

イオン交換膜による電気透析諸現象の解析

木 佐 木 尙

Analysis of the Electrophoretic Concentration Phenomena Using Ion Exchange Membranes

Hisashi Kasaki

In order to construct or operate the industrial electrophoretic concentration cells, the concentration, the flow rate of concentrated solution are given by the equations in which the temperature effect are taken into consideration. The results observed in the operation had a good agreement with those calculated from the equations using the characteristics of ion exchange membranes and conditions of operation.

A method of estimation of the electroosmotic flow rate derived from the ionic volumes included water and its transport numbers is verified by the experiments in a binary and a four ionic system.

Moreover, an equation showing decrease in membrane potential after the current has been removed is introduced in order to find the ways of decreasing the concentration polarization at the membrane surface, and then the profiles of concentration gradient are assumed by the correlation between the decreasing curves, both calculated and observed of the membrane potential.

The combination ways of anion and cation exchange membranes are discussed to satisfy the economical requirements on the high concentration and low electrical power, as the diffusion rate coefficients of solute and solvent through the ion exchange membranes are closely connected with electrical resistance of the membranes.

1. ま え が き

陰陽一対のイオン交換膜を隔膜として用いた場合の電気透析諸現象の理論的取扱いについてはすでに坂井ら¹⁾の報告がある。ここでは、かかる電気透析装置を実際に設計または運転するにあたり、膜の特性値や運転条件に応じた諸現象（濃度、流速、浴電圧など）の予測方法を示した。すでにイオン交換膜の基礎的性質に関する多数の報告は Helfferich²⁾、その他³⁾によりまとめられているが、温度の影響についてはほとんど見当らないので、これを考慮した一般式を誘導して濃縮例に適用した。

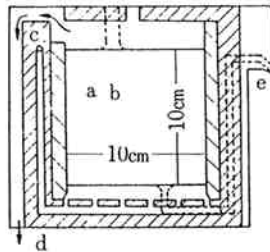
さらに泳動時のイオンと水の合計体積を一定と仮定し、輸率に応ずる簡単な加算で多成分系の電気滲透量が推定できるのをたしかめた。また、通電中のイオン交換膜面に生ずる濃度分極を小さくする方法を見出す目的で、通電停止後の膜電位変化を示す式を導き、それとの

対応により境膜状況を推定した。

塩および水の拡散、浸透速度係数は膜の電気抵抗と密接な関係を有するので、経済的要求にもとづく高濃度、低消費電力量の条件を満足すべき陰、陽イオン交換膜の組合せ方法について考察を加えた。

2. 実験装置と方法

図1のような硬質塩ビ板(0.5mm, 3枚)を接着して製作したわくに膜をはり、袋状の単位ソウ内部が濃縮室になるようにして5~8ソウを用いた。この単位ソウは重ねることにより片面に接着したゴム板の内側が脱塩室となる。被脱塩液は重ねた際連通孔となる入口より各室へ並列に供給され、側面より流下する。とくに膜面を通過せざる電流には注意し、イオン交換膜をはるべき位置に絶縁板(塩ビシート)をはって運転時と同一状況下で規定の電圧をかけ、いわゆる、ろうえい電流は常に運転時の0.1%以下であることを確めた。



a, b イオン交換膜
c 被脱塩液入口
d 被脱塩液出口
e 濃縮液出口
斜線 ゴム板(3mm)

図1 電気透析用単位ソウ

なお濃縮液ヘッドは脱塩液より小さいので、通液中のイオン交換膜は濃縮室で陰陽たがいと接していると考えられる。電極室の影響は隣接せる洗滌室(溶液カーテン)でシャ断し、被脱塩液は定温ソウ内に多量準備したものを高流速(膜面に対して2cm/sec以上)で循環してソウ内での脱塩率が2%をこえないようにした。

電圧は単位ソウ数枚を隔てて脱塩室に塩橋をそう入し、飽和甘コウ電極間の値を高入力抵抗の真空管電圧計で測った。膜電位も同じようにして測った。

膜の基礎的特性値(塩および水の拡散速度, 真輪率, 電気浸透速度など)はそれぞれ別の装置で一般法⁵⁾にしたがって測定した。特に水の移動は実験の目的から濃度差のある状態で容積法を採用した。

3. 一般式の誘導

[1] 濃度と室内容積の近似的推定

電気透析ソウに通電を始めてから停止するまでに濃縮室の溶液濃度, 流速は図2のように変化する。

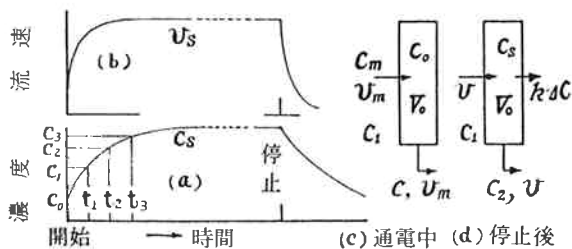


図2 濃度, 流速変化の模型

いま, 陰陽一對のイオン交換膜で構成された濃縮室 V_0 内に濃度 C_0 なる溶液が存在し, 通電開始により膜を通して C_m なる濃度の液が v_m の流速で移動し, 同室より濃度 C , 流速は膜面浸透時の値 v_m で流出したと仮定する。物質収支により方程式(1)が成立し, 一般解は(2)式となる。

$$C_m v_m - C v_m = V_0 \cdot dC/dt \quad t; \text{時間} \quad (1)$$

$$C = C_m - (C_m - C_0) \exp\{- (v_m/V_0)t\} \quad (2)$$

イオン交換膜は変形しやすいゆえ, 単位ソウの幾何学的形状からは実際の濃縮室容積は算出し難い。(2)式を適用するにあたり, $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ のように測定時間を選べばその時の濃度 C_1, C_2, C_3 より C_m が求められる。

$$C_m = (C_1 C_3 - C_2^2) / (C_1 + C_2 - 2C_2) \quad (3)$$

v_m は容易に実測されるから, これらを用いて V_0 を推定した。 C_m は(2)より定常濃度に相当する。

[2] 非定常, 定常時濃度ならびに流速

前項で一定値を仮定した C_m, v_m は濃縮室濃度にも支配されると考えられるので, やや厳密に解いてみる。

膜を通る塩ならびに水は電気的な泳動と拡散による移動の和で示され, 後者は Fick の拡散則に従うことが知られている。^{2) 6)} 支持体として網を有する膜などはその有効面積や真の厚みを正しく知るのが困難であるから実測可能な値として溶質, 溶媒の拡散速度係数 k, k_w を用いることにする。

$$k, k_w = DA/\delta, D_w A/\delta \quad (4)$$

D, D_w ; 拡散係数 A ; 面積 δ ; 厚み

溶質, 溶媒の移動に及ぼす温度の影響は図5に水の移動について例を示した如く電気浸透速度は温度に無関係であり, 浸透速度は T/η (絶対温度/粘度) に比例し,⁷⁾ とくに η は希薄側の値を用いるのが適当なのを確認した。それ故あらためて k', k_w' なる常数を用い(5)のように表現する。

$$k, k_w = k' \cdot T/\eta, k_w' \cdot T/\eta \quad (5)$$

イオン交換膜の真輪率は温度にほとんど影響されない(厳密には温度上昇によりわずかに上昇するが一定とみなしうる) のを確認したので, 膜通過時の流速, 濃度はそれぞれ(6), (7)となる。

$$v_m = k_w \cdot I + k_w' \cdot T/\eta \cdot (C_2 - C_1) \quad (6)$$

$$C_m = \{(t^+ + t^- - 1)I/F - k' \cdot T/\eta \cdot (C_2 - C_1)\} / v_m \quad (7)$$

k, k_w ; 電気浸透速度係数

F ; Faraday 常数

t^+, t^- ; 陽, 陰イオン交換膜の真輪率

C_2, C_1 ; 濃縮室, 脱塩室の溶液濃度

I ; 電流密度

(6), (7)を(1)に代入して整理すると(8)になる。

(Riccati 型)

$$dC/dt + \alpha C^2 + \beta C + \gamma = 0 \quad (8)$$

$$C = C_2$$

$$\alpha = k_w' \cdot T/(V_0 \eta)$$

$$\beta = (k \cdot I - k_w' \cdot T/\eta \cdot C_1 + k' \cdot T/\eta) V_0$$

$$\gamma = -\{(t^+ + t^- - 1) \cdot I/F + k' \cdot T/\eta \cdot C_1\} / V_0$$

特性方程式の係数を吟味するに相異なる実根ゆえに, 一般解は(10)で与えられる

$$C = \left(-\frac{\beta}{2\alpha} \right) + \frac{\sqrt{A} \{ \tanh(\sqrt{A} \cdot t) + (C_0 + \beta/2\alpha) \cdot \alpha / \sqrt{A} \cdot \tanh(\sqrt{A} \cdot t) \}}{\alpha \{ 1 + (C_0 + \beta/2\alpha) \alpha / \sqrt{A} \cdot \tanh(\sqrt{A} \cdot t) \}} \quad (10)$$

ただし $A = (\beta/2)^2 - \alpha \cdot \gamma$

式(10)は通電開始後の時間的な濃縮液濃度を示す式であるが、定常状態 ($t \rightarrow \infty$) では $\{ \} \rightarrow 1$ となる。その場合はすでに八幡屋⁶⁾、坂井²⁾らの示した式と一致するが、温度の影響を加味した点が異なる。係数を代入すると定常濃度 C_s は(11)式、その際の流速は(12)式で与えられる。

$$C_s = -B + \sqrt{B^2 + (t^+ + t^- - 1)I/F \cdot (k_w'/T/\eta) + k'C_1/k_w'} \quad (11)$$

ただし $B = 1/2 \cdot \{ (C_1 - k'/k_w') - k_w' \cdot I / (k_w' T/\eta) \}$

$$v_s = k_w' \cdot I + k_w' \cdot T/\eta \cdot (C_s - C_1) \quad (12)$$

[3] 一定濃度の液を得るための条件

液温にかかわらず一定の定常濃度溶液を得るための運転条件は(11)の C_s を希望濃度に固定して変形した(13)を用いて温度と電流密度の関係が得られる。

$$I = \frac{(k_w' \cdot C_s + k') (C_s - C_1)}{(t^+ + t^- - 1)/F - k_w' \cdot C_s} \cdot \frac{T}{\eta} = D \cdot \frac{T}{\eta} \quad (13)$$

その場合の流速は(12)より(14)のようになる。

$$v_m = (G \cdot k' + k_w') \cdot (C_s - C_1) / (1 - G \cdot C_s) \cdot T/\eta = H \cdot T/\eta \quad (14)$$

ただし $G = k_s F / (t^+ + t^- - 1)$

D, Hとも温度に無関係な値であるから一定濃度の溶液を得るための電流密度ならびにその時の流速は T/η に比例すると言える。

[4] 最高到達濃度と電気浸透速度係数の推定

あるイオンが水をともなって泳動するとき、1) 塩の濃度、組成、2) 共存イオンの種類、3) 陰陽両膜の区別などに関係なく一定の体積をもって出入すると仮定すれば、混合溶液系の電気浸透量 V_e (1 F 当たり) は(15)で示される。

$$V_e = k_w' \cdot F = \sum_i (\bar{V})_i \cdot (t_i - t_i^*) \quad (15)$$

$(\bar{V})_i$; i イオンとそれに付随して移動する水の偏分子容積の和 ($= \bar{V}_i + \bar{V}_{H_2O \cdot i}$)

t_i ; i イオンを対立イオンとする膜の真輸率

t_i^* ; " を非対立イオン " "

特に単独塩溶液、たとえば食塩では(16)となる。

$$V_e \cdot NaCl = (t^+_{Na} + t^-_{Cl} - 1) \{ (\bar{V})_{Na} + (\bar{V})_{Cl} \} \quad (16)$$

電気透析で到達しうる最高濃度 C_{max} は膜面での加水分解がおこらないと仮定し、(16)を用いれば(17)となる。(14)のGは(17)の逆数に相当する。

$$C_{max} = \lim_{I \rightarrow \infty} C_s = \frac{t^+ + t^- - 1}{k_w' \cdot F} = \frac{1}{(\bar{V})_{Na} + (\bar{V})_{Cl}} \quad (17)$$

これより最高到達濃度は塩の種類で定まり、膜の特性や温度には関係がないことになる。

[5] 通電停止後の濃度ならびに膜電位変化

平行に膜を並べた場合の単位ソウ間電位Eは(18)のよう

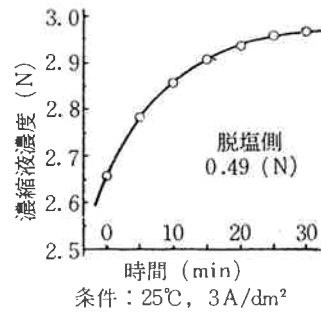


図3 非定常濃度変化の例

な構成を考えることができる。

$$E = E_M + I \cdot \sum \omega_i \delta_i + \pi \quad (18)$$

E_M ; 単位ソウの膜電位

$$= 2(t^+ + t^- - 1) \cdot RT/F \cdot \ln a_{\pm 2} / a_{\pm 1} \dots 1 - 1 \text{塩}$$

t^+, t^- ; 各膜みかけ輸率 a_{\pm} ; 平均活量

ω_i, δ_i ; 各膜および液の比抵抗と厚さ

I; 電流密度

π ; 分極電圧

π は高電流密度の場合かなり大きな値になるのが認められるが、その中にはさらに膜電位的な項と IR 降下的な項より成っていると考えられる。詳細を知るきっかけを得るために通電を停止した後の状況を考察した。

通電停止後は塩、水の拡散により濃縮室濃度は次第に低下する。(図2 a)。膜表面濃度が液本体と等しいという仮定をおけば、図2 aの物質収支により(19)が成立する。

$$C_2 v + k(C_2 - C_1) = -V_0 \cdot dC/dt \quad (19)$$

ただし $v = k_w'(C_2 - C_1)$

$C_2 - C_1 = C$ とおけば(20)式 (Bernoulli 型) となり、初期条件 $t = 0, C = C_s - C_1$ を代入すると一般解は(20)となる。

$$dC/dt + \epsilon C^2 + \zeta C = 0 \quad (20)$$

$$\epsilon = k_w'/V_0 \quad \zeta = (k_w' C_1 + k)/V_0$$

$$C_2 = C_1 + \frac{1}{\{ 1/(C_s - C_1) + \epsilon/\zeta \} \exp(\rho t) - \epsilon/\zeta}$$

ただし $\rho = (k_w' C_1 + k)/V_0$

$$= (k_w' C_1 + k)/V_0 \cdot (T/\eta)$$

濃縮室の流速低下は急速なため、直接分析による上式の確認は困難である。そこで(18)式中の膜電位に代入して確認した。平均活量 $a_{\pm 1, 2}$ の代わりに濃度をもって代表させると、膜電位の時間的変化は(2)になる。 ρ を決定するにあたり(2), (3)より濃縮室容積 V_0 を求めた。

$$E_M = 2(t'_+ + t'_- - 1) \cdot RT/F \ln \cdot [1 + 1/\{L \cdot \exp(\rho t) + M\}] \quad (22)$$

$$L = 1/(C_s/C_1 - 1) + M$$

$$M = 1/\{1 + k/(C_1 k_w)\}$$

4. 実験結果と考察

[1] 非定常濃度より定常濃度、室内容積の推定

図3は図1の単位ソウで食塩を濃縮した場合の非定常状態を示した例である。(3)式に t ($= 0, 15, 30 \text{ min}$) の値を用いると $C_m = 2.95 \text{ N}$ となり、 t ($= 0, 5, 10 \text{ min}$) の値を用いると $C_m = 3.00 \text{ N}$ となった。定常濃度の実測値は 2.98 N であった。また、流速 v_m の実測値の平均 $0.535 \text{ cc/dm}^2 \cdot \text{min}$ より $V_0 = 3.74 \text{ cc/dm}^2$ となった。陰陽両膜が水圧に押されて密着していると考えられる状態でも、平均 0.37 mm の厚みを有していることになった。初期濃度 0.49 N (原液と同じ) のときを $t = 0$ とすれば、濃度の時間的変化は(2)式に従って次のようになる。

$$C_{(N)} = 2.98 - 2.49 \exp(-0.143t)$$

t ; 時間 (min)

[2] 定常濃度ならびに流速

表1に示したような特性値を有する膜を用いて食塩溶液を濃縮した結果が図4, 5である。とくに、図5は陰陽各膜について浸透速度ならびに電気浸透速度をはか

り、おのおのにおよぼす温度の影響をも合せて示した。この膜は厚みが小さいため電気抵抗は低い、拡散は大きい。また外液を限定すれば、電気抵抗と塩または水の拡散速度係数は一次的な関係を有するので⁶⁾互に推定できた。(表1注参照)。

次に3. で導いた式の適用例を示す。

(1) 一定温度 (例 25°C) における電流密度の影響。表1の特性値を(11)に代入すると、 $B = 0.0085 + 0.55 I$, $C_s = -B + \sqrt{B^2 + 6.30 I + 0.259}$ となる。計算結果は図4の点線で示した。この C_s を(12)に代入して流速を計算した結果は図5に黒印で示した。

(2) 一定電流密度 (例 3 A/dm^2) における温度の影響。 T/η を一つの変数として扱うと、各実験温度に対し(11)式は $C_s = -B + \sqrt{B^2 + f_2(T) \cdot I + 0.259}$, $B = 0.0085 + f_1(T) \cdot I$ となる。 $f_1(T)$, $f_2(T)$ などは表2の値を有する。計算の結果は図4の黒点ならびに図5の点線で示した。

(3) 一定濃度の溶液を得るための温度と電流密度の関

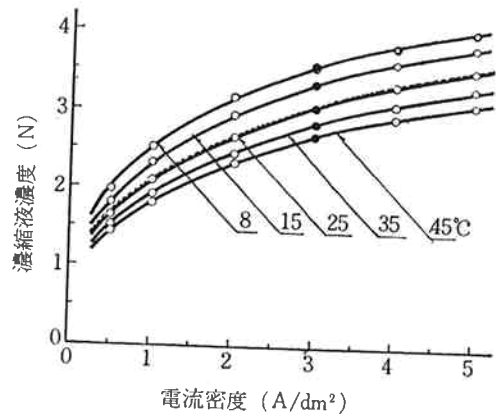


図4 電流密度と濃度の関係

表1 イオン交換膜の特性値

膜の種類	塩の拡散速度係数 (meq/hr.dm ² .N)	水の浸透速度係数 (cc/hr.dm ² .N)	電気浸透速度係数 (cc/Ah)	真輪率 (eq/F)	抵抗 (Ω-cm ²)
陽膜	k_c 1.60	k_{wc} 3.16	k_{cc} 3.33	t^+ 0.95 ₁	R_c 2.87
陰膜	k_A 1.19	k_{wA} 2.24	k_{AA} 2.62	t^- 0.96 ₁	R_A 3.55
一對	k 2.79	k_w 5.40	k_e 5.95	$t^+ + t^- - 1$	$R_A + R_c$
	k' 0.00838	k_w' 0.0162	(=cc/hr.dm ² .A/dm ²)	0.91 ₂	6.4 ₂

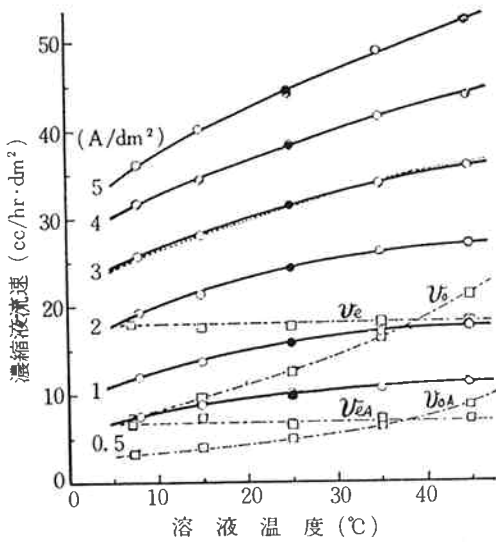
25°C 食塩溶液にて測定。抵抗は 0.5N 溶液中の値

$$k_{wc} = 9.05/R_c + 0.02 \quad k_{wA} = 7.91/R_A + 0.01$$

k', k_w' の単位: meq, (cc)/hr.dm².N. cp/deg

R_c, R_A の温度係数: $-3.0 \sim -3.4\% / ^\circ \text{C}$

陽膜 (スルホン酸基), 陰膜 (四級アンモニウム基と三級アミン基) とともに均質膜。



鎖線 0.5N/3.0N 食塩溶液 3A/dm²
 $v_e = v_{eA} + v_{ec}$ $v_o = v_{oA} + v_{oc}$

図5 濃縮液流速と温度の関係

表2 各温度における諸係数

温度 (°C)	8°	15°	25°	35°	45°
T/η (deg/cp)	202	253	332	426	531
t ⁺ +t ⁻ -1 (eq/F)	0.88 ₉	0.89 ₇	0.91 ₂	0.92 ₇	0.94 ₁
f _{1(T)} (N/A/dm ²)	1.81	1.45	1.10	0.86	0.69
f _{2(T)} (N ²)	10.02	8.17	6.32	5.02	4.11

$$f_{1(T)} = k_w / (k_w' T / \eta)$$

$$f_{2(T)} = (t^+ + t^- - 1) / (F \cdot k_w' T / \eta)$$

係。海水濃縮例のごとく高濃度に過ぎた場合は難溶性塩(例石膏)の沈着を生ずる。また夏、冬によっても濃縮海水の濃度は大きく変動するので、爾後の工程を考慮する場合一定濃度の溶液を得ることが望ましい。一例として3N食塩溶液をうるための条件を(13)より計算して実測値と比較した結果を表3に示した。

この膜では表1の値より $D = 0.00882 (\text{A/dm}^2 \cdot \text{cp/deg})$ である。

表3 一定濃度(3N食塩)溶液となる温度と電流密度の関係

I (A/dm ²)	0.5	1	2	3	4	5
v _e (cc/hr.dm ²)	3.1	6.1	12.1	18.0	24.2	29.2
t ⁺ +t ⁻ -1 (eq/F)	0.93	0.93	0.92	0.91	0.90	0.89
(\bar{V}) _{Na} + (\bar{V}) _{Cl} (cc/eq)	179	175	175	177	180	177

温度 (°C)	5°	15°	25°	35°	45°
I _{calc} (A/dm ²)	1.61	2.23	2.94	3.74	4.68
I _{obs} (A/dm ²)	1.65*	2.15	2.93	3.7	4.4
T/η の比**	0.55	0.71	1.00	1.28	1.59

* 外そうして求む。t⁺+t⁻-1(0.91₂)一定と仮定。

** 25°Cの T/η 値を 1.00 とする。

比例常数Dは膜の特性値、希望濃度などに応じて定まるが、電流の変化割合は溶液の種類に対応する T/η によって定まり、食塩では表3最下行のような割合でしか変えられないことになる。ポウ硝のごとく温度によって溶解度の大きく変化するのは結晶析出によるトラブルをおこさぬよう(13)式を利用できる。⁸⁾

[3] 電気浸透速度係数の推定

図5の結果と表1、図4の値を用いて、(6)から電気浸透速度 $v_e (=k_w \cdot I)$ を求めうる。これを1F当たりの電気浸透量 V_e に換算し(10)式を適用すると、表4のように泳動時のイオン+水の体積は一定となった。先にも述べたごとくこの値は温度には無関係である。

なお陰、陽単独に膜を用い、希薄側濃度を一定にした水移動の実験結果から、Na⁺、Cl⁻ おのおのの泳動時体積は濃厚側濃度にかかわらずほぼ一定なることを確めた。⁹⁾ 他のイオンについても示すと次のようになった。

Na ⁺	113cc/eq	Cl ⁻	62cc/eq
Mg ⁺⁺	167 "	SO ₄ ⁻⁻	92 "
H ⁺	20~30 "		

この値は塩の種類や膜の陰、陽の区別なく用いるのが認められ、また二成分系についても(10)の成立することを確認した。⁹⁾ 表5は三成分系の人工海水濃縮例に上記の値を適用した結果を示したものである。同じく(10)の関係が成り立つことがわかった。

電流密度が大なるにつれ、電気浸透量が低下するのはMg⁺⁺ のように多量の水とともに移動するイオンの輸率が小さくなることによる。また、自然海水の濃縮でまず陰イオン交換膜側に石膏が析出する現象はCl⁻やSO₄⁻

表4 泳動時の Na⁺, Cl⁻ 体積の和

I (A/dm ²)	0.5	1	2	3	4	5
v _e (cc/hr.dm ²)	3.1	6.1	12.1	18.0	24.2	29.2
t ⁺ +t ⁻ -1 (eq/F)	0.93	0.93	0.92	0.91	0.90	0.89
(\bar{V}) _{Na} + (\bar{V}) _{Cl} (cc/eq)	179	175	175	177	180	177

表5 人工海水濃縮における電気浸透量

I (A/dm ²)	0.5	1	2	3	4	5
v ¹⁾ (cc/hr.dm ²)	9.2	14.6	23.0	30.3	36.8	42.4
v ₀ ²⁾ (cc/hr.dm ²)	6.0	8.1	10.9	12.5	13.9	14.9
v _s ³⁾ (cc/hr.dm ²)	3.2	6.5	12.1	17.8	22.9	27.5
t _i - t _i ^{*4)} Na ⁺ (eq/F) Mg ⁺⁺	0.67	0.68	0.70	0.69	0.70	0.69
Cl ⁻	0.24	0.21	0.17	0.15	0.13	0.128
SO ₄ ⁻⁻	0.89	0.87	0.86	0.83	0.81	0.79
	0.007	0.006	0.012	0.015	0.020	0.026
V _{e,calc} (cc/F)	174	167	164	158	155	152
V _{e,obs} (cc/F)	172	174	162	159	153	147

測定温度 25°C

原液組成 Na⁺ 0.461_N, Mg⁺⁺ 0.0988_N, Cl⁻ 0.505_N, SO₄⁻⁻ 0.0552_N

- 1) 濃縮液流速 (実測値)
- 2) 浸透速度 (5.0 × ΔC_{total}……係数は実測)
- 3) 電気浸透速度
- 4) イオン泳動量 (i イオン電流効率 + i イオン濃度差による拡散量)

の同伴する水が少ないので濃縮室側の同膜面濃度が高くなるためと考えられる。

イオンの泳動時体積を(17)式に用いると、最高到達濃度は NaCl 5.7_N, Na₂SO₄ 4.7_N, MgSO₄ 3.9_N などとなる。食塩は飽和濃度以上の値であり、事実高い電流密度で結晶が得られた。また、ポウ硝では溶解度が28°Cで上記の値になるから、これより高い温度では膜の種類にかかわらず飽和溶液は期待できない。そのかわり結晶析出によるトラブルもなかった。⁸⁾

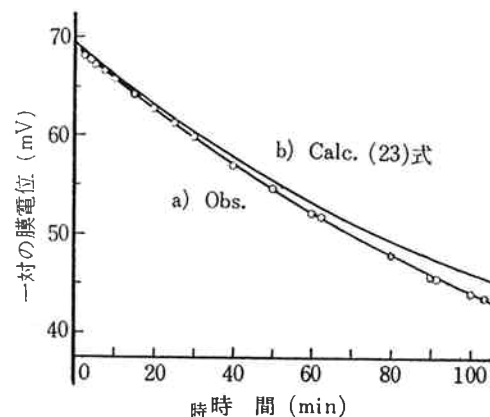
〔4〕 単位ソウ間電圧ならびに膜電位の時間的変化と境膜状況

方程式(19)を解いた時の条件に合致するごとく十分両室をかくはんできる装置で膜電位の時間的変化を測定した例が図6である。表1に示した膜を用いたのでその特性値を用いると(22)は(23)となり、図に示したごとくよく一致した。

$$E_M = 0.098 \log \left[1 + \frac{1}{\{0.704 \exp(0.00315t) - 0.493\}} \right] \quad (23)$$

しかるに実際運転中の電気透析ソウの通電を停止すると図8のごとく電位は変化し、計算値(点線)と一致しない。図7は定常運転中の単位ソウ間電圧を示した。(18)に従って分極電圧πを求め、さらに図8をあえて外そうして通電中の膜電位上昇値(ΔE_M)を求めて同図に示した。これより分極電圧中の膜電位的な値はさほど大きくないが、境膜内の抵抗にもとづくと思われる電圧降下の

大きいのが認められた。とくに電流密度大なるほど、温度低い程急激に大きくなるのが認められる。



数値 T=25°C, c₁=0.529_N, c_s=2.59_N, V₀=30 cc/dm²

図6 膜電位の時間的変化

通電中の膜表面を側面から観察しうる装置で見ると、すでに知られているごとく³⁾、図9(a)の対流が認められる。定常濃度の液を入れた場合(c), (d)のごとくになった。通電を停止した瞬間は通電中と同じ(c)の状態であるが、時間の経過とともに(d)の状態となる。(22)式の計算にあたっては C₁ と C_s または C₂ は膜表面まで一定として行われるが、実際の状況は異なる故、(c)から(d)への移行が図8において初期に計算値より高く、後期に低くなる理由と思われる。

(18)式の方極電圧πは 尾上¹⁰⁾の指摘したごとく脱塩側の ΔC_{1K}, ΔC_{1A} (図9C)に大きく影響され、濃縮側の

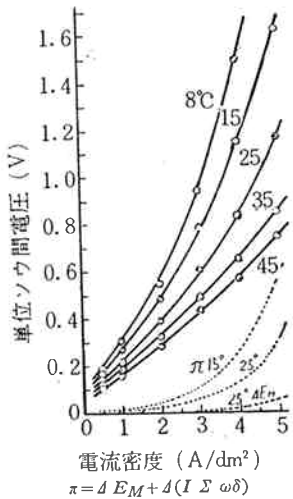


図7 電流密度と電圧

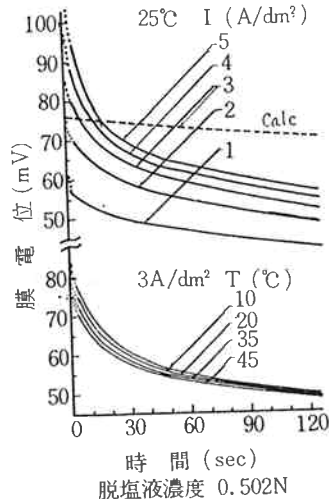


図8 膜電位の変化

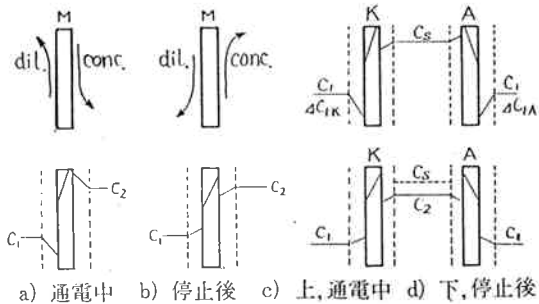


図9 膜面対流と濃度模型

の影響は無視できるほどである。したがってイオン交換膜の脱塩側境膜の濃度低下を小さくするような工夫は効果がある。たとえば脱塩室に網をそう入した場合の膜電位変化は計算値に接近するのが認められた。

5. 考 察

実際の電気透析ソウを製作するにあたり、最も大きな関心は経済的要求からくる所の 1)濃縮液濃度, 2)用うべき電流密度, 3)イオン交換膜の選定, 4)浴電圧ひいては消費電力量などである。

1), 2)についてはすでに述べたので、ここでは3), 4)についていくらかの考察を加えた。

[1] イオン交換膜の選定

濃縮液の定常濃度は(11)式によって求められるが、イオン交換膜の厚みや交換基の種類、製造方法の相異により溶質や水の拡散、浸透速度係数k、 k_w は変化する。しかし、これらは膜の電気抵抗と密接な関係を有し、強酸、強塩基の膜では表1脚註に示したごとく膜抵抗とはほぼ反比例の関係を有している。すなわち一対にした場合は

$$k_w = P/R_A + Q/R_C \quad (24)$$

$$k/k_w = K \quad (25)$$

P, Q; 陰, 陽, イオン交換膜に固有の常数
 R_A, R_C ; // // 単位面積の電気抵抗
 K; 拡散速度係数と浸透速度係数の比

とおける。

今少なくとも濃度 C_1 以上の値を有する液を得ようとするれば、(11)式に(24)式を代入して得た(25)式の関係来满足せねばならない。

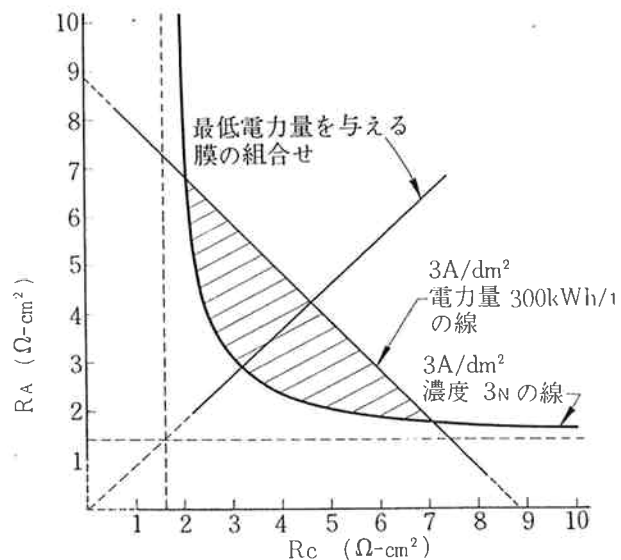
$$\frac{(t^+ + t^- - 1)/F - C_1 k_1}{C_1(C_1 + C_1 - K) - KC_1} \cdot I = k_w \leq \frac{P}{R_A} + \frac{Q}{R_C} \quad (26)$$

一方、消費電力量Wがたとえば食塩について或る値以下になるためには(26)式を満足すべきである。

$$W \leq 458 \times E / C_{eff} \quad (\text{kWh/ton NaCl}) \quad (27)$$

C_{eff} : NaCl 濃縮に対する電流効率

Eは(18)式で与えられるが、この中には膜抵抗R(=ωδ)を含んでいる。そこで R_A, R_C を軸にとり、一例として 3 A/dm^2 の電流密度で $3 \times$ 以上の食塩水を食塩分1 ton に対し 300 kWh 以下で得るために選ぶべき膜の範囲を図10に示した。数値は上記条件ならびに表1, 図7の値を用いた。なお、電気透析ソウは脱塩室 2 mm 、濃縮室 2 mm を仮定した。



条件 ○ 3 A/dm^2 , ○ $0.5 \text{ N} \rightarrow 3 \text{ N}$ 以上のNaCl溶液
 ○ 300 kWh/ton NaCl 以下の消費電力量

図10 濃度, 消費電力量の制限を満足する陰, 陽各イオン交換膜の組合わせ

図10において(26)式は右上, (27)式は左下の範囲にあたるから、斜線部の抵抗をもつ膜を組合わせねば濃度と電力の両要求は達せられないことになる。両曲線のかこむ領域が存在しないような濃度、電力に対する要求は、はじめから不可能となる。

[2] 最低消費電力量

理論的な濃縮電力は(27)式のEが膜電位で実施された時

であり、通常の濃縮では50kWh/ton NaCl にみえないが実際には数倍以上の値を有する。なお、最低消費電力量は(26)式の等号関係を満足しつつ膜抵抗 ($R_A + R_C$) を最少ならしめる場合に得られるから、そのために組合わすべき膜は次の一組の場合最低電力量となる。 k_w は(26)の左辺にあたる。

$$\left. \begin{aligned} R_A &= (P + \sqrt{PQ})/k_w \\ R_C &= (Q + \sqrt{PQ})/k_w \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

(28)式により、3N 食塩水を得る場合の各電流密度における最低電力量と膜の組合わせを表6に示した。原料食塩水は0.5N, $t^+ + t^- = 1$ は0.91と仮定したが、その他は表1の値を用いた。

表6の R_A, R_C を図10で示すと、原点を通る直線上にある。できるだけ消費電力量を小さくして初期の濃度を達成するためには、この直線に近い位置の値を有する膜を組合わせることが望ましいことになる。

表6 3N 食塩水を得る場合の最低電力量と組合わすべきイオン交換膜の抵抗

電流密度 (A/dm ²)	膜の抵抗 (Ω-cm ²)		k_w (26) 式	最低電力量 (kWh/t.NaCl)
	R_A	R_C		
1	8.8	9.4	1.87	170
2	4.4	4.7	3.74	210
3	2.9	3.1	5.61	250
4	2.1	2.4	7.58	300

6. ま と め

(1) 電気透析ソウの設計または運転の条件を予測するために、イオン交換膜の実測容易な特性値から濃縮液の濃度、流速を与える式を導き、実験結果とよく一致するのを確めた。とくに非定常状態の場合も含め、温度の影響を明らかにした。

(2) 泳動時のイオンと水の体積和を一定として、比較的濃厚な混合溶液における電気浸透量の加成性を確めた。

(3) 通電停止後の電位変化を示す式を導き、その理想的状態と実際の変化とを対比させて浴電圧の構成を明らかにし、合わせて境膜状況を考察した。

(4) さらに膜の抵抗は塩や水の拡散、浸透速度と密接な関係を有することから、濃縮液濃度、消費電力量に対する経済的要求をみたすべきイオン交換膜選定の方法を示した。

終りに膜を提供して頂いた当社の小坂勇次郎氏、江村徳昭氏ならびに実験や討論に熱心な御協力を頂いた日本オルガノ商会水本和智氏当社真淵俊介氏に厚く感謝します。(本報告の大部分は電化 31, 913 (1963) に報告した。)

文 献

- 1) 坂井渡, 清山哲郎, 電化24, 274 (1956)
- 2) 石橋信彦, 清山哲郎, 坂井渡, 電化24, 572 (1956)
電化25, 74 (1957)
- 3) F. Helfferich, "Ionenaustauscher" Bd. I S. 305, (1959) Verlag-Chemie GMBH. Weinheim/Bergster
- 4) 清山哲郎, 電化 21, 366 (1953). Discuss of Farad. Soc. "Membrane Phenomena" No. 21, p. 31. (1956) The Aberdeen Univ. Pres. Ltd. 妹尾学, 山辺武郎, 有機合成化学 20, 521 (1962)
- 5) 高分子学会編, "高分子実験学講座" 5, p. 331 (1958) 共立出版社
- 6) 八幡屋正, 工化 61, 769 (1958)
- 7) E. A. Moelwyn-Hughes "Physical Chemistry" p. 33 (1951) Cambridge Univ. Press.
- 8) 木佐木尚, 真淵俊介, 東曹研報 7, 2号, 41 (1963)
- 9) 木佐木尚, 矢野忠文, 電化第30回大会講演要旨集, p. 74, (1963)
- 10) 尾上康治, 電化 30, 415 (1962)