

# イオン交換膜電気透析における濃度分極に対する一考察

長谷川正巳

## 要 旨

イオン交換膜電気透析における水分解現象の機構について検討した。イオン交換膜の境膜における濃度分布および電位分布をモデル計算により理論的に導いた。その結果、境膜の電位勾配は、電流密度および境膜の厚さが増加することによって急激に大きくなり、境膜内に付着物層が存在する場合には、より顕著となることが分った。

さらに、イオン交換膜上に人口付着物（紙）を貼付し、電気透析実験を行った。このような付着物層が存在する場合、付着物層は比較的低電流密度でも水分解現象の原因となり、濃度分極を促進することが分った。

## 1. 緒 言

濃度分極は膜中と溶液中におけるイオンの輸率が異なることによって、膜近傍に境膜と呼ばれる拡散層を形成する現象である。この境膜の厚さや濃度勾配が大きくなると膜面の濃度は0になって限界電流密度に達し、水分解が生ずる。ここでは、この境膜内の濃度分布、電位分布をモデル計算により理論的に導いて、濃度分極に対する考察を行った。

## 2. 結 果

### 2.1 境膜内濃度分布、電位分布のモデル計算方法

境膜におけるイオンの流束の式は、一般に次のように表わされる。

$$\frac{I}{F} \bar{t} = \frac{I}{F} t - D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

ただし、 $I$ ：電流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )  $F$ ：ファラデー定数

$\bar{t}, t$ ：膜中、液中のイオンの輸率  $D$ ：拡散係数

$dc/dx$ ：濃度勾配

(1) 式で電流密度が一定であれば、イオンの流束は境膜のどの断面をとっても一定と考えることができる。また、膜中においても同様に膜面の濃度に輸率が影響されないとすれば、流束は一定と考えることができる。したがって、(1) 式は、膜中の流束を  $L_M$ 、境膜の流束を  $L$  とすれば、次のように書き換えることができる。

$$L_M = L - D \frac{dc}{dx}$$

この式を変数分離して、 $x$  について  $0 \sim x$ 、 $C$  について  $C_0 \sim C$  まで積分すれば、

$$\int_{C_0}^C dc = \int_0^x \frac{L - L_M}{D} dx$$

$$C = \frac{L - L_M}{D} x + C_0 \quad (2)$$

(2) 式は境膜内の濃度分布を示し、濃度分布は直線的な変化をすることがわかる。次にこの濃度勾配について、境膜内の任意の位置における濃度  $C$  と液主部の濃度  $C_0$  の差を  $\Delta C (= C_0 - C)$ 、また、この任意の距離を  $d$  とすれば、

$$L_M = -uC \frac{d\phi}{dx} + D \frac{\Delta C}{d}$$

ただし、 $u$ ：イオン移動度  $d\phi/dx$ ：電位勾配が成り立つ。上式に (2) 式を代入して、

$$L_M = -u \left( \frac{L - L_M}{D} x + C_0 \right) \frac{d\phi}{dx} + D \frac{\Delta C}{d}$$

上式を変数分離して、 $\phi$  について  $\phi_0 \sim \phi_x$ 、 $x$  について  $0 \sim x$  まで積分し、整理すると、

$$\int_{\phi_0}^{\phi_x} d\phi = \int_0^x \frac{L_M - D \frac{\Delta C}{d}}{-u \left( \frac{L - L_M}{D} x + C_0 \right)} dx$$

$$\phi_x - \phi_0 = \frac{D_i}{u(\bar{t} - t)} \ln \left( \frac{L - L_M}{C_0 D} x + 1 \right) \quad (3)$$

(3) 式は境膜内の電位分布を表わす式であり、通常は対数として変化するが、境膜内の濃度変化が小さい場合には、電位分布は次のように表わされ、直線として近似できる。

$$\phi_x - \phi_0 = \frac{D_i}{u(\bar{t} - t)} \cdot \frac{L - L_M}{C_0 D} x \quad (4)$$

2.2 モデル計算と模擬実験との比較

2.2.1 モデル計算の一例

(2) および (3) 式を用いて、実際に塩化ナトリウム溶液を透析した場合の陽膜におけるナトリウムイオンについてモデル計算を行い、Fig. 1 および Fig. 2 に示す。なお、この計算には次のような数値を用いた。ただし、拡散係数はイオン移動度から求めた値である。

$$u_{Na} = 5.19 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2\text{/V} \cdot \text{sec)} \quad 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$u_{Cl} = 7.91 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2\text{/V} \cdot \text{sec)} \quad 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_{Na} = 0.95$$

$$t_{Na} = 0.396 = 5.19 \times 10^{-4} / (5.19 \times 10^{-4} + 7.91 \times 10^{-4})$$

$$C_0 = 5.00 \times 10^{-4} \text{ (eq./cm}^3\text{)}$$

$$F = 96500 \text{ (A} \cdot \text{sec)}$$

$$I = 0.01 \sim 0.05 \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

Fig. 1 および Fig. 2 から、境膜での電位勾配は電流密度

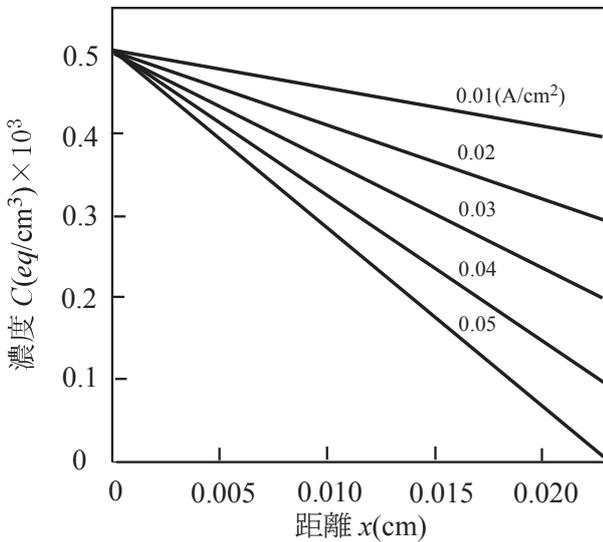


Fig. 1 Concentration distribution in fluid film

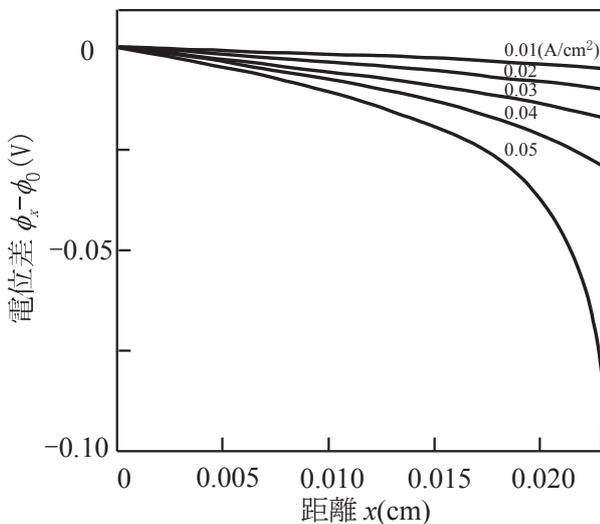


Fig. 2 Electric potential in fluid film

あるいは境膜の厚さが増加すると、急激に大きくなっており、所定の電流密度を維持するためには、この電位勾配に相当する電位差を外部から印加しなければならないことがわかる。また、イオンはこの電位勾配に沿って移動するため、膜面に近くなるにつれて加速し、濃度分布も減少することがわかる。したがって、これらのことから電流密度あるいは境膜の厚さの増加は、槽電圧の上昇を招くと同時に水分解を引き起こす原因となる。

次に、膜面に付着物層が存在し、境膜内でのイオンの移動が妨げられると仮定したときの境膜内での濃度分布、電位分布について、見掛け上イオンの移動度および拡散係数が小さくなるとして計算した。この付着物層は厚さ 0.01 cm、境膜全体の厚さは 0.02 cm、イオン移動度および拡散係数の値は前述の値の半分、電流密度は 0.03 (A/cm²) とした。こうして求めた濃度分布、電位分布を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、付着物層の存在は膜面における溶液濃度を低下させ、比較的低電流密度でも水分解現象を引き起こす原因になることが考えられる。

2.2.2 模擬実験による付着物の影響

実験として、人口付着物（紙）を脱塩室側膜面に貼付して透析を行った。装置は Fig. 4 に示すような構成で海水を下から供給し、上部で流量をスクリーコックで制御し、

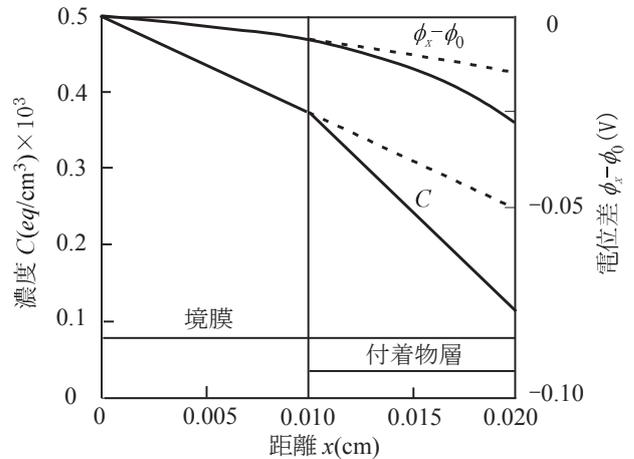
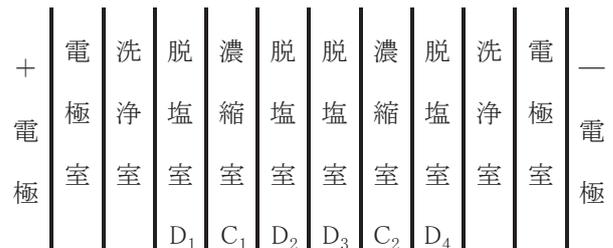


Fig. 3 Concentration distribution and electric potential distribution when the fouling layer adhered to the ion-exchange membrane



D:脱塩室 C:濃縮室

Fig. 4 Construction of the equipment

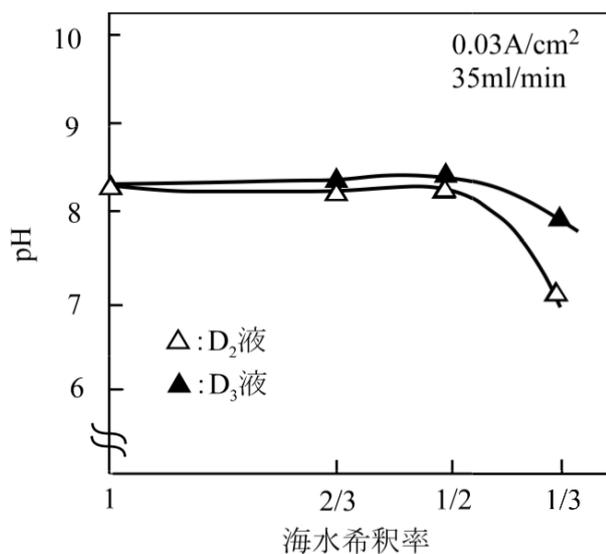


Fig. 5 Change of pH of the desalination solution

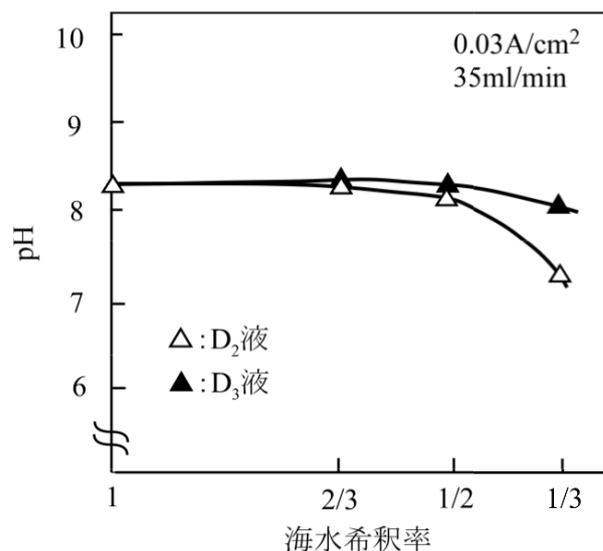


Fig. 7 Change of pH of the desalination solution when there is paper on the membrane

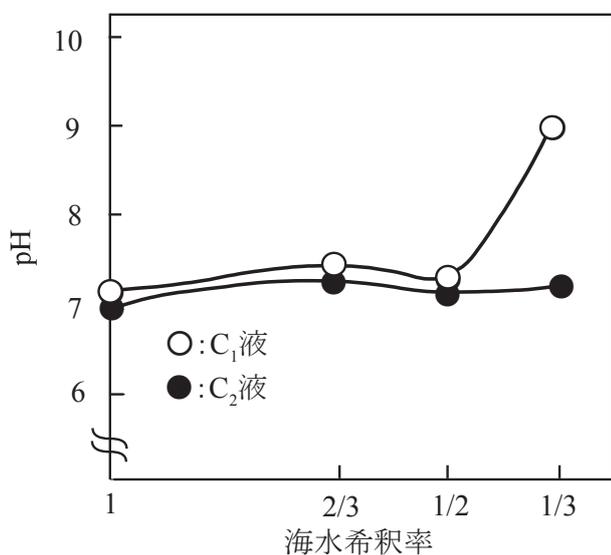


Fig. 6 Change of pH of the concentration solution

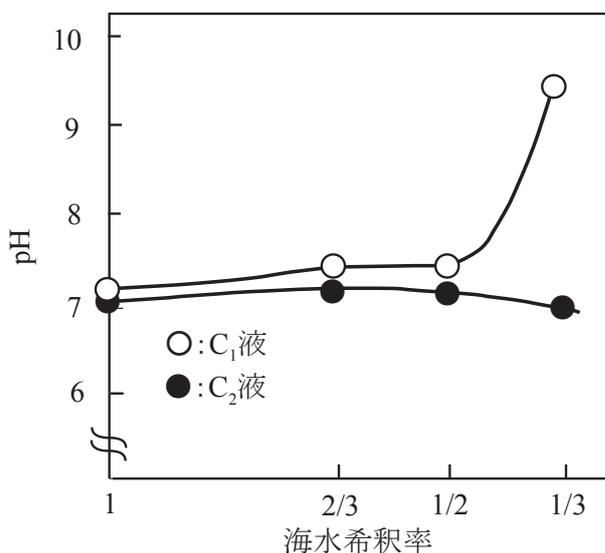


Fig. 8 Change of pH of the concentration solution when there is paper on the membrane

海水希釈率を変化させた。測定は中央の脱塩室をポリスチレン樹脂繊維製のろ布により2室に分け、脱塩室  $D_2$  および  $D_3$  を対象に、また、濃縮室については  $C_1$  および  $C_2$  を対象とした。

**Figs. 5-8** は紙（商品名キムワイプ S-200 十篠キンパー社製）を貼った場合とそうでない場合の比較を示したものである。

また、同様に No.5B のろ紙を貼付して行ったが、槽電圧の上昇が大きく測定ができなかったため、ここでは省略した。これらの図から紙を貼付した場合には pH の不均衡が大きく、目視によって濃縮室側陰膜に炭酸カルシウムおよび水酸化マグネシウムの析出を確認した。

以上の実験例からも人工境界膜による影響は、単に境界膜の

厚さを増加させるだけでなく、電位勾配を増加させる。すなわち、境界膜における濃度勾配を大きくすることが考えられる。したがって、付着物の影響は膜面にコロイド状、ゲル状の物質が付着した場合あるいは結晶が析出した場合では異なり、大きく見れば付着物のもつ粗密さによって変化すると考える。

### 3. まとめ

境界膜における濃度分布、電位分布をモデル計算により理論的に導き、濃度分極について考察を行った。その結果、明らかになった点は次のとおりである。

- 1) 境界膜の電位勾配は、電流密度、境界膜の厚さが増加することによって急激に大きくなり、境界膜内に付着物層が

存在する場合には、より顕著となることがわかった。  
2) こうした付着物層の存在は比較的低電流密度でも水分

解現象の原因となり、付着物のもつ粗密さによって変  
化すると考えられる。

## Abstract

### Factors Affecting Concentration Polarization in Ion-Exchange Membrane Electrodialysis

Masami HASEGAWA

The mechanism of the water-splitting phenomenon which gives rise to issues in an ion-exchange membrane electro dialyzer was examined. The potential gradient and the concentration distribution in the fluid film formed on the surface of the ion-exchange membrane were expressed as a model equation.

As a result, the ion concentration was found to decrease linearly as the thickness of the fluid film increased. Moreover, the inclination of the plot increased with the current density. The potential gradient in the film became large in the curve upon reaching the thickness of the film. The potential gradient increased in the curve with the thickness of the film, while the inclination of the curve increased markedly when the current density increased. When the fouling layer adhered to the ion-exchange membrane, it appeared that the potential gradient further increased in the model calculation.

Then, the fouling layer was simulated by placing a filter paper on the ion-exchange membrane, after which an electro dialysis experiment was performed. With the existence of such a fouling layer, the water-splitting phenomenon arose despite the current density being low. Therefore, it was concluded that the cause of the water-splitting phenomenon is the concentration polarization by the formation of the fluid film, which is understood to accelerate the concentration polarization due to the existence of the fouling layer.