

# イオン交換膜による製塩について

山 辺 武 郎

イオン交換膜による製塩は電解透析法を用い、海水を濃縮カン水とする方法で、海水中の 3% の塩分を集める濃縮法として原理は極めて優秀である。イオン交換膜に MST 模型を適用し、膜中イオン濃度を計算し、それによりイオン交換膜の選択透過性を説明して濃縮の原理を説き、さらに濃縮効果を妨げる電気浸透、拡散、濃度分極現象についてのべ、最後に海水のニゴリ、セソウなどの問題点、食塩原価などについてのべた。

## 1. ま え が き

イオン交換膜による製塩が塩業における革命的な方法として宣伝されてから、すでに数年を経過した。一部にはたいしたことはないとその成功を疑うものもあるが、数多くの検討とともに次第にある定まった評価に近づきつつある。その評価は初めにのべられたほど、すばらしいものではないが決して軽視すべきものではない。それはその原理の優秀性ととも将来の発展を秘めたものであるからである。

従来海水からの製塩はその 97% にもおよぶ水の大部分を除くことにのみ注目されていた。しかしイオン交換膜を用いる方法はその 3% にすぎない塩分を集める方法で原理の優秀性は論をまたない。

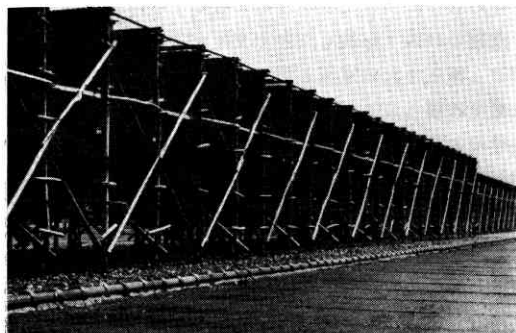
本説はまずイオン交換膜による製塩の原理についてのべ、ついで解決すべき問題点にふれたいと思う。

## 2. 現在の製塩法

本論に入る前に現在の製塩法にふれておく。

現在の製塩法は海水をまず流下式塩田により 8% 程度とし、ついで枝篠架(しじょうか)により 16% 程度に濃縮し、最後に蒸発カンに送り食塩の結晶を得る。

流下式塩田は粘土により不浸透性の傾斜地盤をつくり、斜面の上下に樋をおき、海水を上樋から一定の速さで流し、斜面を流下する間に天日によって蒸発させる



第 1 図 流下式塩田と枝篠架

ものである。

枝篠架は柱に横木をわたして垣状にし、横木に竹の小枝をとりつけ、最上段に木の樋をおき、くみ上げたカン水を樋のふちから霧状に降らせ落下する間に主として風力によって蒸発させる装置である。枝篠架はあまり近接しておくとも相互作用があって濃縮を妨げるのである距離をおいて並べる必要がある。

第 1 図はこれらの装置の写真で、手前の斜面が流下式塩田、その先が枝篠架である。

これらの製塩法で得られた食塩は食用に限られ、食塩のもっと大量でかつ重要な用途であるアルカリ工業原料塩すなわち工業塩はすべて輸入塩を用いている。それはわが国では気候上の制限から外国のように天日だけによる製塩が行なえないからである。

岩塩をもつか、または安い天日製塩を行ないうる外国から安い塩が輸入できるのに、なぜわが国で製塩を行なうかということに対して疑問をもつ人は少なくないであろう。著者はそれらの疑問に対して、それは日本政府の方針であると申し上げることしかできないが、別の見地に立つと国内で製塩を行なっているからこそ安い輸入塩が得られるのであり、また遠い将来を考えると気候条件の悪い日本がイオン交換膜製塩法のように気候に関係のない方法を導入した海水総合利用工業の確立に最も良い条件を持っているといえよう。

## 3. イオン交換膜の構造

イオン交換膜として今日実用に供せられているものは、すべてイオン交換樹脂を膜状にしたものであり、しかもその大部分はスチレン系の均質膜である。

これらの膜の製法や一般の性質<sup>1)~3)</sup>は他の総説にゆずり、本説では Meyer, Sievers<sup>4)</sup> と Teorell<sup>5)</sup> がそれぞれ独立に模型化した MST 模型をもととして簡単な考察を試みることにした。もっと進んだ取扱いについては Helfferich の著書<sup>6)</sup> や著者らの近著<sup>7)</sup> を参照されたい。

MST 模型<sup>8)</sup> はイオン交換膜が固定イオン(高分子イオン)と可動イオン(普通のイオン、たとえばナトリウ

ムイオン ( $\text{Na}^+$ ) とからなり、固定イオンを透過しない膜によって外部溶液と接していると考え、その二つの相すなわち樹脂 (膜) 相と外部溶液相との間にドナン平衡が成立すると考えるものである。固定イオンが陰イオンのものを陽イオン交換樹脂と称し、したがってそれを膜状としたものを陽イオン交換膜という。したがって固定イオンが陽イオンのものをそれぞれ陰イオン交換樹脂、陰イオン交換膜という。

固定イオンが陰イオンの膜では、可動イオンの大部分は陽イオンでこれを対立イオンという。したがって電圧下で膜を透過しうるイオンはほとんど対立イオンの陽イオンと考えられ、非対立イオンである陰イオンの透過は小である。陽イオン交換膜は陽イオンのみを透過し、陰イオン交換膜は陰イオンのみを透過するという説明は最も端的にその作用を示したものである。

さて  $\text{Na}$  形の陽イオン交換膜が食塩 ( $\text{NaCl}$ ) 溶液と接している場合の膜中のイオン濃度を簡単に計算してみる。活動度を濃度で近似 (活動度係数=1) すればドナン平衡は

$$C_{\text{NaR}} \cdot C_{\text{ClR}} = C_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Cl}} \quad (1)$$

溶液は食塩のみを含むものとし、その全濃度 (外部溶液濃度) を  $C_S$  とすれば

$$C_{\text{Na}} = C_{\text{Cl}} = C_S \quad (2)$$

したがって

$$C_{\text{NaR}} \cdot C_{\text{ClR}} = C_S^2 \quad (3)$$

となる。ただし  $C_{\text{NaR}}$ ,  $C_{\text{ClR}}$  は膜中  $\text{Na}^+$  および  $\text{Cl}^-$  の当量濃度 (meq/g $\text{H}_2\text{O}$ , meq はミリ当量),  $C_{\text{Na}}$ ,  $C_{\text{Cl}}$  はそれぞれ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  の当量濃度である。

固定イオン濃度を  $C_R$  とすれば電気的中性の原理から

$$C_{\text{NaR}} = C_{\text{ClR}} + C_R \quad (4)$$

(4) を (1) に代入して  $C_{\text{NaR}}$  についてとくと

$$C_{\text{NaR}} = \frac{1}{2} (\sqrt{C_R^2 + 4C_S^2} + C_R) \quad (5)$$

したがって

$$C_{\text{ClR}} = \frac{1}{2} (\sqrt{C_R^2 + 4C_S^2} - C_R) \quad (6)$$

著者はイオン交換樹脂などイオン交換反応を示す物質が理想的挙動を示す条件を表わす係数として<sup>2)</sup>,

$$k_i = \frac{C_R}{C_S} \quad (7)$$

を考えた。  $k_i \rightarrow \infty$  のときイオン交換樹脂は理想的挙動を示す。たとえば (5) から

$$C_{\text{NaR}} = \frac{C_R}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{k_i^2}} + 1 \right) \quad (8)$$

また (6) から

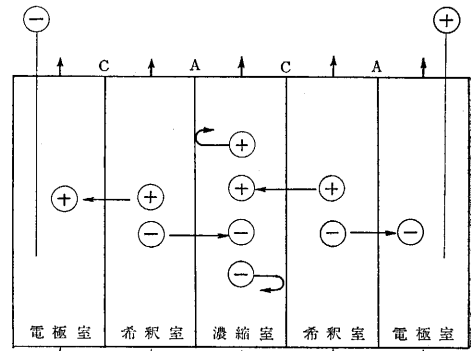
$$C_{\text{ClR}} = \frac{C_R}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{k_i^2}} - 1 \right) \quad (9)$$

したがって  $k_i \rightarrow \infty$  に対し  $C_{\text{NaR}} = C_R$ ,  $C_{\text{ClR}} = 0$  となり、陽イオン交換膜は可動イオンとして対立イオンの陽イオ

ンのみをもち非対立イオンを含まず、したがって陽イオンのみを透過する。これが陽イオン交換膜の理想的挙動である。

#### 4. イオン交換膜製塩法の原理

イオン交換膜製塩法は現在の製塩法の流下式塩田と枝篠架の代わりにイオン交換膜を用いた電解透析装置を利用するもので、濃縮されたカン水は蒸発カンにより食塩の結晶を得るものである。



第2図 イオン交換膜電解透析による濃縮と脱塩の原理

第2図はイオン交換膜電解透析による濃縮と脱塩の原理を示したもので、陽イオン交換膜 (C) と陰イオン交換膜 (A) とを交互に並べて直流を通ずると陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側に移動するとともに、陽イオン交換膜がほぼ陽イオンのみを、また陰イオン交換膜がほぼ陰イオンのみを、透過することにより、図のようにイオンの濃縮される室 (濃縮室) と希釈される室 (希釈室) とが生ずるわけである。この方法を海水の濃縮に当てはめると海水中の塩分 (これはイオンとなって存在している) のみを濃縮するわけで従来の製塩法とはまったく違った見地に立っていることが分かる。

#### 5. イオン交換膜電解透析によるイオンの濃縮

イオン交換膜電解透析による濃縮には多室式電解透析装置を用い、また取り扱う溶液には最適濃度がある。これらのことについて説明することとする。

濃縮のコストを最も大きく支配するのは電力すなわち電流と電圧または電流と電気抵抗である。

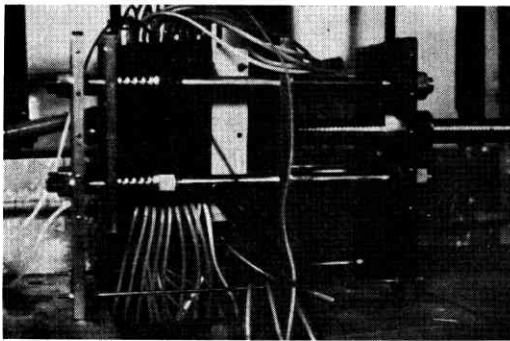
電圧は膜と液にかかる電圧と電極電圧とが考えられ、前者は主として電気抵抗に支配される。電気抵抗のうち膜の実効抵抗 ( $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ) は面積当たりの抵抗であるが膜の比抵抗と厚みの積として表わされ、ほぼその製法で決定され、数  $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$  程度となっている。液の抵抗はとくに希薄溶液のとき著しく大となり、あまり希薄な溶液 (たとえば 500 ppm 以下, ppm は 100 万分の 1) は取り扱えない。電極電圧は陽極で酸と酸素、陰極

でアルカリと水素の生ずる反応に対する電圧であり、やむを得ない損失であるからこれをできるだけ小とするため多数の膜を並べた多室式電解透析装置を用いる。現在 50 対 (陽と陰を 1 対とす) あるいは 100 対の装置が用いられる。

さて (6) で  $C_S$  すなわち外部溶液濃度が大きになると  $C_{ClR}$  が大になり、陽イオン交換膜での陰イオンの透過が大となり濃縮が困難となる。したがってこの装置ではあまり濃厚な液も取り扱えない。すなわち膜で取り扱える最適濃度が存在する。脱塩を目的とする場合は 1000 ~ 10000ppm (1%)、濃縮を目的とする場合は数千 ppm から海水濃度 (3%) 程度までが最も適当な濃度でそれをはずれるに従って取扱いは困難になってゆく。

製品を溶液から結晶として取り出したり、沈殿剤で沈殿させたりするとき、なるべく濃厚溶液 (10% 以上) を用いる方が有利である。また一方ごく薄い溶液からイオンを除去したり、回収したりするのは粒状のイオン交換樹脂を用いるのが最も有利で 1000 ppm 以下の希薄溶液については他に追従するものがない。イオン交換膜電解透析法は、ちょうどこの中間濃度が最適で、その理由によって将来の大きな発展が期待されている。たとえば海水の濃縮、やや塩分の多い水あるいは有機薬品溶液の脱塩などはこの方法がとくに有力である。

電解透析装置には第 3 図のように陽、陰膜をその接触をさけかつその間の液の通路を形成するスペーサとともにしめつけたフィルタープレス型と陽、陰膜を、ちょうどその中が濃縮室になるようにはり合わせ両電極間に挿入してゆくユニットセル型とがある<sup>9)</sup>。両者は一長一短があり、簡単に優劣をきめることはできないが、最近著者の研究室では第 3 図のように球をはきんでしめつけを行ない、しめつけ不良からの液の漏洩を防いでいる。



第 3 図 電解透析装置

イオンの透過に有効とならない漏洩電流の存在も大きな問題で装置に相当の工夫を必要とする<sup>10)</sup>。簡単な考えだが流出液が垂れて出るようにするだけでも、ある程度有効といえよう。

### 6. イオン交換膜の選択透過性

あるイオン A が電流を分担する割合を輸率と称し、 $t_A$  で表わす。したがって

$$\sum_A t_A = 1 \quad (10)$$

別の表現でいえば 1 F (ファラデー) の電気量 (約 96500 クーロン) によってイオン A は  $t_A$  当量運ばれることとなる。

あるイオン B の他のイオン A に対する選択透過性を示す選択透過係数  $T_A^B$  は

$$T_A^B = \frac{L_B \cdot C_A}{L_A \cdot C_B} \quad (11)$$

であらわされる。ここに  $L_A, L_B$  は透過量,  $C_A, C_B$  は外部溶液濃度である。

陽・陰 1 対の膜を考え、食塩のみを電解質として含む系を考えると、陽イオン交換膜における  $Na^+, Cl^-$  の輸率を  $t_{Na}, \bar{t}_{Cl}$ 、陰イオン交換膜における  $Cl^-, Na^+$  の輸率を  $t_{Cl}, \bar{t}_{Na}$  とすると、1 F の電気量による  $Na^+$  の濃縮は

$$t_{Na} - \bar{t}_{Na} = t_{Na} + t_{Cl} - 1 \quad (12)$$

$$(\because \bar{t}_{Na} + t_{Cl} = 1)$$

となる。  $Cl^-$  についても同様でけっきょく 1 F による食塩の濃縮は  $(t_{Na} + t_{Cl} - 1)$  当量ということになる。これがそのまま食塩の濃縮にならないことは水の移動、溶質の拡散などがあることから当然であるが、少なくとも食塩の濃縮については対立イオンの輸率  $t_{Na}, t_{Cl}$  が最も大きな因子であるということが出来る。

$t_{Na}$  すなわち陽イオン交換膜の選択透過性が、なにによってきまるかは実際には複雑であるが、イオンの移動がイオン濃度と移動度とによると考えると

$$t_{Na} = \frac{C_{NaR} \cdot l_{Na}}{\sum C \cdot l} \quad (13)$$

となる。ただし  $l_{Na}$  は膜中の  $Na^+$  の移動度である。

簡単のため  $l_{Na} = l_{Cl}$  とし、NaCl の系を考えると、

$$t_{Na} = \frac{C_{NaR}}{C_{NaR} + C_{ClR}} \quad (14)$$

$C_{NaR}$  に (5),  $C_{ClR}$  に (6) を代入すると

$$\begin{aligned} t_{Na} &= \frac{\frac{1}{2}(\sqrt{C_R^2 + 4C_S^2} + C_R)}{\sqrt{C_R^2 + 4C_S^2}} \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{k_i^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (15)$$

となる。ただし  $k_i = C_R / C_S$  である。

したがって  $t_{Na}$  を大にするためには  $k_i$  大すなわち固定イオン濃度を大にし外部溶液濃度を小にする必要がある。

$k_i$  が相当に大になると (15) は

$$t_{Na} = 1 - \frac{1}{k_i^2} \quad (16)$$

で、 $k_i$  が 10 にもなると  $t_{Na}$  は 0.99 となる。

もちろん  $k_i \rightarrow \infty$  のときは  $t_{Na} = 1$  で理想的なイオン交換膜の挙動を示す。いずれにしてもイオン交換膜としては固定イオン濃度が相当に大であることが必要で、またあまり濃厚な溶液の使用は不利である。海水の濃縮のときは少なくとも固定イオン濃度 3 N 以上であることを要求する。

海水中には  $Na^+$ 、 $Cl^-$  の外に多種類のイオンが含まれる。製塩を目的とすれば、これらのイオンはすべて不純物であるが、海水総合利用の目的からは必ずしも有害イオンとはいえない。しかし  $Ca^{2+}$  と  $SO_4^{2-}$  はあまり濃縮されると膜中にセッコウ ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) の沈殿が生じ膜を痛め電気抵抗を大にする。また解決法はあるとはいっても蒸発釜中でセッコウはスケールになり易く有害である。

これらの不純物はそれぞれイオンとして存在するので、塩の形で表わすのは正しくはないが、便宜的に記すと、 $NaCl$  26.6%、 $MgCl_2$  3.37%、 $MgSO_4$  2.09%、 $CaSO_4$  1.39%、 $KCl$  0.72%、 $MgBr_2$  0.08% であり、陽イオンとしては  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $K^+$  が存在し、陰イオンとしては  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  と少量の  $Br^-$  が存在する。このうちマグネシウム (Mg)、カリウム (K)、臭素 (Br) は有用イオンと考えられるので、以後不純物としてカルシウム (Ca) 硫酸根 ( $SO_4$ ) のみを考える。

不純物イオンの選択透過性として  $T_{Na}^{Ca}$ 、 $T_{Cl}^{SO_4}$  の選択透過係数を考える。もちろんわれわれはこれらの係数となるべく小である条件を求めるわけである。

膜の製法によって、 $T$  を小にすることができる。たとえばフェノールを多くしたフェノールスルホン酸樹脂膜<sup>11)</sup>は  $T_{Na}^{Ca}$  が小で、弱塩基性陰イオン交換樹脂膜<sup>12), 13)</sup>では  $T_{Cl}^{SO_4}$  が小である。この原因については著者らは固定イオンあるいは交換基と  $Ca^{2+}$  あるいは  $SO_4^{2-}$  の結合性を問題にしており、他の場合陽イオン交換膜 (スルホン基、 $SO_3^-$ ) と  $Ba^{2+}$  (バリウム) では証明された<sup>14)</sup>が、この点はなお解明を要する点である。しかし、これらの膜あるいはこれらの特長を生かした膜 (表面のみこの状態にする) ではいずれも電気抵抗が大で、かつ耐久性にはなお疑問の点がある。

1 価 ( $Na^+$ 、 $Cl^-$ )、2 価 ( $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ ) の選択透過性には明らかな差があり、たとえば固定イオン濃度をあまり大にすると 2 価イオンの選択透過性が大となる。また普通の膜では海水程度の濃度で  $T_{Na}^{Ca} > 1$ 、 $T_{Cl}^{SO_4} < 1$  であるが、 $T > 1$  の膜は電流密度を大とし、液流速を小すると一般に  $T$  は小となり溶液の移動度比に近づく、これらの点について簡単に説明することとする。

膜を理想膜と考えると

$$T_A^B = \frac{L_B \cdot C_A}{L_A \cdot C_B} = \frac{t_B \cdot C_A}{t_A \cdot C_B} \quad (17)$$

となり、 $t_A$  が  $C_{AR} \cdot L_A$  に比例すると考えると

$$T_A^B = \frac{l_B}{l_A} \left( \frac{C_{BR}}{C_{AR}} \cdot \frac{C_A}{C_B} \right) = \frac{l_B}{l_A} \cdot S_A^B \quad (18)$$

ただし、 $l_A$ 、 $l_B$  は膜中の移動度、 $S_A^B$  は分離係数である。

電流密度小のときは  $S_A^B$  は平衡値の分離係数がある。  $A^+$  と  $B^{2+}$  の透過を考え  $C_A/C_B = r$  とすれば

$$K_A^B = \left( \frac{C_{BR}}{C_B} \right) / \left( \frac{C_{AR}}{C_A} \right)^2 \quad (19)$$

で定義される選択係数を一定と考えると<sup>2)</sup>

$$S_A^B = -\frac{r}{2} + \frac{1}{2} \{ r^2 + 4(1+r) \cdot K_A^B \cdot k_i \}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

となる。すなわち分離係数したがって選択透過係数は  $k_i$  が大になると大になる。

$k_i$  が相当に大になると

$$S_A^B = \{ (1+r) K_A^B \}^{\frac{1}{2}} \cdot k_i^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

となり、 $S_A^B$  したがって  $T_A^B$  は  $k_i$  の平方根に比例する。すなわち固定イオン濃度が大きても外部溶液濃度が小になると  $Ca^{2+}$  や  $SO_4^{2-}$  の選択透過性が大になる。

後で濃度分極現象の項 (第 9 節) でのべるように膜中輸率と液中輸率との差は相当大であるので、電流密度が大になるに従い、希釈室では膜液界面に生じた拡散層によりイオン空乏層ができる。この関係は、たとえばイオン A に対し

$$\frac{I(t_A - t_{AS})}{F} - \frac{D_A(C_{AS} - C_A)}{\delta} = 0 \quad (22)$$

が得られる。ここに  $I$  は電流密度、 $F$  はファラデー定数、 $t_A$ 、 $t_{AS}$  はそれぞれ膜中および液中輸率、 $D_A$  は拡散定数、 $\delta$  は拡散層の厚み、 $C_{AS}$ 、 $C_A$  はそれぞれ溶液 (bulk solution) および膜に接する溶液の当量濃度である。

いま電流密度  $I$  が大になるか、あるいは液流速を小にして  $\delta$  を大とすると (22) から

$$t_A - t_{AS} \rightarrow 0 \quad (23)$$

となり、 $T$  は溶液の移動度比に近づく。一般に  $T > 1$  の場合は溶液中の輸率に比べて膜中輸率が著しく大となるため起こるので、この条件の下では  $T$  は小となる。

## 7. 電気浸透による水の移動

普通いわれる電気浸透現象は、たとえば陽イオン交換膜が陰に荷電しているので、その周囲の溶媒が陽に荷電するフニイ気になり、電場の下で陰極に移動する現象である。

この現象は電気的対流による移動と考えられるが、透過するイオンの水和水としての移動と区別することはむずかしい。

電気浸透は水の移動により濃縮室が希釈されるためには重要な性質ではあるが、まだはっきりとした結論

が得られていない。膜の含水率が最も影響し、含水率が大きなるほど大となり、また荷電密度が大きになると大となる。外部溶液濃度が大きになると、対立イオンの輸率が小となり電気浸透量は小となる。固定イオン濃度が大きい条件は膜の荷電密度が大で含水率が小さい条件であるので複雑となる。

電気浸透は温度の上昇とともにいくぶん大となるが水和水としての移動は増加しないといわれている。

8. 拡散による溶質および水の移動

拡散による溶質および水の移動は濃度差と浸透圧差によるもので電気浸透とともに電解透析による濃縮を妨げる。

拡散については膜のちみつが最も影響する。比抵抗が大であることは拡散を小にするが、比抵抗をあまり大にすることは電解透析ではつごうの悪い性質である。

膜の両側の溶液の濃度をそれぞれ  $C_1, C_2$  とすれば、溶質の拡散は膜の非対立イオンの濃度差によると考えられるので、移動量  $J$  は

$$J = D \frac{C_{X1R} - C_{X2R}}{l} \quad (24)$$

ここに  $D$  は拡散定数、 $l$  は膜の厚みである。しかるに (6) から

$$C_{X1R} = \frac{1}{2} (\sqrt{C_R^2 + 4C_1^2} - C_R) \quad (25)$$

$$C_{X2R} = \frac{1}{2} (\sqrt{C_R^2 + 4C_2^2} - C_R) \quad (26)$$

したがって  $k_i$  が大きい条件では

$$\begin{aligned} C_{X1R} - C_{X2R} &= C_R \left( \frac{1}{k_{i1}^2} - \frac{1}{k_{i2}^2} \right) \\ &= \frac{C_2^2 - C_1^2}{C_R} \end{aligned} \quad (27)$$

したがって

$$J = \frac{D}{l} \cdot \frac{C_2^2 - C_1^2}{C_R} \quad (28)$$

すなわち固定イオン濃度が大きいとき溶質の拡散が小となる。

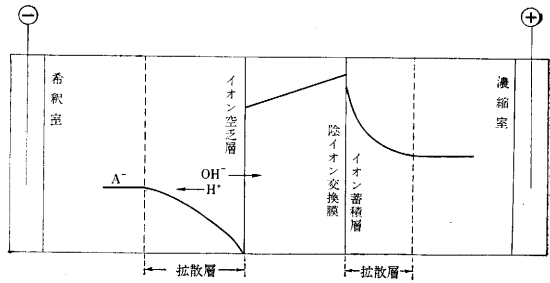
水の拡散は電気浸透による水の移動と同様に考えられ浸透圧差と含水率が最も関係すると考えられる。

温度の上昇により溶質の拡散および水の拡散は著しく大となる。恐らく拡散定数の増大により大となると考えられる。この結果温度の上昇は濃縮液濃度の低下を招く。

9. 濃度分極現象と中性攪乱現象

イオン交換膜電解透析では膜中輸率と液中輸率の差が大であるため、電流密度が大きくなるに従い、第 4 図のように希釈室でイオン空乏層が生ずる。この関係は (22) のように示される。

電流密度が大きくなると、ついに (22) で



第 4 図 濃度分極現象および中性攪乱現象の原理 (イオン A の各層における濃度分布)

$$C_A = 0 \quad (29)$$

となる。このときの電流密度を限界電流密度といい、 $I_L$  で示せば

$$I_L = \frac{F \cdot D_A \cdot C_{AS}}{(t_A - t_{AS}) \cdot \delta} \quad (30)$$

で示される。

さらに電流密度を大にすると陽イオン交換膜では  $H^+$  が陰イオン交換膜では  $OH^-$  が運ばれるようになる。この現象を中性攪乱現象と称する。

さて濃度分極現象と中性攪乱現象については生産研究昭和 38 年 12 月号に速報として著者の研究室の妹尾が報告しているので参照されたい<sup>15)</sup>、ここには簡単にその結論をのべておく。

現象として濃度分極現象と中性攪乱現象とは区別すべきもので、電流が時間とともに減少し、また電圧と電流がオームの法則からはずれるところから濃度分極現象がおこり、それに引き続いて中性攪乱現象がおこる。

濃度分極現象は  $Na^+$  の膜中輸率と液中輸率との差が  $Cl^-$  のそれより大であるため、陽イオン交換膜において低電流密度でおこる。しかし中性攪乱現象はとくに陰イオン交換膜におこり易く、陽イオン交換膜では濃度分極現象がおこっても中性攪乱現象はおこりにくい。この結果は旭ガラス製の膜で確かめられたが他の膜についても濃度分極現象が陽イオン交換膜でおこり易いのは事実であろう。

10. 海水の濃縮における問題点

海水の濃縮にイオン交換膜電解透析を適用する試験を行なうにつれて種々の問題点を生じた。このうちとくに重要と思われる海水の前処理とセッコウの除去の 2 問題についてのべることにする。

海水はニゴリ、微生物などを含み意外に汚ないものである。しかし海水の利用度をあまり大にすることは濃度拡散の問題その他で有利でないため、海水の前処理は省略できればそれにこしたことはない。しかし海水のニゴリは膜の耐久性を悪くし意外にコスト高を招くことになる。少なくとも砂口過程は必要であり、場合によって

は塩化第二鉄のような凝集剤を用いる必要がある。海水は比重が大であるので、凝集剤としてはアルミニウム塩より第二鉄塩の方が有利といわれている。

セッコウの除去の問題はもっと困難である。したがってイオン交換膜電解透析による海水の濃縮ではセッコウの析出しない12%程度に止め、後は枝篠架などを用いたり、直接蒸発カンに導入したりする方法も考えられる。しかしこの場合枝篠架をあまり密集して立てることができないので塩田面積の縮小にならず、また蒸発カンに負担がかかりすぎ、かつ高価なものになるのはもちろんである。

現在考えられているセッコウ除去対策は $T_{Na}^{Ca}$ 、 $T_{Cl}^{SO_4}$ の小さい膜を用いて濃縮する方法と、濃縮液の濃度をセッコウの溶解度( $C_{Ca}$ と $C_{SO_4}$ の溶解積、 $3 \times 10^{-3}$ [モル]<sup>2</sup>)以下として行なう方法とがある。

### 11. 食塩原価についての考察

食塩原価については清水ら<sup>16)</sup>が総説で論じているので第1表に紹介した。

第1表 食塩原価の1例(3 A/dm<sup>2</sup>, NaCl 148 g/l, 5000トン/年)

費目	原単位(食塩トン当たり)	単価(円)	金額(円)
1.濃縮電力費	370kWH	4/kWH	1,480
2.動力費	40 "	"	160
3.イオン交換膜代(年間25%)	0.1対	3000/対	300
4.海水注入用硫酸	66°Be17kg	10/kg	170
5.電極代(カーボン,鉄)	1式		10
6.労務費	"	50,000/人/月	100
7.修繕費	"		110
8.減価償却費	"		620
9.金利	"		270
10.資産税,保険料	"		50
計			3,270

この原価は表にあるように約14%程度の濃縮カン水を得るための費用で、これに濃縮カン水から食塩の結晶を得る費用を加えると、やはり相当高いものになるが、当面の目標はこの程度の食塩が確実に得られることとと思う。なお表中海水に加える硫酸は海水中の $HCO_3^-$ を分

解して $CaCO_3$ のスケールが膜に生ずるのをさけるためのものと考えられる。

海水を砂口過程度の前処理を行ない、 $Ca$ 、 $SO_4$ をたくに透過しにくい膜を用いないで普通の膜を用い、電流密度も1 A/dm<sup>2</sup>程度の安全なところを用いて濃度分極現象が局部的におこることも防ぐような運転方法をとれば、現在の膜でも相当の寿命が期待できる。これよりきびしい条件でうまくゆくかどうかはむしろ今後の問題と考えられる。

### 12. むすび

以上海水からイオン交換膜による製塩について、はなはだ簡単に解説した。現在研究し試験し市販されている膜をもととし、それにもっとも適当な装置、電流密度、液流速などを決定し、温度変化に対する適切な処置を考え、セッコウの析出しない濃度以下で運転すれば、十分な安定な操業を行なうことができるだろう。その上で十分な予備試験を重ねて方法を改良してゆけば、初めにのべた海水総合利用工業に持ってゆくことができるだろう。そうすれば改めて気候条件に恵まれず四面海にかこまれることの有難さが味わえるかも知れない。著者はその日のくることを期待している。(1963年12月23日受理)

### 参考文献

- 1) 小坂, 清水 "イオン交換膜" 共立出版 (1963)
- 2) 山辺 "イオン交換樹脂—基礎と応用—" 金原出版 (1962)
- 3) 八幡屋, 西原, 小田, 電化 29, 381 (1961)
- 4) K. H. Meyer, J. F. Sievers, Helv. Chim. Acta. 19, 649 (1936)
- 5) T. Teorell, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 33, 282 (1935)
- 6) F. Helfferich "Ion Exchange" McGraw-Hill (1962)
- 7) 山辺, 妹尾 "イオン交換樹脂膜" 技報堂, 近刊
- 8) 妹尾, 山辺, 生産研究 13, 433 (1961)
- 9) 岡, 電化 29, 536 (1961)
- 10) 諏訪, 日塩誌 16, 253 (1963)
- 11) 尾上, 水谷, 山根, 電化 29, 187 (1961)
- 12) 山根, 水谷, 尾上, 電化 30, 94 (1962)
- 13) 山辺, 田中, 妹尾, 工化 63, 1907 (1960)
- 14) T. Yamabe, M. Seno, T. Tanaka, I. Kamii, Bull. Chem. Soc. Japan. 33, 1740 (1960)
- 15) 妹尾, 本田, 山辺, 生産研究 15, 484 (1963)
- 16) 清水, 小坂, 有合化 21, 396 (1963)