$ ; 濃厚側濃度と希薄側濃度の差  $C_2 - C_1$  (N)

$k_o$ ; 陰陽各イオン交換膜の透過速度係数の和  $k_o = k_{oc} + k_{oA}$  (cc/hr·dm<sup>2</sup>)

$k_e$ ; // の電気透過速度係数の和

$$k_e = k_{ec} + k_{eB} \quad (\text{cc/A} \cdot \text{hr} = \text{cc/hrdm}^2 \cdot \text{A/dm}^2)$$

定常時濃度  $C_s$  もすでに知られているごとく(3)式で示される。

$$\text{濃度; } C_s = \{(t_+ + t_- - 1) \cdot I / F - K \cdot \Delta C\} / V \quad (3)$$

$t_+$ ,  $t_-$ ; 陽陰各イオン交換膜の対立イオン真輸率 (meq/F)

K; 陰陽各イオン交換膜の塩拡散速度係数の和  $K = K_c + K_A$  (meq/hr·dm<sup>2</sup>·N)

F; Faraday 常数 (26.8A·hr)

なお本実験に用いた膜の温度の影響は次のごとく要約される。

イ) 電気透過速度係数は通常の温度範囲 (5°~45°C) では常に一定である。

ロ) 透過速度係数  $k_{oc}$ ,  $k_{oA}$  は絶対温度 T に比例し、希薄側溶液粘度  $\eta$  に反比例する。

ハ) 塩の拡散速度係数 K はすでに知られているごとく、ロ) と同様に  $T/\eta$  に比例する。

ニ) 陰陽各イオン交換膜とも、その対立イオン真輸率は温度の上昇によりわずかに上昇するが、通常の温度範囲では一定とみなして差支えない。

これより透過速度係数  $k_o$ , 塩の拡散速度係数 K は新たに  $k_o'$ ,  $K'$  なる常数を用いて次のごとく表現すると、

$$k_o = k_o' T / \eta \quad , \quad K = K' T / \eta \quad (4)$$

定常時濃度はイオン交換膜の基礎的特性値のみを用いて(5)式のごとく温度、電流密度、濃度の函数として示される。

$$C_s = G + \sqrt{G^2 + \frac{(t_+ + t_- - 1)I/F}{k_o' T/\eta} + \frac{K'}{k_o'}} C_1 \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2} \left\{ (C_1 - \frac{K'}{k_o'}) - \frac{ke \cdot I}{k_o' T/\eta} \right\}$$

$C_1$  ; 希薄側原料液濃度 (N)

又濃縮液の流速はこの  $C_s$  を用いて(6)式で計算される。

$$V = ke \cdot I + k_o' \cdot T/\eta \cdot (C_s - C_1) \quad (6)$$

いま表1の基礎的特性値を使えば図2, 3は(7), (8)式で示し得る。

濃縮液濃度

$$C_s = G + \sqrt{G^2 + 6680 \cdot I \cdot \eta / T + 0.517 \cdot C_1} \quad (N) \quad (7)$$

但し

$$G = C_1/2 - 0.258 - 674 \cdot I \cdot \eta / T$$

濃縮液流速

$$V = 6.40 \cdot I + 0.00475 \cdot T/\eta \cdot (C_s - C_1) \quad (8)$$

(cc/hr·dm<sup>2</sup>)

$C_1$  ; 希薄側溶液濃度 (N)

$I$  ; 電流密度 (A/dm<sup>2</sup>)

$T$  ; 絶対温度 (°K)

$\eta$  ; 希薄側溶液粘度 (c.p.)

25°Cにおける0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液の粘度は0.989 c.p.であるから  $T/\eta$  は301 (deg/c.p.)となり,  $G$ は  $-(0.008 + 2.24 I)$ で与えられる。この値を用いて上式を適用した結果が図2, 3中に点線で示したもので, 極めてよく一致する。

なお水の解離は起らないと仮定して電流密度を極端に上昇せしめると, (2), (3)式より

$$\lim_{I \rightarrow \infty} C_s = (t_+ + t_- - 1) / ke F$$

となり, 本実験に用いた膜の組合せでは約5Nとなる。真輸率  $t_+$ ,  $t_-$  および電気浸透速度係数  $ke$  は温度にほとんど無関係であるから29°C以上では飽和濃度の濃縮液は得られない。(図7参照)又  $ke$ はイオンの種類さえ定まれば膜の種類にはほとんど関係なく定まる故<sup>3,4)</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液の特性として高温での飽和溶液は望みがたい。

## (2) 濃縮液が飽和濃度となる電流密度

常温程度の温度において飽和以上に濃縮し過ぎた場合は槽内に結晶が析出して流出口を閉塞するため最高濃度は飽和濃度に止めねばならない。(3)式に(4)式の関係を入れて変形すると(9)式が得られる。

$$I = \frac{(k_o' \cdot C_s + K') (C_s - C_1)}{(t_+ + t_- - 1) / F - ke \cdot C_s} \left( \frac{T}{\eta} \right)$$

$$= A \cdot T / \eta \quad (A/dm^2) \quad (9)$$

いま0.5N ( $C_1$ ) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液の粘度( $\eta$ )は0.989 (25°C)なるも, その温度変化が見当らぬため水粘度の温度変化割合を適用すると各温度において飽和濃度

に達する電流密度は表2のごとくになった。

表2 各温度において飽和濃度に達する電流密度 (0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液の濃縮)

温度 (°C)	10°	15°	20°	25°	28°
$\eta$ (c.p.)	1.444	1.251	1.112	0.989	0.931
$T/\eta$ (deg/c.p.)	196	230	264	301	324
$C_s$ (N)	1.21	1.78	2.60	3.75	4.65
$A \times 10^3$	0.243	0.688	2.65	8.54	52.3
電流密度 $I$ (A/dm <sup>2</sup> )	0.048	0.159	0.701	2.57	16.9

$C_s$  ; 図8より読む.  $A$  ; (9)式の係数

表2より生産量を増すためには, 少なくとも25°C~26°C以上でなければならぬと言える。

もし原料液の加温が面倒なためそれ以下のある温度にて生産量を  $n$  倍に上げたい場合でも電流密度を  $n$  倍に上昇することによって簡単に達成できる。しかしそのまま上昇させると過飽和溶液となってトラブルを起す故  $k_o'$ ,  $K'$  が  $n$  倍であるようなイオン交換膜を準備せねばならない。これらの物質移動速度係数はFickの拡散式における  $D/\delta$  (拡散係数/拡散層厚さ)に相当するもの故, 最も簡単な方法はイオン交換膜の厚みを  $1/n$  にすることである。

## (3) 電気浸透速度の推定

通常の厚みを有する膜ではその真輸率と電気浸透速度係数によって濃縮液の濃度と流速がほとんど定まる。両者は膜の特性のごとく考えられているが, あるイオンとそのイオンの帯同する水の体積を合せたものは膜の種類(陰陽の区別)や溶液濃度に関係なく一定の値をもって電氣的に出入すると仮定すれば, 多成分系溶液の濃縮における電気浸透速度は(10)式で示される<sup>4)</sup>。

$$Ve = I/F \cdot \sum_{j=1}^n (V_{wj} + V_j) (t_j - t_j^*) \quad (10)$$

$V_{wj}$  ;  $j$ イオンの帯同する水の体積 (cc/eq)

$V_j$  ;  $j$ イオンの体積 (cc/eq)

$t_j$  ;  $j$ イオンを対立イオンとする膜の  $j$ イオン真輸率

$t_j^*$  ; " " を非対立イオンとする膜の " "

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 単独塩溶液の場合の(10)式は(11)式となる。

$$Ve = I/F \cdot (t_{Na}^+ + t_{SO_4}^- - 1) \{ (V_{wNa} + V_{Na}) + (V_{wSO_4} + V_{SO_4}) \} \quad (11)$$

図3の結果から図2, 5, 表1等により(11)式の関係を検討したのが表3である。水およびイオンの体積を合計したものは飽和濃度にいたるまでほぼ一定とみなして差支えないと言える。

イオン交換膜による芒硝溶液の濃縮

表3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液における電気透過量

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	0.2	0.5	1	2	3
濃縮液流速 (cc/hr·dm <sup>2</sup> )	3.25	6.30	10.4	17.0	23.8
透過速度 V <sub>o</sub> (cc/hr·dm <sup>2</sup> )	1.78	2.73	3.57	4.39	4.86
電気透過速度 V <sub>e</sub> (cc/hr·dm <sup>2</sup> )	1.47	3.59	6.83	13.61	18.94
真輸率 (eq/F)	0.895	0.880	0.855	0.840	0.797
電気透過量 V <sub>e</sub> ·F(cc/F)	198	193	183	182	169
イオン, 水の体積合計 (cc/eq)	221	220	215	218	212
水の電気透過量 (mol/F)	11.5	11.4	11.0	11.1	10.7

- 1) 真輸率  $t_+ + t_- - 1 = \text{電流効率} + K \cdot \Delta C \cdot F / I$  ( $K = 0.74 \times 10^{-3} \text{ eq/hr} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{N}$ )
- 2) 電気透過量 = 電気透過速度  $\times F / I$
- 3) 透過速度 =  $k_o \cdot \Delta C$  ( $k_o = 1.43 \text{ cc/hr} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{N}$ )
- 4) 水の電気透過量 = (イオン, 水の合計体積 - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の偏当量容積) / 18

(V<sub>wNa</sub> + V<sub>Na</sub>) と (V<sub>wSO4</sub> + V<sub>SO4</sub>) の合計は平均 217 cc/eq であるが各々については陰陽各イオン交換膜単独について NaCl 系, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系溶液で行った結果<sup>4)</sup> から (V<sub>wNa</sub> + V<sub>Na</sub>) = 121cc/eq., (V<sub>wSO4</sub> + V<sub>SO4</sub>) = 96cc/eq. とおくことができる。もちろん水単独の電気透過量は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の Partial Equivalent Volume が 10cc/eq. (0.5N) ~ 16cc/eq. (3N 25°C) のごとく変化することから, 表3最下欄のごとく減少する。

NaCl や H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> との混合溶液においても (V<sub>w,H</sub> + V<sub>H</sub>) 又は (V<sub>wCl</sub> + V<sub>Cl</sub>) 等の値を与えておけば (10) 式の関係により真輸率を測定するのみで電気透過速度を算出できる。特に Cl については 63cc/eq であり, 温度, 濃度, 電流密度, 塩の種類, 膜の種類による影響は非常に小さい。

すなわち電気透過速度係数は水をも含めてイオンに固有の体積を与えておけば, 陰陽各イオン交換膜を過するときの真輸率との積を単に加算するだけで推定される。

(4) 単位槽間電圧

電気透析では多数の単位槽を重ねて用いる故, 単位槽間にかかる電圧は直ちに消費電力量に大きな影響を与える。通電時における1単位槽の電圧Eは(12)式のごとく構成されていると考えられる。

$$E = E_M + IR + \pi \tag{12}$$

E<sub>M</sub>; 膜電位 I; 電流密度 R; 抵抗  
π; 分極電位ならびに境界膜抵抗による電圧降下

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のごとき1-2価型電解質溶液の膜電位は各イオン交換膜について次のごとくなる。

陽イオン交換膜

$$E_{MC} = -\frac{3}{2} \frac{RT}{F} \cdot t_+ \cdot \ln \frac{a_{\pm 2} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{a_{\pm 1} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{-2} \cdot \text{SO}_4}{a_{-1} \cdot \text{SO}_4} \tag{13}$$

陰イオン交換膜

$$E_{MA} = \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \cdot t_- \cdot \ln \frac{a_{\pm 2} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{a_{\pm 1} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+2} \cdot \text{Na}}{a_{+1} \cdot \text{Na}} \tag{14}$$

いま陰イオン交換膜を一對にし, 通電方向を考慮すると, (15)式で与えられる。

$$E_M = E_{MA} - E_{MC} = (t_+ + t_- - 1) \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{a_{\pm 1} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}$$

1-1型電解質の係数は2であるから NaCl 濃縮の場合より膜電位の値は小さいと考えられる。

電気抵抗Rは1単位槽がイオン交換膜2枚(C, A)溶液2種 (Conc, dil) より成立していることから(10)式で示される。

$$R = \sum \omega_{i0} \cdot d_i \{1 - \alpha_i (\theta - \theta_0)\} \tag{10}$$

ω<sub>i0</sub>; 各膜および溶液の基準温度における比抵抗 (Ω-cm)

d<sub>i</sub>; // // の層の厚さ (cm)

α<sub>i</sub>; // // の層の抵抗の温度係数 (Ω/°C)

θ<sub>0</sub>, θ; 基準温度および運転時温度 (°C)

いま基準温度を 25°C とし, 各イオン交換膜の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における抵抗 (ω<sub>i0</sub> · d<sub>i</sub>) を測定した結果が図9である。陰イオン交換膜の抵抗は NaCl 溶液中における値のほぼ2倍になっていた。

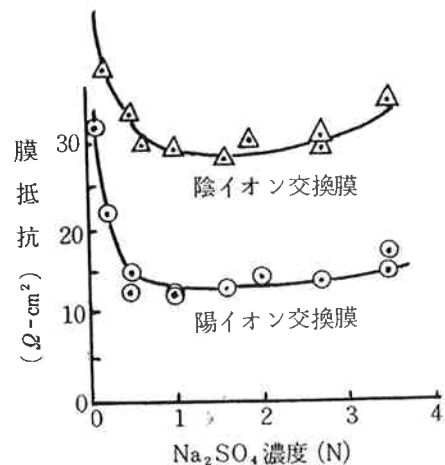


図9 25°C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中におけるイオン交換膜抵抗

イオン交換膜による芒硝溶液の濃縮

又溶液については当量電導度 $\Lambda$ と濃度 $C$ を用いて $\omega_{it} = 1000/\Lambda C$ で表わされる。

(5), (6)式の関係を使って(2)式の $\pi$ を推定すると表4, 5のごとくになった。

表4 0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液濃縮の 25°C における単位槽間電圧の構成

$d_{dil} = 0.37\text{cm}$      $d_{conc} = 0.02\text{cm}$   
 $(\omega d)_{dil} = 12.5\Omega\text{-cm}^2$      $(\omega d)_{conc} = 0.2\Omega\text{-cm}^2 \text{ max.}$   
 $(\omega \cdot d)_C = 15.1\Omega\text{-cm}^2$      $(\omega \cdot d)_A = 33.0\Omega\text{-cm}^2$   
 $R = 60.8\Omega\text{-cm}^2$

電 流 密 度 (A/dm <sup>2</sup> )		0.2	0.5	1	2	3	4	5
E <sub>obs</sub> (V)		0.15	0.35	0.70	1.48	2.52	3.68	5.71
IR (V)		0.122	0.304	0.61	1.22	1.82	2.43	3.04
E <sub>M</sub> (V)		0.032	0.036	0.041	0.045	左に同じ	〃	〃
$\pi$ (V)		0.02 <sub>s</sub>	0.04 <sub>2</sub>	0.05	0.21	0.65	1.20	2.63

表5 1.0N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液濃縮の 35°C における単位槽間電圧の構成

$d_{dil} = 0.37\text{cm}$ .     $d_{conc} = 0.02\text{cm}$ .

$\alpha_{solution} = 0.023/^\circ\text{C}$      $\alpha_{memb} = 0.034/^\circ\text{C}$   
 $(\omega d)_{dil} = 4.8\Omega\text{-cm}^2$      $(\omega d)_{conc} = 0.2\Omega\text{-cm}^2 \text{ max.}$   
 $(\omega d)_C = 10.0\Omega\text{-cm}^2$      $(\omega d)_A = 21.8\Omega\text{-cm}^2$   
 $R = 36.6\Omega\text{-cm}^2$

電 流 密 度 (A/dm <sup>2</sup> )		0.2	0.5	1	2	3	4	5
E <sub>obs</sub> (V)		0.12	0.28	0.52	1.06	1.54	2.07	2.54
IR (V)		0.073	0.183	0.366	0.732	1.10	1.46	1.83
E <sub>M</sub> (V)		0.040	左に同じ	〃	〃	〃	〃	〃
$\pi$ (V)		0.01	0.06	0.07	0.29	0.40	0.57	0.67

(5) 消費電力量

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ton を濃縮するのに要する電力量は次式のごとくなる。

$$W = \frac{E \cdot I}{I/F \cdot C_{eff}} \cdot \frac{1000}{M_w} = 378 \times \frac{E}{C_{eff}} \text{ (KWh/t無水)}$$

$$= 166 \times \frac{E}{C_{eff}} \text{ (KWh/ton Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq.)} \quad (17)$$

$C_{eff}$ ; 電流効率 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eq/F)  
 $E$ ; 単位槽間電圧 (V)

現実の濃縮で目標とすべき最少の電力量は単位槽間電圧が膜電位で実施されたときと考えられるので(18)式のごとくなる。

$$W_{min} = 378(\text{または}166) \times \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm 2\text{Na}_2\text{SO}_4}}{a_{\pm 1\text{Na}_2\text{SO}_4}} \quad (18)$$

$$\approx 33.5(\text{または}16.8) \times \log \frac{C_2}{C_1} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$C_1$  を 0.5N,  $C_2$  を飽和濃度の 3.8Nとすると無水塩 1 ton に対し 29.5KWh, 10水塩に対し 13.0KWh となる。しかし実際の濃縮では図10に見られるごとく極めめて大きな電力量となっている。電気抵抗の小さい膜を用い, 更に1単位槽間距離を小さくすると共に安価な濃縮槽を設計して経済的に可能な限り低い電流密度の方が望ましいのは当然である。

0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25°Cにて濃縮

- ① Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ton
  - ② Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O 1ton
- 1.0N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35°Cにて濃縮
- ③ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ton
  - ④ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O ton

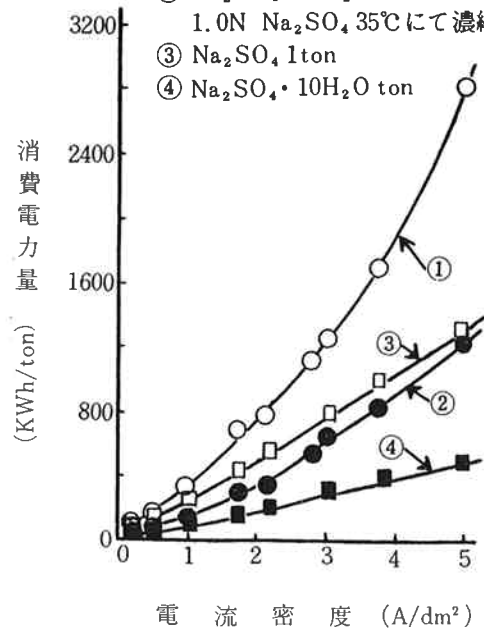


図10 電流密度と各種 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塩 1 ton 当りの消費電力量

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液は濃厚になるにつれ平均活量係数が急速に小さくなるので, 膜電位の割合は小さい。抵抗に

イオン交換膜による芒硝溶液の濃縮

よる電圧降下のうち最も大きな部分は陰イオン交換膜の抵抗によるものであった。この膜は海水濃縮用に製造せられたもので  $\text{SO}_4^{--}$  の透過性が極端に小さいという特徴を有していたものである。なお電流密度大なるにつれて  $\pi$  の値が急激に大きくなる。 $\pi$  は更に膜の表裏における分極電位と膜の脱塩側における境膜抵抗による電圧降下分とに分けて考えられるが、運転時の温度、流速、被脱塩液濃度が低くなるほど更に増大すると考えられる。

### 5. ま と め

イオン交換膜を用いた電気透析法により  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の濃縮を実施し、濃縮液濃度、流速の変化を検討した。特にこれらを温度、電流密度、膜の特性値等を

函数として表現することにより、飽和濃度となる電流密度や経済的条件に適合する膜の特性値や運転条件を推定できるようになった。

なお  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の特性として室温以上では約 5 N が最高到達濃度であるため、冷却によって結晶 (10 水塩) を回収する工程も考慮すれば 30° C 附近での濃縮が適当と思われる。

### 文 献

- 1) 木佐木, 矢野 : 東曹研報 5, 2, 54 (1961)
- 2) 小坂, 江村 : ibid, 4, 2, 84 (1960)
- 3) 八幡屋 : 工化誌, 61, 769 (1958)
- 4) 木佐木 : 電化大会発表 (38年4月)