

濃硫酸法木材加水分解に関する研究 第9報

酸回収工程について(その五)

国産イオン交換膜を用いた電解脱硫酸に関する研究

田 中 栄 一
桑 田 勉

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid IX
Acid-recovery (5)

Researches on the Electrophoretic Deacidification on Sulfuric Acid Utilizing
Ion-exchange Membrane Manufactured in Japan

Eiichi TANAKA
Tutomu KUWATA

目 次

第1部 静置回収効率の測定試験	107
緒 言	107
§ 1. 予備試験	108
§ 2. 電流を流さぬ場合の陰イオン 交換膜による硫酸の浸透現象	109
§ 3. 糖の入らぬ硫酸液の電解透析	110
§ 4. 糖入り硫酸液の電解透析予備試験	113
§ 5. 糖入りの場合の硫酸の浸透移行試験	113
§ 6. 糖入りの硫酸液の電解透析試験	114
§ 7. 原液、回収液硫酸濃度同一の場合 硫酸回収量を増加するための条件	115
§ 8. 電流密度を上げた場合の回収効果	117
§ 9. 電流密度を大にし、連続電解透析した 場合の糖の洩れに就いて	119
§ 10. 総 括	119
Summary	
第2部 向流法回収の効果的操業条件	120
§ 1. 流速、電流密度による電流効率の変化	120
§ 2. 総 括	123
Summary	
第3部 10槽構成装置による静置並びに向流回収試験	125
§ 1. 静置式回収試験	127
§ 2. 向流式回収試験	127
§ 3. 総 括	135
Summary	

北海道東京事務所 Tokyo Branch-office of Hokkaido Prefectural Government
東京大学教授、工学部 Department of Engineering, Tokyo University, Professor

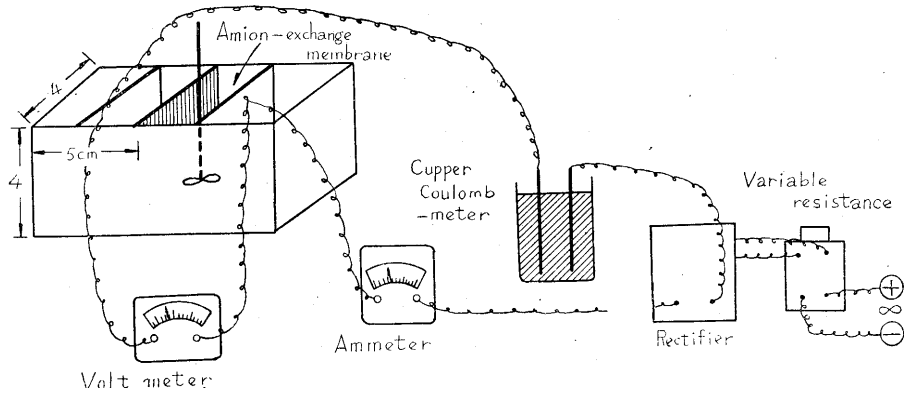
第一部 静置回収効率の測定実験

Part . Some Fundamental Experiments in regard to The Efficiency of Sulfuric Acid Recovery by Static Method .

緒 言

イオン交換樹脂膜を用い、硫酸液と回収液を静置した場合の効率を求めることを目標とした。イオン交換膜としては回収効率を律すると思われる陰イオン交換膜についてその性能を測定、陰陽膜を組合はせた場合の効率を推定した。各濃度を組合わせた場合に於ける膜の効率の変化を測定した。

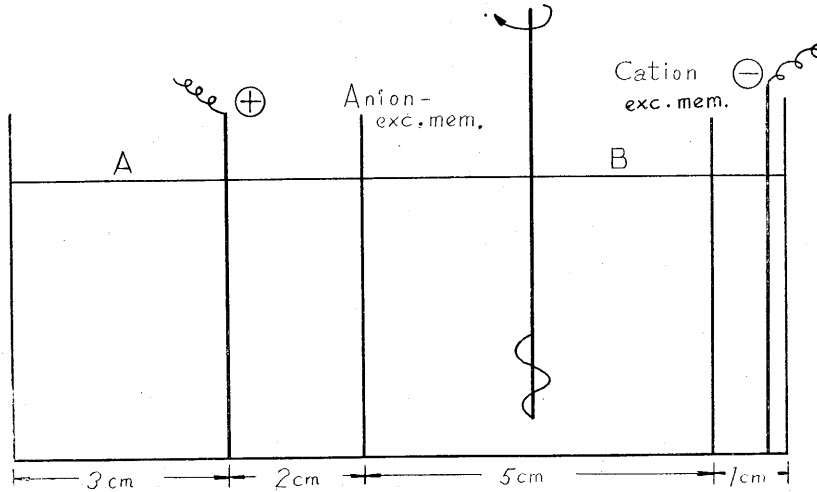
(1) 装 置



(A) Experiment apparatus

槽はメタアクリル酸樹脂製、一槽の内側サイズ横5cm×縦4cm×高さ4cm槽の接続はゴム板にシリコングリースをぬったものでパッキングする。

極板は(-)(+)共に槽に丁度一杯にはまるPb板、陰イオン膜の上縁は乾燥によるキレツを防止するためポリエチレン膜で被覆する。極と膜間距離は大体2cmとした。



(B) Cell for the solution mixed glucose

糖液を電解透析する場合は糖の(-)極板に於ける変化(異臭を発す)を防止するため(B)の如き三槽を使用した。

(2) 操作法

(-)極室に濃度既知の被回収液、(+)極室に濃度未知の回収液を夫々50cc入れ、一定の電流密度で一時間電解透析し、その間被回収液の極板と膜の間を攪拌し、ガス発生に伴う硫酸噴霧が回収液にとびこむのを防止するため回収液側槽上部はガラス板で覆う。

電流を一定にして其の間の電圧の変化を記録する。時間が到達したら、直ちに被回収側液をピペットで取り除き、回収側液をよく攪拌して1ccをピペットでとり、其の濃度を滴定により求める。その後回収液全量をピペットで500ccメスフラスコに移しとり、槽内、及び極板、被覆ガラスの内側を蒸留水で洗い、それ等の洗液全部を同じメスフラスコに入れ、500ccまで蒸留水でうすめ、その5ccをとって滴定し、先にとった1ccの量と併せて H_2SO_4 の全量を計算し、当初の H_2SO_4 量を差引いて移行 H_2SO_4 全量を出す。

銅電量計の銅の増量を精秤し、理論的移行 H_2SO_4 量との比より電流効率を求めた。尚グルコース入りの場合は(A)に回収側液50cc、(B)に被回収の糖入り硫酸水を50cc、(C)室には(D)室と同水位迄(B)室と同濃度の硫酸水(糖入らず)を入れ(-)極板は(C)室の端に位置せしめる。

H_2SO_4 水の滴定は1/10N-NaOHを用い、糖の洩れは旋光度計によった。

50ccの液を入れた時膜の接液面積は $9.5cm^2$ であった。故にC.D.2.5A/ dm^2 の時電流は238mAを流した。

§1. 予備試験

一応膜の性能を見るため、2.5A/ dm^2 のC.D.で透析時間2hrs.とし次の濃度の組合せで電流効率を求めた。結果を第1表と第1図に示す。

Table 1. Current efficiency at 2.5A/ dm^2 . 2hrs.

No.	H_2SO_4 (%)		Current density	Time (hr.)	H_2SO_4 transferred (mg)	End-electrode potential (volt)	Current efficiency (%)
	conc. soln.	dil. soln.					
1	30	1 (0.98)	2.5	2	906.2	4.3~4	107.0
2	30	2 (1.99)	2.5	2	698.5	3.7~3.6	83.6
3	30	5 (4.68)	2.5	2	712.6	3.6~3.7	84.2
4	30	10 (9.89)	2.5	2	532.1	3.3~3.6	63.5
5	30	15 (14.73)	2.5	2	382.0	3~3.2	45.8
6	30	20 (20.01)	2.5	2	155.7	3.3~3.3	18.6
7	30	30 (30.21)	2.5	2	28.8	3.4~	3.6

() : accurate %

以上の結果より回収液の濃度が被回収液の30%に近くなると電流効率はガタ落ちすることが解る。茲に注目すべきは回収液の濃度が薄い場合即ち10%以下に於ては電流効率が非常によいことであって、特に1%に於ては100%を越えており、これは滲透移行による H_2SO_4 の存在を意味する。従って電流を流さぬ場合の H_2SO_4 の滲透現象を追求することとした。

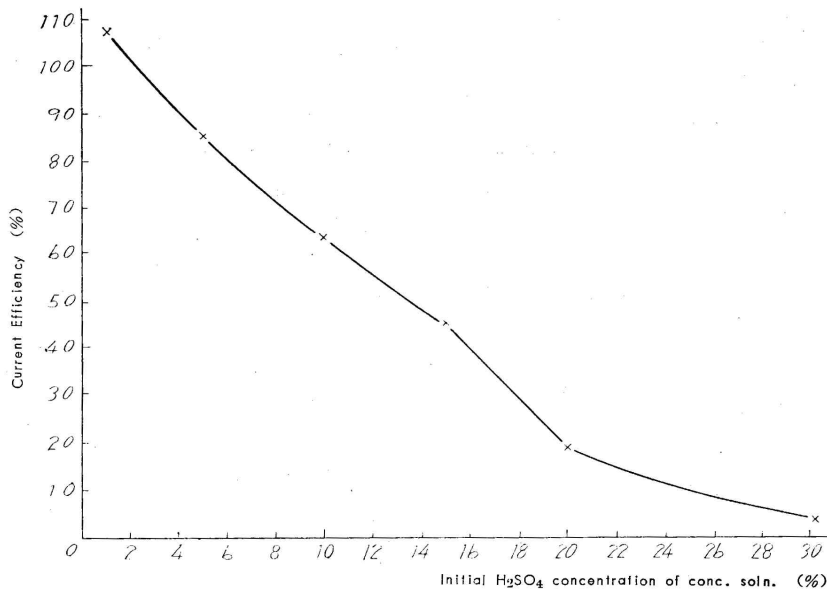


Fig 1. Variations of current efficiency when the initial concentration of dil. soln. is changed and the concentration of conc. soln. is constant at 30%.

§ 2 . 電流を流さぬ場合の陰イオン交換膜によるH₂SO₄の滲透現象

被回収液と回収液の硫酸の濃度の和が30%の場合、即ち、被回収液の H₂SO₄ 濃度を30% , 25% , 20% , 15%としたとき、それに対応する回収測液の濃度を0% , 5% , 10% , 15%として1時間後、滲透によって移行したH₂SO₄の量を測定した。

其の結果は次表の如くである。

Table 2 . H₂SO₄ leaked across anion membrane for 1hr . at the sum concentration of conc . and dil . soln . is 30%

No.	H ₂ SO ₄ (%)		Time (hr.)	H ₂ SO ₄ leaked (mg.)	Increased % of dil. soln.	Relative value	% for the value at 2.5A/dm ² , 1hr
	conc. soln.	dil. soln.					
1	30	0	1	282.7	+0.71%	100	53.8%
2	25	5	1	146.1	+0.27	51.7	36.7
3	20	10	1	69.5	+0.18	24.6	28.8
4	15	15	1	0	0	0	0

15% ~ 15%は実測値でなく、当然0になるものと考えてそうした。最後の欄は後に示す2.5 A/dm²のC.D.で1hr . 電解透析した場合移行した H₂SO₄ 量に対する%を算出したものである。

以上の結果を見ると回収測の H₂SO₄ 濃度が 0 の場合電解透析による移行 H₂SO₄ の半分以上が滲透により出ており、回収測の液濃度が増すにつれ、滲透効果は遞減することが解った。更に参考の為被回収側の液濃度が倍の60%になった場合60% ~ 0% , 55% ~ 5% , 50% ~ 10% , 45% ~ 15% , 40% ~ 20% , 35% ~ 25% , 30% ~ 30%の濃度組合わせを測定したが、濃度増加

による滲透効率は案外多くは出なかった。

その結果を次表に示す。

Table 3. H_2SO_4 leaked across anion membrane for 1hr. as the sum concentration of conc. and dil. soln. is 60%

No.	H_2SO_4 (%)		Time (hr.)	H_2SO_4 leaked (mg.)	Increased % of dil. soln.	Relative value	% for the value at 2.5A/dm ² , 1hr.
	conc. soln.	dil. soln.					
1	60	0	1	376.1	+0.81	133	66.8
2	55	5	1	306.9	+0.58	109	
3	50	10	1	{ 291 288.6	+0.55	103	
4	47.5	12.5	1	146.1		51.7	
5	45	15	1	129.5		45.8	
6	40	20	1	{ 8.2 15.4		{ 8.2 15.4	
7	35	25	1	{ 36.2 28.4		{ 36.6 28.4	
8	30	30	1	0		0	

但し 60~0 の場合、滲透移行 H_2SO_4 量の電解透析による移行 H_2SO_4 に対する割合は 30 ~ 0 の場合より増加を示す。(但し此の場合データがきれいな曲度についていないので再度正確にやり直す必要がある)。

以上のデータは無攪拌の場合であるが攪拌の影響を見るため30%~0%で1hr.処理したものの移行 H_2SO_4 量は 292.4mg で攪拌なしの場合の 103.5%程度で大した上昇を示さない。

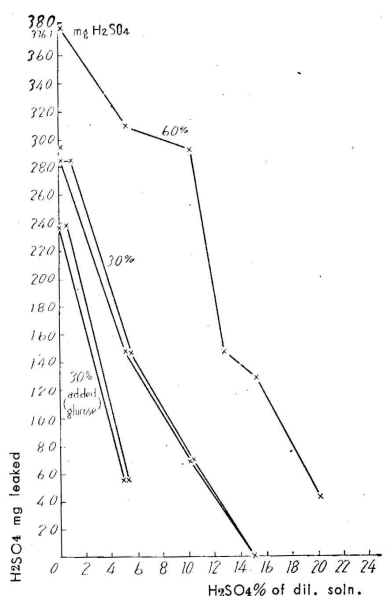


Fig 2. Relation between the H_2SO_4 leaked across anion membrane and the concentration of dil. soln. as the sum concentration of both side soln. is constant - 60% and 30% .

§ 3 . 糖の入らぬ硫酸液の電解透析

被回収液 H_2SO_4 濃度30%、回収側液濃度0%の組合わせから始まり、25%~5% , 20%~10% , 15%~15%の場合の電流効率を測定した。

厳密に言えば、被回収側液が30%から25%になった時、回収側の液の濃度は5%にはならない。又水の移動の因子が入るので一層複雑となるので、此の如き濃度組合わせによる要験

結果は一応の電流効率の変化状況と回収液側の濃度の増加を概略知るためのものである。

結果を次に表示する。

Table 4 . Results of electrolysis for 1hr . as the sum concentration of both soln . is constant - 30% , 20% , 10% and 5%

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased % of dil. soln.	End-electrode potential (volt)	Current efficiency (%)
	conc. soln.	dil. soln.						
1	30 (30.21)	0	2.5	1	525.8	+1.07	10~3.8	120.6
2	25 (24.90)	5 (4.68)	2.5	1	398.8	+0.61	3.3~3.2	91.9
3	20 (20.01)	10 (9.89)	2.5	1	241.6	+0.54	2.9~3.2	54.6
4	15 (14.73)	15 (14.73)	2.5	1	43.6	+0.05	3.15	10.1
5	20 (20.11)	0	2.5	1	461.8	+0.98	15~3.9	110.1
6	15 (15.05)	5 (5.06)	2.5	1	282.5	+0.47	2.7~3.2	69.4
7	15 (15.05)	0	2.5	1	399.9	+0.84	9.7~4.25	93.3
8	10 (10.11)	5 (4.68)	2.5	1	237.3	+0.44	3.4~3.5	54.4
9	10 (10.11)	0	2.5	1	393.7	+0.82	14.3~4.2	90.5
10	5 (4.68)	5 (4.68)	2.5	1	168.2	+0.31	3.5~3.6	39.3
11	5 (4.68)	0	2.5	1	349.2	+0.74	14.3~4.5	84.8
12	2.5 (2.35)	2.5 (2.35)	2.5	1	231.3	+0.40	3.8~4.2	58.2

15% ~ 15%になると、C.E. (電流効率)の低下大であるので20% ~ 10%(C.E. = 54.6%)で此の回収系を改め20%H₂SO₄液を更に水と組合わせる。

以下此の様にしてC.E. が50前後迄下ちると、C.E. の低下を防ぐ意味で水と組合わせ回収系を新にする方法で回収した場合前表の如き結果が得られる。

上のデータのグラフは比較のため、あとの糖入りの場合の実験結果C.D. を上げた場合の実験結果と一緒に表示した。

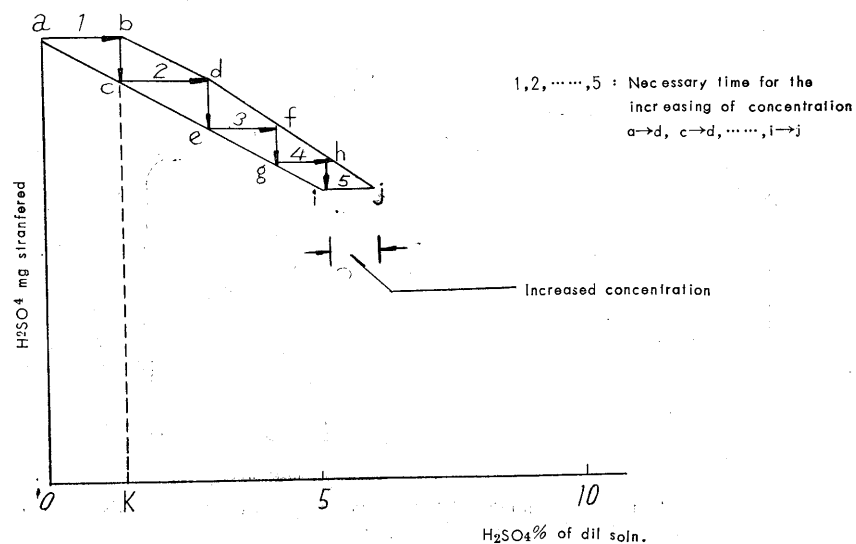


Diagram illustrating the method for the estimate of electrolysis time from the experimental data

上図に於て30%~0% x 1hrで 0a 丈け H₂SO₄ が移行し、回収側液濃度が a b %へと移行する。2時間目は被回収液濃度 (30 - b)) 即ち (30 - C) %、回収側液b%即ちc%で出発し、2時間後の移行 H₂SO₄ 量は (0a + KC) mg で更に回収側液は (ab + cd) %となり、被回収側液濃度はき {30 - (ab + cd)} %になると考えれば、回収液側の液濃度がj%になるに要する時間は上図で5時間になる。

以上の如き操作法で上のデータ-30%~0%から出発し2.5%~2.5%になる迄の所要時間は43時間になる。但し此の実験では各槽の液量を50cc宛としたが、膜間距離 1cmの実際装置では単位膜面積当りの対応液量は上の実験の1/5であり、従って所要時間は43/5時間即ち8.6時間になると推定される。

尚以上の操作法の信頼度をテストするため、30%~0% の組合わせで、上図から丁度回収側液濃度が9.75%になる処理時間14時間連続電解透析し、回収側液の H₂SO₄ 濃度をしらべた所、9.71%を示し、予測値に近い結果が得られた。2.5A/dm² で時間を2, 4, 6, 12, 14hr処理した場合のデータを次に京・す。

Table 5 Results of electrolysis for the combination of 30% - 0%

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased % of dil. soln.	Expected increasing % of dil. soln.	End-electrode potential (volt.)		Current efficiency (%)
	conc. soln	dil. soln						initial	final	
1	30	0	2.5	2	982.16	+1.89%	+ 2.1	3.5	117.6	
2	30	0	2.5	4	1,670.90	+3.32	+ 3.7	3.4	97.7	
3	30	0	2.5	6	2,313.77	+4.54	+ 5.2	3.25	93.4	
4	30	0	2.5	12	4,108.76	+8.40	+ 8.7	3.15	82.4	
5	30	0	2.5	14	5,016.69	+9.71	+9.75	3.1	85.5	

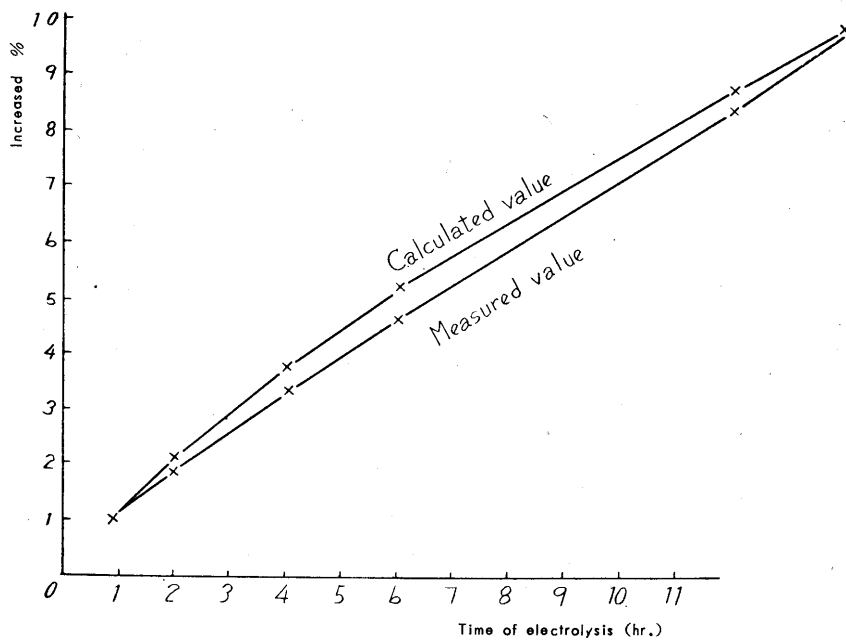


Fig. 3 Increasing concentration of dil. soln. for the time of electrolysis at the combination of initial concentration 30% - 0%

尚参考のため被回収側液の濃度がずっと濃く60%の場合を試験した所60%~0% , 2.5A/d m²1hr.で、移行 H₂SO₄ 量 562.78mg 濃度増加 +1.10%で、30%~0%の場合のデーター 525.75mg , 濃度増加1.07%に比較し、濃度増加の割には回収率は余り上昇を示さなかった。

§ 4 . 糖入り H₂SO₄ 液の電解透析予備試験

ブドウ糖の添加量は一律に H₂SO₄ 液 100 重量部に対し 20 重量部とした。30G20 は 30% H₂SO₄ 液100gにブドウ糖20gを添加したもの、20G20 は同様に20% H₂SO₄ 液100gに糖20gを加えたものとする。

(A)装置にて実験した所、C.E.は糖の入れぬ場合に比し大分低下しそれに被回収液は甚しくこげ臭い臭いを発した。之は糖が(-)極板で変化するのではないかと考え、(B)装置に切りかえて実験した。その結果(A)場合より若干、C.E.は上昇を見たが大した大きな差は示さない。次表に其の結果を示す。

Table 6 . Results of electrolysis for the combination of 25G20 - 5%

No.	apparatus	H ₂ SO ₄ (%)		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (volt.)	Current efficiency (%)
		conc. soln.	dil. soln.						
1	A	25G 20 (24.90)	5 (4.68)	2.5	1	206.29	+0.425	3.25~3.30	52.7
2	B	25G 20 (24.90)	5 (4.68)	2.5	1	234.71	+0.44	3.4~3.35	56.8

Remerk : 25G20=The solution dissolved 20gr glucose in 20%H₂SO₄ soln . 100gr .

糖の入れぬ25%~5%の場合のC.E.91.9%に比して大きな低下を示す。従って糖を入れた場合の滲透 H₂SO₄ 量を測定してみることにした。尚、糖を入れた場合の電解透析は今後、全部(B)装置によることにした。

§ 5 . 糖入りの場合の H₂SO₄ の滲透移行試験

代表的に次の2例について実施し、その結果を糖を入れぬ場合と比較した。

Table 7 . H₂SO₄ leakage at the solution mixed glucose

No.	H ₂ SO ₄ (%)		Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	Rate for the soln. added no glucose (%)
	conc. soln.	dil. soln.				
1	30G20 (30.21)	0	1	235.41	+0.45	83.3%
2	25G20 (24.90)	5 (4.68)	1	47.66	+0.19	32.6%

即ち糖が入ると滲透によって移行する H₂SO₄ の量が大幅に低下を見る。グラフは比較のため糖を入れぬ場合の滲透移行 H₂SO₄ の間に同時に示した。

(Fig.2参照のこと)

§ 6 . 糖入りのH₂SO₄液の電解透析試験

糖を入れぬ場合の電解透析実験の場合に準じ、C.E.に重点を置いて、回収側を5系列にした場合のデータを取り、糖を入れた場合の能率低下の%を出すこととした。各個の実験データは次表の如くなる。

Table 8 . Results of the electrolysis for the solution mixed glucose

No.	H ₂ SO ₄		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (volt)	Current efficiency (%)
	conc. soln.	dil. soln. %						
1	30G 20 (30.26)	0	2.5	1	469.37	+0.98	13.2~4.2	102.1
2	27.5G 20 (27.48)	2.5 (2.57)	2.5	1	333.34	+0.60	2.8~3.5	82.58
3	25G 20 (24.90)	5 (5.03)	2.5	1	286.70	+0.60	3~3.4	71.35
4	20G 20 (20.01)	10 (10.11)	2.5	1	176.06	+0.30	3.4~3.5	42.7
5	20G 20	0	2.5	1	404.16	+0.85	15~4.1	96.8
6	15G 20	5 (5.03)	2.5	1	273.39	+0.48	3.3~3.6	64.1
7	15G 20 (14.72)	0	2.5	1	389.38	+0.85	15~4.2	91.4
8	12.5G 20	2.5 (2.57)	2.5	1	294.92	+0.55	3~3.75	62.2
9	10G 20 (10.11)	5 (5.03)	2.5	1	244.07	+0.45	3.15~3.6	59.1
10	10G 20 (10.11)	0	2.5	1	385.32	+0.80	15~4.5	90.1
11	5G 20	5 (5.06)	2.5	1	209.20	+0.37	3.5~4.25	49.1
12	5G 20 (5.03)	0	2.5	1	356.40	+0.75	15~5	82.9
13	2.5G 20 (2.57)	2.5 (5.27)	2.5	1	236.32	+0.43	4.8~5.5	58.2

前回の場合と同様にして推定処理時間を出すと46/5時間即ち9.2時間になり、時間的に判定した場合の処理能力は糖の入っていない場合の94%、即ち6%の能率低下を示す。案外低下率が少ないのは被回収側液濃度の低下につれ、糖組合せによる能率の低下が段々なくなるからである。

従来の如く5系列にして回収することは、C.E.の点から見れば極めて有利であるが、その反面回収液が稀薄である為之から85%に濃縮するための濃縮費が桁違いにかさんでくる。

故にC.E.は時には若干不利でも回収系列を少くして濃縮費用を少くすることを考えねばならない。かかる観点より糖を入れた場合、系列を2系列にとどめた場合のC.E.を測定することとした。回収系列を少くすることは糖入りの場合、糖の入れぬ場合に比し有利である。というのは後でも述べる如く、回収液濃度が被回収液に近づくにつれ、曲線の低下率が少くなり、例えば15%~15%と15G20~15%を比較すると、寧ろ糖の入った15G20~15%の方が移行H₂SO₄量が多いという特異の現象を利用出来るからである。

2系列を採用するとすれば曲線の形状を観察した上で一応(30G20%~0%)から(15G20%~15%)迄を第1系列に(15G20%~0%)より(2.5G20%~12.5%)迄を第2系列にと

ることとする。

前掲のデータと重複するが見易くするために 2 系列のデータをまとめて示すと次の如くなる。

Table 9 . Data collected from Table 8 for the object of two system electrolysis

System	No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (volt.)	Current efficiency (%)
		conc. soln.	dil. soln.						
1	1	30G 20	0	2.5	1	469.37	+0.98	15~4.2	102.1
	2	27.5G 20	2.5	2.5	1	333.34	+0.60	2.8~3.5	82.58
	3	25G 20	5	2.5	1	286.70	+0.60	3~3.4	71.35
	4	20G 20	10	2.5	1	176.06	+0.30	3.4~3.5	42.7
	5	15G 20 (14.73)	15 (14.73)	2.5	1	122.01	+0.24	2.7~3.3	29.9
2	6	15G 20 (14.73)	0	2.5	1	389.38	+0.85	15~4.2	91.4
	7	12.5G 20	2.5 (2.57)	2.5	1	294.92	+0.55	3~3.75	62.2
	8	10G 20 (10.11)	5 (5.03)	2.5	1	244.07	+0.45	3.15~3.6	59.1
	9	7.5G 20 (7.59)	7.5 (7.59)	2.3	1	180.25	+0.33	3.8~3.75	43.0
	10	5G 20	10	2.5	1	93.37	+0.17	3.6~4.15	21.6
	11	2.5G 20	12.5 (12.51)	2.5	1	67.83	+0.07	4~4.75	16.9

(1) (11)迄の全所要時間は77hrs . 15min . 即ち15.4hrs . を要する。

従って 5 系列の場合の能率の59.8%となり、能率の低下は40.2%に達するので 5 系列の場合と同一時間で処理し終るためには、1.67倍の槽数を要することになる。

但し、濃縮に於て蒸発すべき水の量は35.8%になり濃縮処理液量は40%となる。

§ 7 . 被回収側と回収側の液 H₂SO₄ 濃度が同濃度の場合 H₂SO₄ の回収量を増加する為の条件

今迄に得られたデータにつき、被回収側と回収側の液の濃度が同一の時の H₂SO₄ の回収率をひろってみると次の如くなる。

Table 10 . Data gathered from the previous table as the H₂SO₄ concentration of both side solutions are equal

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (volt)	Current efficiency (%)
	conc. soln.	dil. soln.						
1	15G 20	15	2.5	1	122.01	+0.24	2.7~3.3	29.9
2	10G 20	10	2.5	1	115.9	+0.26	3.25~3.6	26.6
3	7.5G 20	7.5	2.5	1	180.25	+0.33	3.8~3.75	43.0
4	5G 20	5	2.5	1	209.20	+0.37	3.5~4.25	49.1
5	2.5G 20	2.5	2.5	1	236.32	+0.43	4.8~5.5	58.2

即ち両側の濃度が低くなる程、H₂SO₄ の回収率は良く、従って被回収液の濃度を越えて回収する場合は、液濃度がうすい程有利である。

即ち、回収系列を2~3系列にする場合、各系列の終点は系列が増すにつれて、回収濃度が被回収液濃度を越える様にするのが有利である。

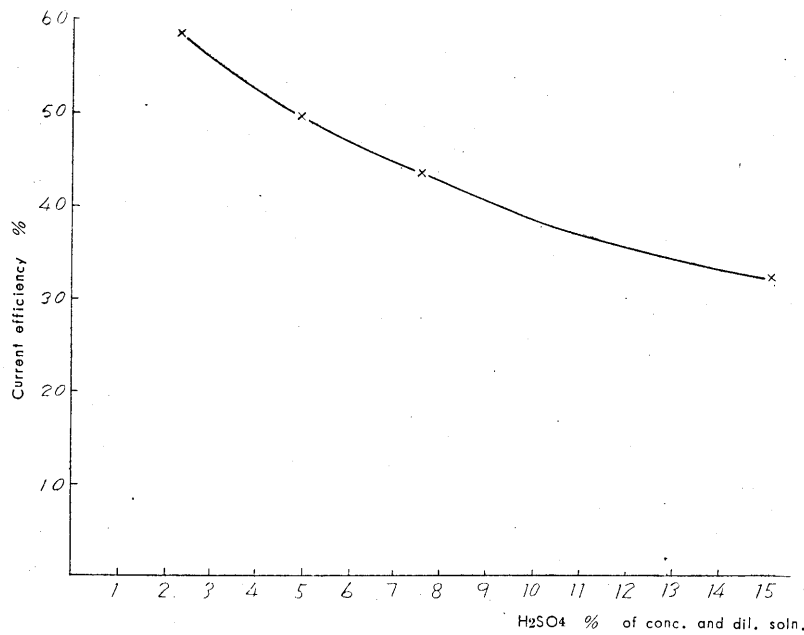


Fig. 4 Relation between the concentration of H₂SO₄ and current efficiency of H₂SO₄ as the concentration of both sides are equal (conc. soln. is the glucose mixed soln)

被回収液の H₂SO₄ 濃度が或程度濃いままで H₂SO₄ の回収量を増す方法が見付かれれば回収工程を一系列にとどめ、従って濃縮費を最低におさえることが出来る。

従って、かかる条件の有無を求めることとした。

(1)糖配合量の影響

糖を配合すると、移行硫酸量対回収側液濃度の曲線が、回収液濃度が増すにつれて案外低下率が糖無配合の場合に比し少く出るとい特徴があるので、糖の配合量を増減してその影響を見ることとした。

即ち 15% H₂SO₄ 液100gに対し、糖配合量を10g, 30g, 40gとし、20gの場合と比較することとした。

その結果は次表の如くである。

Table .11 . Effect of the content of glucose dissolved in the H₂SO₄ solution on the quantity of H₂SO₄ transfered

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transfered (mg.)
	conc. soln.	dil. soln.			
1	15G 20	15 (15.034)	2.5	1	122.01
2	15G 30	15	2.5	1	58.49
3	15G 40	15	2.5	1	75.87
4	15G 10	15	2.5	1	106.37

No.2の30%糖を入れたものはデーターが低く出すぎておかしいがいずれにせよ20%入りのデーターを越える効果は期待されないことが解る。

(2)C.D.の影響

次にC.D.をかえてその影響を見た。

Table . 12 Effect of current density on the quantity of H₂SO₄ transferred

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (volt)	current efficiency (%)
	conc. soln.	dil. soln.						
1	15G 20	15.03	2.5	1	122.01			
2	15G 20	15.03	3.5	1	96.92			
3	15G 20	15.03	1.5	1	-6.06			
5	15G 20	15.10	5.78	1	251.34	+0.45	3.7~4.05	27.7
6	10G 20	20.11	5.78	1	114.91	+0.34	4.5~4.5	12.1
7	5G 20	24.90	10	1	122.1	+0.35	7.1~6.65	8.9
8	10G 20	20.11	10	1	473.04	+0.66	5.75~5.2	28.7

C.D. を 1.5A/dm²にへらすと H₂SO₄ は殆んど回収されずむしろ (-) に出る。C.D. を3.5A/dm² にました処却って H₂SO₄ 移行量はへった。之はおかしいので C.D. を思い切り 2 倍以上に上げてみた時前表の如く大きくその効果があり、C.D. を4倍に上げたら被回収側液5% H₂SO₄, 回収側液 25%、即ち回収側の液濃度が高くて H₂SO₄ の回収が可能であることが解った。

また 4 倍即ち10A/dm²のC.D. で、被回収側10G20, 回収側液 20%では実に474.04mgの H₂SO₄ が移行し、之は回収側液が 0%の場合のデータに匹敵する。即ち C.D. を上げさえすれば、回収時間はうんと短縮され、従って槽数が余程少く出来る。

§ 8 . 電流密度を上げた場合の回収効果

今迄の実験により、C.D. を上げると、C.E. は別問題として H₂SO₄ の回収速度が極めて早く従って槽数をへらし得る見込みが得られたので、C.D. を10A/dm², 15A/dm² に上げた場合をしらべることにした。

Table . 13 Variations of current efficiency as the current density is 10 and 15A/dm² on the solution that the sum concentration of H₂SO₄ is 30%

No.	H ₂ SO ₄ %		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	End-electrode potential (Volt.)	Current efficiency (%)	Temperature of soln. (°C)
	conc. soln.	dil. soln.							
1	30G 20	0	10	1	1,633.59	+3.14	15~7.2	91.7	26.5~50
2	25G 20	5 (5.06)	10	1	903.61	+1.55	5.6~5.25	55.9	26~39
3	20G 20	10(10.09)	10	1	577.87	+1.15	5.1~4.8	35.9	~38
4	15G 20	15(15.10)	10	1	508.75	+0.78	5.4~4.8	31.5	37.5
5	10G 20	20(20.11)	10	1	473.04	+0.66	5.75~5.2	28.7	
6	5G 20	25(24.90)	10	1	122.1	+0.35	7.1~5.65	8.9	
7	30G 20	0	15.34	1	2,044.43	+3.96	27.5~11.25	74.0	25~35
8	25G 20	5 (5.06)	15.34	1	1,193.52	+2.27	8.5~7.8	48.3	26~28
9	20G 20	10(10.09)	15.34	1	1,030.4	+1.68	6.6~5.5	39.7	20~49.5
10	15G 20	15(15.10)	15.34	1	836.34	+1.39	6.6~5.55	32.4	27.5~49.5
11	10G 20	20(20.11)	15.34	1	780.66	+1.17	7.4~6.4	28.86	26~53
12	5G 20	25(25.17)	15.34	1	684.26	+0.98	10~9.15	26.4	26~65
13	2.5G 20	27.5(27.41)	15.34	1	647.01	+0.77	17~23	24.4	26~38

イオン交換膜の耐熱度から 50 をこえることは好ましくないので 15A/dm²のC.D. の場合 (+)室(-)室及び被回収側液室を夫々冷却管を通じ冷水で冷却した。

その結果は第13表の如くである。

上表に見る如く回収速度は極めて早くなり、処理時間は 10A/dm²で27/5hr . 即ち 5.4hrs.(但し25%巡回収)、15.34A/dm²で18/5hr . 即ち3.6hrs.(但し27.5%巡回収)、2.5A/dm²でC.E.をよくするため 5系列でやった場合に比し 15.34A/dm²では2.55倍の回収能率であり、従って時間を同一にすれば数槽は2.5A/dm²の場合に比し39.2%ですむこととなる。

即ちC.D.を上げるとは、装置の規模を小さくするのに最も効果的であることが解ったが、問題はC.D.を上げた場合のC.E.がどうなるかにある。

即ちC.E.に基づく経済的電力コストの面から、C.D.を上昇することは或程度で制限を受けることとなるのは当然である。

C.D.を上げた場合のC.E.を比較してみると、被回収側液濃度高く、回収側液濃度が低い間はC.D.が高くなる程C.E.は減少しているので能力的には有利でもコスト的には不利である。

但し回収側の濃度が段々高くなり、被回収側濃度を越してくると、C.D.を上げる程、C.E.がよくなる傾向が見られる。

即ち回収側液の濃度増加に伴うC.E.の変化を 2.5A, 10A, 15.34AのC.D.の場合につきグラフにすれば次の如くなる。

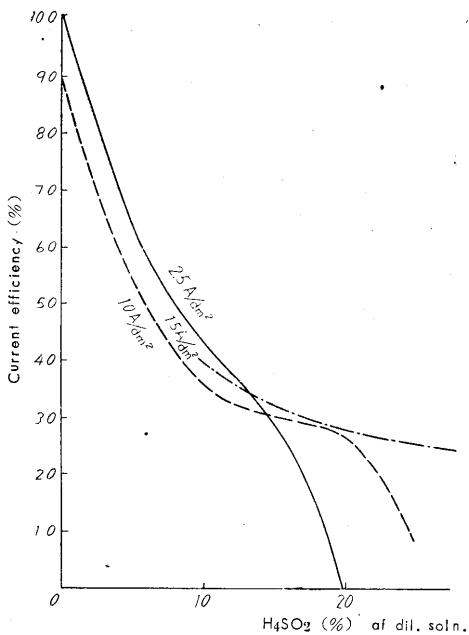


Fig. 5 Relation between H₄SO₂ % of dil. soln. and the current efficiency as the current density is varied

即ちC.E.の方から見ると、回収側液14%迄は2.5A/dm²がよく、それ以後は15.34A/dm²がよい。但し、14%と20%の間のC.E.は 10A/dm²と 15.34A/dm²とは大差がなく、20%で 10A/dm²ではひどく低下するのに 15.34A/dm²では余り低下を見ない。故に 14%迄は 2.5A/dm²で 14%~20%迄は 10A/dm²で20%以上を 15.34A/dm²でやるのが最も有利なやり方である。C.E.面からのみ考えれば回収側液がうすい時はC.D.が少なければ少い程、C.E.は次第によくなる。然し之は実際的には槽数がぼう大なものになるので実際的でなく、一応最適のC.D.として上の如く2.5A/dm² 10A/dm² 15.34A/dm²と漸増するのが最も効果的であると判定される。

§ 9 . 電流密度を上げた場合、連続電解透析した場合の糖の洩れについて

糖の洩れについては 10A/dm² , 15A/dm² の条件で所期の H₂SO₄ 濃度回収迄連続操作後の洩れを測定する必要がある。又その場合の回収 H₂SO₄ % と今迄実験で得た予測値と果して一致するかどうか又液の増減をも一応試験してみる必要がある。

茲では 10A/dm² × 6hrs . の結果を一先づしらべたので、その結果を示す。

Table . 14 Result of the electrolysis for 6 hrs at 10A/dm² current density

No.	H ₂ SO ₄		Current density (A/dm ²)	Time (hr.)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Increased concentration (%)	Current efficiency (%)	Glucose leakage
	conc. soln.	dil. soln.						
1	30G 20	0	10	6	6,039.28	+11.16	61.8%	1.4% = 0.15gr.

糖の洩れは旋光計によった。旋光度計1.05度のずれは1g/100ccの糖の洩れを示し1~9%迄はそのカーブは直線的である(0点 = 182.26°)。読みが困難であったので少し過剰にとり、最大値をとり、それ以下にあるという表現をとると0.15g/50cc以下のもれである。

被回収側に含まれた糖の絶対量は10.41g故、糖絶対量に対する洩れの%は最大1.44%である。即ち糖洩れは極めて少ないという有利な結果が出た。

又 6時間連続操作後の H₂SO₄ 濃度の増加は 11.16%で前実験による予測値は 10.6%であるので予測値より多く出ていることになる。

§ 10 . 総 括

現在の某社製の陰イオン交換膜を用いた場合の最適操業条件は、回収側液が 0 14%迄は電流密度 2.5A/dm² , 14% 20% 迄は 10A/dm² , 20% 25% 迄 15.34A/dm²で行えば良いことを明らかにした。

Summary

Studies were made on the electrophoretic deacidification of sulfuric acid by static method utilizing ion-exchange membrane .

And these were carried out by using the anion-exchange membrane manufacturing in Japan , because the efficiency of acid-recovery is mainly influenced by the ability of deacidification of anion membrane .

Investigation was conducted under various electrolysis conditions . And from the results it appears that the gradation of effectiveness of this method of acid-recovery is : from 0 to 14% of dil . soln . at 2.5A/dm² , from 14 to 20% at 10A/dm² and from 20 to 25% at 15.34A/dm² .

第2部 向流に流した場合の効果的操業条件

Part . Researches of the Most Effective Method on the
Deacidification by Counter Current Flow Method

§ 1 . 流速、電流密度による電流効率の変化

(1) 原液、回収液の相対流速の影響

40%の原液が入り5%の液として出る場合、5%原液の出口側から回収液水を入れ、40%原液

Table . 15 Results of electrolysis on the constant difference of concentration between both solutions , and the time is 1hr . current density is 2.5A/dm²

	Combination of conc. and dil. soln.	Current density (A/dm ²)	H ₂ SO ₄ transferred (mg.)	Recovered soln. (%)	Increased concentration of dil.soln. (%)	Current efficiency (%)	Volume variation of dil.soln. (cc)
20% difference	20G 20~0	2.5	354.24	0.80	+0.80	80.3	-2.60
	25G 20~5 (4.88)	2.5	235.06	5.49	+0.61	54.0	-0.94
	30G 20~10(9.85)	2.5	194.41	10.59		44.4	-1.25
	35G 20~15(15.04)	2.5	180.54	15.46	+0.42	42.2	-0.53
	40G 20~20(19.87)	2.5	248.28	20.41	+0.55	58.1	-0.44
15% difference	15G 20~0	2.5	349.85	0.855	+0.855	78.7	-6.12
	20G 20~5 (4.88)	2.5	225.29	5.494	+0.614	52.1	-1.1
	25G 20~10(9.85)	2.5	184.42	10.226	+0.376	43.6	+0.01
	30G 20~15(15.23)	2.5	183.776	15.475	+0.241	43.3	+0.15
	35G 20~20(19.76)	2.5	189.21	19.94	+0.18	44.4	+0.28
	40G 20~25(25.16)	2.5	265.76	25.387	+0.227	63.4	+0.35
	45G 20~30(30.34)	2.5	476.23	30.69	+0.35	115.1	+0.60
10% difference	10G 20~0	2.5	340.08	0.855	+0.855	74.7	-7.34
	15G 20~5(4.88)	2.5	210.64	5.498	+0.614	48.1	-1.36
	20G 20~10(9.85)	2.5	176.62	10.257	+0.407	40.4	+0.24
	25G 20~15(15.23)	2.5	163.35	15.533	+0.303	37.8	+0.17
	30G 20~20(19.76)	2.5	173.59	19.979	+0.219	40.6	+0.12
	35G 20~25(25.16)	2.5	212.68	25.631	+0.471	49.9	-0.37
	40G 20~30(29.92)	2.5	255.72	30.13	+0.212	61.0	+0.29
5% difference	5G 20~0	2.5	324.68	0.772	+0.772	72.8	-5.06
	10G 20~5(4.88)	2.5	189.61	5.355	+0.475	44.0	-0.42
	15G 20~10(9.85)	2.5	145.50	10.082	+0.232	34.6	+0.32
	20G 20~15(15.23)	2.5	123.18	15.51	+0.28	31.0	-0.34
	25G 20~20(19.80)	2.5	147.75	19.978	+0.178	34.6	+0.10
	30G 20~25(25.16)	2.5	195.95	25.493	+0.332	46.6	-0.11
	35G 20~30(31.496)	2.5	255.26	31.645	+0.15	60.4	+0.08
	40G 20~35(34.93)	2.5	420.72	35.135	+0.205	102.5	+0.57

入口側に於て回収液が35% H₂SO₄ 濃度として出る場合、即ち原液と回収液の濃度差が常に5%

の場合、更に流速を早くし、40%原液が10%液として出、回収液は0%で入り30%で出、濃度差が常に10%の場合、同様に濃度差15%、20%の液の組合せの場合の1時間当りH₂SO₄回収量、C.E.、濃度増加%を測定した。但むC.D.は2.5A/dm²とした。結果を第15表に示す。上表を回収液初濃度%を横軸にC.E.を縦軸として画けば次図の如くなる

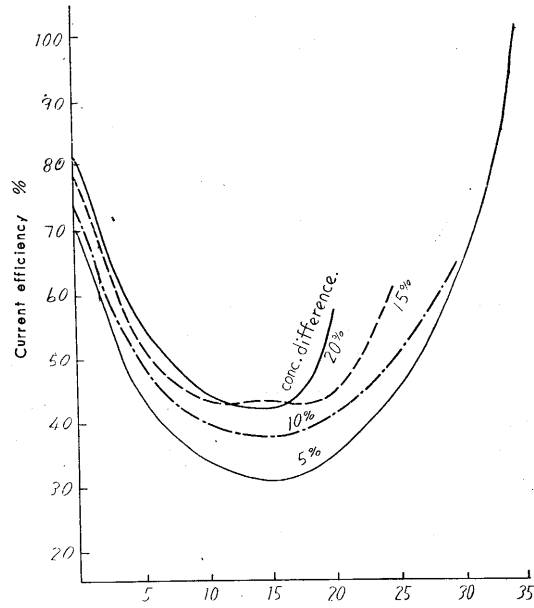


Fig. 6 Relation between the difference of concentration and current efficiency at 2.5A/dm²

(2) 電流密度の影響

濃度差5%、10%の場合に就き、C.D.を変化した場合の結果を示せば第16表及び7、8図の如くなる。

Table .16 Results of electrolysis on the constant difference of concentration between both solution , but the current de the density is changed .

	Combination of conc. and dil. soln.	Current density (A/dm ²)	H ₂ SO ₄ transferred. (mg.)	Recovered soln. (%)	Increased concentration of dil. soln. (%)	Current efficiency (%)	Volume variation of dil. soln. (cc)
5% difference	5G 20~0	5	645.93	1.34	+1.34	72.6	-5.61
	10G 20~5(4.88)	5	389.45	5.77	+0.99	44.6	-0.72
	15G 20~10(9.95)	5	274.99	10.60	+0.65	32.3	-0.55
	20G 20~15(15.348)	5	233.99	15.84	+0.49	27.3	-0.44
	25G 20~20(19.87)	5	278.53	20.28	+0.41	33.1	+0.01
	30G 20~25(24.92)	5	282.27	25.13	+0.21	33.2	+0.44
	35G 20~30(30.10)	5	352.58	30.34	+0.24	40.7	+0.61
	40G 20~35(34.95)	5	641.27	35.38	+0.43	72.3	+0.62
5% difference	5G 20~0	7.5	1,010.97	2.10	+2.10	71.1	-2.42
	10G 20~5(4.88)	7.5	602.95	6.07	+1.19	45.3	-0.14
	15G 20~10(9.85)	7.5	461.38	10.89	+1.04	34.7	-0.32
	20G 20~15(15.04)	7.5	352.62	15.62	+0.58	26.6	-0.13
	25G 20~20(19.87)	7.5	431.84	20.46	+0.59	32.2	+0.24
	30G 20~25(24.92)	7.5	378.05	25.35	+0.43	27.8	+0.26

5% difference	5G 20~0	10	1,174.97	2.39	+2.39	65.9	-0.97
	10G 20~5(4.88)	10	817.44	6.41	+1.53	46.7	-0.27
	15G 20~10(7.934)	10	585.93	11.15	+1.23	35.1	-0.67
	20G 20~15(15.23)	10	515.61	16.09	+0.86	30.7	-0.14
	25G 20~20(19.76)	10	471.82	20.56	+0.79	24.1	-0.15
	30G 20~25(24.92)	10	411.29	25.46	+0.54	23.7	+0.12
	35G 20~30(30.10)	10	469.39	30.65	+0.56	27.3	+0.18
	40G 20~35(34.91)	10	760.53	35.55	+0.64	41.6	+0.62
10% difference	20G 20~10(9.85)	5	297.22	10.62	+0.77	34.9	-0.46
	25G 20~15(15.04)	5	252.94	15.46	+0.42	29.6	-0.34
	30G 20~20(19.87)	5	339.18	20.46	+0.59	35.9	-0.14
	35G 20~25(24.92)	5	326.72	25.17	+0.25	38.6	+0.51
10% difference	20G 20~10(9.85)	7.5	476.03	10.89	+1.04	36.0	-0.19
	25G 20~15(15.04)	7.5	396.12	15.78	+0.74	30.4	-0.44
	30G 20~20(19.87)	7.5	506.69	20.59	+0.72	35.7	+0.25
	35G 20~25(24.92)	7.5	403.98	25.46	+0.54	31.0	+0.10
10% difference	20G 20~10(9.85)	10	646.07	11.23	+1.38	37.2	-0.42
	25G 20~15(15.04)	10	516.78	15.86	+0.82	29.7	-0.04
	30G 20~20(19.87)	10	503.79	20.76	+0.89	28.3	-0.4
	35G 20~25(24.92)	10	414.23	25.49	+0.57	24.3	+0.05
5% difference	30G 20~25(24.92)	1.5	160.66	25.17	+0.25	62.3	-0.05
	35G 20~30(30.01)	1.5	257.29	30.17	+0.07	100.9	+0.56
	40G 20~35(34.95)	1.5	443.22	35.38	+0.43	176.3	+0.22
5% difference	30G 20~25(25.58)	1	46.8	25.29	+0.13	32.7	-0.14
	35G 20~30(30.22)	1	215.43	30.36	+0.14	128.4	+0.31
	40G 20~35(34.93)	1	372.55	35.08	+0.15	217.8	+0.55
no difference	30G 20~30(30.29)	2.5	150.12	30.42	+0.13	35.9	+0.14

7, 8図から次のように言える。

(1) 回収側液濃度15%迄はC.D.を上げててもC.E.は大差なく従って槽数をへらさためにC.D.をあげてもコスト的に大きな不利は考えられない。

(2) 15%以上になるとC.D.を上げると、C.E.は非常に低下する。C.D.を下げると此の部分ではC.E.の上昇が極めて大きく、従って電力費を下げるために、C.D.を下げてても槽数の上昇は他の部分に比し少くてすむ利点がある。

以上の結果より H_2SO_4 回収の向流操業条件の基本方針として次のことが考えられる。

回収液が15%になる迄はC.D.を比較的大に例えば $5A/dm^2$ とし、15%前後即ち10(又は5)%~25(又は20)%位の間は特に槽数をへらす目的にはC.D.を最も高く上昇し(例えば $10A/dm^2$ 位)、それ以後の濃厚側ではC.D.を $2.5\sim 1A/dm^2$ 程度にへらして電力コストの低減をはか

る方が良いであろう。

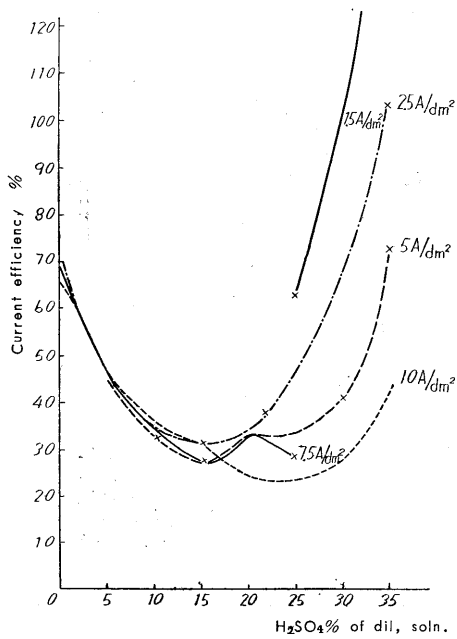


Fig. 7 Relation between current density and current efficiency at the difference of concentration is 5%

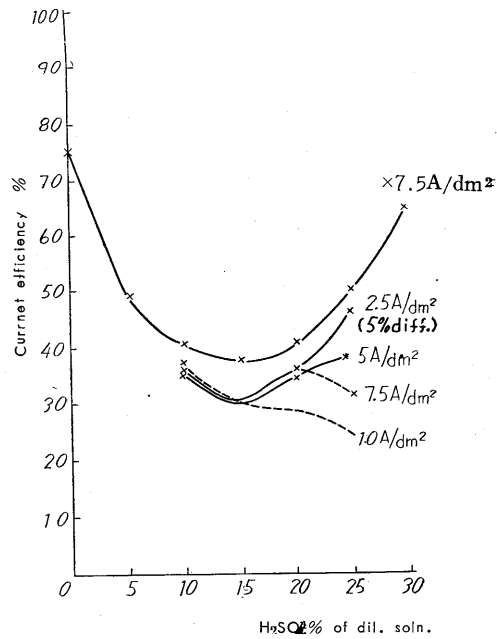


Fig. 8 Relation between current density and current efficiency at the difference of concentration 10%

§ 2 総 括

- (1) 向流法は静置法より回収効率良く、静置法に於ける如く、途中で電流密度を上昇させる必要がない。
- (2) 向流法による回収では、回収曲線が凹をなし、原液、回収液共に濃厚となると電流効率が急上昇する利点がある。此部分では電流密度をへらすと電流効率極めて良く、電力コスト低下の割に所要槽数の増加度は少くない。電流効率の悪い回収液10%~20%の範囲は電流密度を上げると槽数の低下に効果的である。

Summary

Studies were made on the most effective method for the electrophoretic deacidification by the counter current flow method on sulfuric acid utilizing ion-exchange membrane. And it was carried out on the anion-exchange membrane manufacturing in Japan.

Under various conditions, the difference of concentration between conc. soln. and dil. soln. was kept constant and the current density was varied.

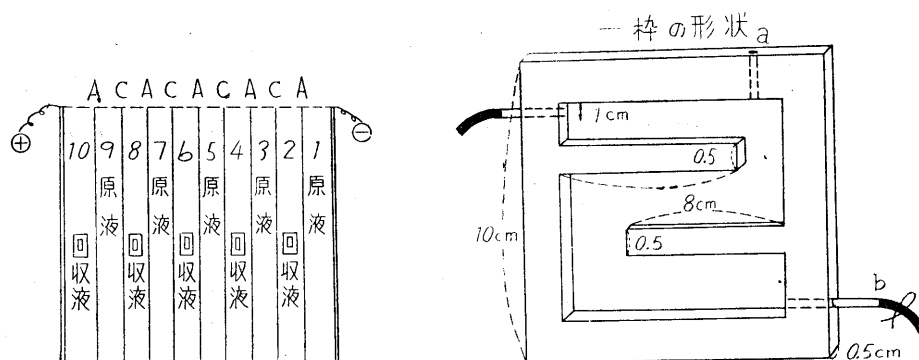
From the results it was learned that the counter current flow method was better than the static method because the effectiveness of recovery of acid in the former was better than in

第3部 10槽構成装置に依る静置及び向流回収試験

Part . Recovery Experiments of Static and Counter Current Method Using Ten Cell Chambers

§ 1 . 10槽構成装置による静置式回収試験

以上迄の考察は単に陰イオン交換膜の性能を基礎にした結論である。従って陰陽両膜を実際に組合わせてやった場合、以上の結果と又異なった因子の導入により効率の低下がある可能性がある。実際の回収効率は最後のデータにより始めて確定される訳である。



枠厚味は0.5cmであり、両側にゴムパッキングを置いて膜をはさむので膜間距離は0.5+0.176cm程度であり、尚(-)極室のみ枠厚味は1cmである。

(2) 操作法

槽を組立て(b)の出口をコックでとめ(a)の仕込口より原液、回収液夫々50ccあてを手早く仕込み、2.5A/dm²の電流を通じ所定時間後液高を読み、その後回収液各室の出口(b)のコックを手早く開けて液を流出させ、次いで原液も同様に取り出し、夫々液濃度の変化を滴定する。

但し原液は28% H₂SO₄液100部にグルコース20部を加えたもの、回収液初濃度は2%とする。(-)室は液高をあわせるため74ccを仕込んだ。

(3) 実験結果

(イ) 電圧の経時変化

0分	3.35 volt	150分	3.22 volt
1分	3.30	180	3.22
30	3.29	210	3.22
45	3.27	240	3.21
60	3.25	262	3.21

90 3.23
120 3.22

(ロ) 液高変化による液移動量

室No.	液高増加mm
	+4
	+16
	+13
	+15
	+15

但し液初の高さ8.4cm (多少の増減はある。)

が少くないのは陽イオン交換膜からの移動がなく且 室の容積が大きいからである。

真の液量増加は H₂SO₄ の全量を滴定し、それを 1cc 当り濃度で割ればよいが試料を失なったので上の液高の変化より大体の液の増加を推算すると、

$$1.5 \times 10 \times 0.675 = 10.01 \text{cc}$$

液高増加 巾 厚

始めの仕込みが 50cc 故約 20 % だけ原液室の液量が増加する。

(ハ) 液濃度の変化 各室 1cc をとり滴定による濃度を測定すると

原 液 側		回 収 液 側	
室No.	H ₂ SO ₄ %	室No.	H ₂ SO ₄ %
①	19.90	②	12.33
③	15.07	④	11.72
⑤	14.45	⑥	10.65
⑦	15.24	⑧	9.76
⑨	14.69	⑩	9.17

(二) グルコースの洩れ

室のデーター 旋光度計の読み 182.89° (0点 = 182.260) 糖のもれ隣室含有グルコース絶対量の2.4%

(4) 考 察

陰イオン交換膜のみによる結果より本装置を用いた場合、回収液が14%濃度になるに要する時間を計算推定すると次の如くなる。

回収液が 0% 14%になる間に於ては、所要槽数398 (膜面積25dm²) 時間24hrs. で100%H₂SO₄ 14/25トン回収する。30%硫酸 1kgから純硫酸166.6grを取ると16%硫酸液となる。故に30%硫酸xトンから14/25トンの純硫酸が逃げて16%硫酸になるとして比例計算するとx = 3.36トン 30G 20液に換算して4.032トン即ち3,189 l (比重1.264) となる。

面積0.76dm²槽数10槽、24時間当り30G 20の液量を比例計算すると1.2 lとなる。総液量50 cc × 5 = 250cc 当り5時間となる。回収液が0%でなく2%から始めているので2%に達するま

での時間約19分（膜間距離5cmで2.3時間を要する故、0.67cm間隔では2.3時間/7.4 = 0.31時間 19分）を差し引いて4時間41分となる。

然るに上の結果の如く4時間20分で回収液%は平均10.73%であり、回収効率が予測値より大分下廻っていることが解る。その原因として先ず考えられるのは回収液から原液への液の移行量が予期しない程大きく、約20%原液が増量することである。

その結果原液測は刻々移行水によりうすめられ、遂に回収側液は濃厚になる。其の結果両者の濃度差は刻々少くなるため H_2SO_4 の移行効率は予測値より低下することが予測され、その結果予期せぬ能率低下をきたしたものと思われる。又液の移動により各室間の液位がまちまちとなり、両液に接する膜面積は初めの70%程度に低下し、それだけC.D.は増すがC.E.は低下すると思われる。

各回収室の濃度にずれがあるのは 原液室の液量が多く従って濃度の低下率が小さいので回収室の回収効果を増し 室の%高く、 が%高くなると への水の移動を少なくして の%を増し、故に の回収室の濃度は次の より増加し、従って回収室濃度は 一 につれて、低くなるものであろう。

以上の結果の如く静置式では陰イオン交換膜のみによって得た結果に比し能率の低下が大きく問題にならない。その最大の原因は原液への移行水が極めて大きかったための悪影響と思われる。従ってこの水の移行を少なくするためには膜両側の濃度差を小さくさせ得も向流による外ない。従って静置法による回収は余り見込みなきものと認め、簡単ではあるが此の予備実験で中止し、向流式の実験にとりかかることとした。

（註） 本実験に使用した電流計が故障して目盛より少ない電流を流していたことがあとで判明した。従って上記の結果よりも効率は良くなる。本実験で回収液から原液への水の移動が相当あることが判明し、之は回収効率的にはマイナスになり、所要槽数も増大する。また回収効率としては静置法より向流法が良いことは基礎データから明らかであるので上の静置法実験結果は一応の参考として記載しておく。

§ 2 . 10槽構成装置による向流回収試験

(1) 実験装置並びに操作法

第9図の如き装置を用いた。 A_1, A_2 に原液、 B_1, B_2 に回収液を入れ、サイフォン式でより槽 C_1 の上端入口より槽内に液を流し、流量は A_4, B_4 のビューレットで測定し調節はビューレット上の コックで行い、試料は A_5, B_5 にとって、所定時間毎にその濃度を測定によって求める。流量を出来るだけ一定にするように A_1, B_1 槽の液位を一定にするため A_2, B_2 槽より液を摘定して調節する。

C_2 は (+) (-) 室に取り付けたガス抜きである。液を流し始める前に槽内に A_3, B_3 より夫々の計算濃度の前仕込液を より圧空気で を通して槽上部の穴から槽内に仕込み、仕込後上部の穴を閉じ、 のパイプ迄前仕込液を満し、ガス抜内の液位を A_1, B_1 槽の液位に一定にしたあと、通電し A_1, B_1 の液を より流し込む、電流量は抵抗器で大まかに調節し、細

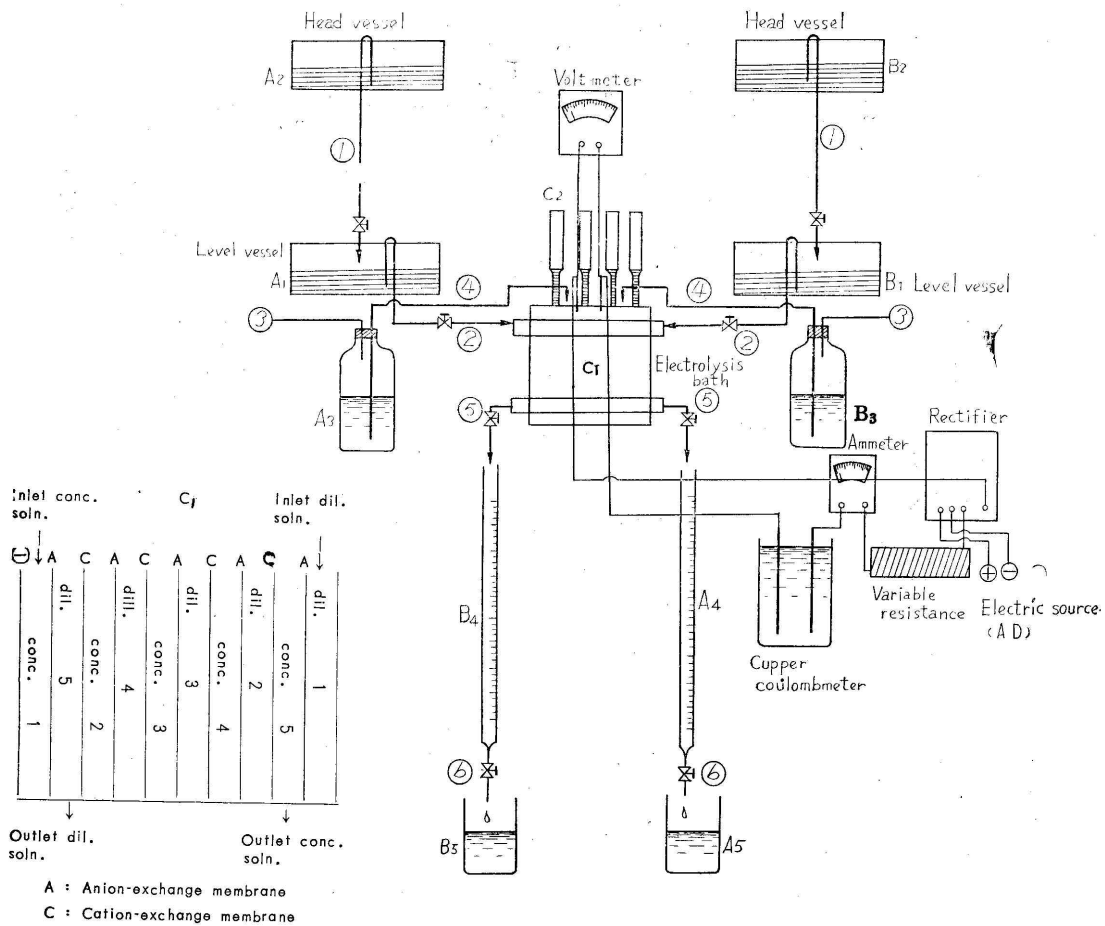


Fig. 9 Experimental apparatus for counter current flow method using ten cell chambers

調節は銅電量計の距離を加減して行う。流量はコック をとめて10~15分毎に測定し、常にコック によって調節し、電流計で電流量を一定に保ち電圧の変化を記録する。

予備仕込液は槽の出口と入口間の濃度分布を 5等分し、大まかに仕込んでいるので、数回液を通し、回収状況が平衡状態に達してから、データーを取らねばならない。然し時間の制約のため平衡を確かめる迄連続実験が出来ず、3~5回槽を通じたあとでデーターを取って判断することとした。流速は基礎データーから計算し、予備実験によって補正し、回収液が所期の濃度迄硫酸濃度が增加する時の流速、電流効率を求めた。原液回収液の濃度の組合せは槽数が少ないので回収液5%が35%迄になる全工程を行うことは誤差因子の入る程度が大きく、データーの信頼性が少ないので、5%範囲をとることとし、硫酸回収曲線の基礎データーの特異点即ち原液15G20 (15%硫酸100重量部に糖20重量部を添加した液の意味、爾後此の記号を原液の液組成に用いる。)と回収液の硫酸濃度 5%, 25G20と15%, 40G20と30%とし、夫々回収液硫酸濃度が 5% 10%, 15% 20%, 30% 35%と 5%増加した場合のデ

ーターを求めた。

尚最後に回収液 5%が35%迄になる全工程を終夜通電して実施し、回収液の濃度増加は一応の参考とし、唯糖の洩れ、及び回収、原液の出口流量を一定にした場合の仕込液量の増減により液量の移動状況は概略つかみ、部分的に実施した実験結果より算出した所要槽数の補正に対する見通しを得ることとした。

〔註〕

- 1) 液の槽への仕込みを上部からし、下部から出す様にしたのは、これを逆にすると、実験の調子で槽内の液位が上部出口穴の位置(上部より10mm)より下ると流れが停止し、順調に流れないので、此の方式を採った。
- 2) (+)(-)極室のガス排出口は最初小さな1個の穴としたが、ガス排出不充分で液に圧力がかかり、流量の変動が大きいので最大 4個をとり、穴の径も 5~6mm と大きくした。それでも尚流量に影響し、電気を流さずガスが発生しない時は此の装置で5~6時間一定流速を保つが、ガス圧の微妙な変動により、通電時は始終10~20%の流速変化が起るため終始調節を必要とした。
- 3) 通電時のガス圧を全く影響しないように(+)(-)極室の上部を全部開放し、従って流れ方を海流式に改め、入口のコックで流量を調節し、出口で調節しない方式を試みたが、槽側管に入り込む気泡が上に浮ぼうとするのに対し、液の流れ方向が逆に下降するので、気泡が側管に停滞し、より以上に流量を攪拌するので此の方式もやめて前記方法を採用した。

(2) 流速の計算並びに予備試験

No.	回収液硫酸濃度変化	平均 C.E.	回収純硫酸量	槽 数	膜 面 積	処 理 時 間
1	5%→10%	38.5%	5/35屯	69.5	50cm ²	24時間
2	15%→20%	30.2%	5/35屯	88.5	50cm ²	24時間
3	30%→35%	56.5%	5/35屯	47.3	50cm ²	24時間
4	5%→35%	40%	1屯	493.1	50cm ²	24時間

5A/dm²の電流密度(C.D.)の場合、回収液が 5% 10% , 15% 20% , 30% 35% となる場合のC.E. 膜面積, 処理時間を基礎データより抄記すれば前表の如くなる。

No.1の場合を例にとって流速を計算してみると、回収液が 5%から10%になる時原液は15%より10%になると考えると、上例で15%の硫酸液xトンから5/35トンの純硫酸が逃げず10%の硫酸液となるわけである。仮に 1kgの15%硫酸液からどれだけの純硫酸が逃げると10%になるかを計算すると55.55grとなる。比例計算によると上記のxトンは2.548トンとなる。

実際には之に20%の糖が入るので、糖液に換算すると2.548 + 0.510 = 3.058トンとなる。15G20液の比重は1.555(実測)であるので、容積換算すると2,647.6 lの処理能力となる。

実際装置は有効膜面積 92cm³、槽数 5槽(陰、陽両膜に関して)であるので1時間当りの原

液処理能力を比例計算すると 292.1cc となり、流速は 4.868cc/分となり、槽容積が 310cc であるので、実験槽1回通過するに要する時間は63.6分となる。

上と同様にして 25G20, 40G20 の比重実測値夫々1.237, 1.340を用いて計算すると、回収液が15% 20%の場合 25G20 原液の流速は3.21cc/分、槽通過時間 1時間37分、回収液30% 35%の場合夫々4.505cc/分、1時間9分、5% 35%の通し試験で0.696cc/分、7時間25分となる。

予備試験として次の流速をとって回収液の硫酸濃度上昇状況を試験した。其の結果は次表のようである。

Table 17 Results of preliminary experiment (C.D. = 5A/dm²)

No.	conc. soln.	Initial % of dil. soln.	Flow rate (cc/min.)	Repetition no. passed through apparatus	Increased. concentration of dil. soln. (%)	Rate to the 5% increased (%)
1	14.89 G 20	5.17%	5.88	4	+3.75	75.0
2	24.9 G 20	14.77%	3.08	3	+3.95	79.0
3	40.11 G 20	30.04%	2.47	3	+3.06	61.4

Remark : AGB = 100gr of A%H2SO4 soln. + Bgr . glucose

それ故濃度槽加が +5%になるに要する流速は上記データより類推して、No.1で 5.88 × 75/100 = 44.1cc/分, NO.2で2.44cc/分, No.3で1.51cc/分程度と考えられる。

(3) 本 実 験 :

電流密度は全て膜有効面積に対し5A/dm² (4.6A/92cm²)とした。

原液15G20, 回収液5%硫酸液向流実験

(A) 流速4.41cc/分の場合 (実際は流速変動により4.73cc/分となった。)

C.E.の計算 :

電流測定は4回目と5回目の両者の槽通過分故、結局、回収液 325 + 333 = 658cc (10.1%濃度)を得るのに仕込まれた5.215%の回収液は658cc × (100 - 5.48) / 100 = 621.8ccでありそれに要した電流量は電析出12.7205gr 当量である。

上の結果より回収硫酸量を計算すると5.215%、硫酸液の比重は1.0349故、621.8ccは643.5g、その中の純硫酸量は643.5g × $\frac{5.215}{100}$ = 33.559gr、10.1%硫酸液の比重は1.0694故658cc

は 703.665g、その中の純硫酸量は 703.665g × $\frac{10.1}{100}$ = 71.070gr故、回収純硫酸量は71.070

- 33.559 = 37.511gr、これと当量の電気量は 37.511/0.4985 = 37624 × 2クーロン、以上は 2回槽通過分の数値故1回通過では37624クーロンである。一方電量計の析出銅は槽1回通過で 12.7205/2 = 6.3630gr故、その当量電気量は6360.3/0.3294 = 19308クーロン、故にC.E. = 37624/19308 × 100 = 194.8%、槽数 5 槽故単槽当りの C.E. は194.8/5 = 38.96%となり基礎データの平均 C.E. 38.5%に対して101.1%になる。原液処理量は4 ~ 5回平均336cc/分故実際の流速は4.73cc/分で、基礎データに基づく計算流速4.868cc/分に対し97.2%の流速である。

Table 18. Case of flow rate 4.41cc/min. (C.D. = 5A/dt²) at 15G20-5

		conc. soln. = 15G20		dil. soln. = 5.215%			
Time of passing through apparatus = 1hr. 11min.							
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln. (standard 31cc)		Concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage	Measured value of coulombmeter	
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)			
1	325	318	11.64	(correction 9.8) 8.58	5.8→5.5		
2	328	335	9.76	(10.9) 9.57	5.4→5.4		
3	319	322	10.10	(10.6) 9.39	5.4→5.35		
4	325	337	10.10	(10.6) 9.39	5.3→5.35	} copper +12.7205gr	
5	333	334	10.15	(11.0) 9.62	5.35→5.35		
Total volume of outlet	1,630	1,646	~				
Total volume of inlet	1,554	1,769 (corrected for loss : 1,739cc)					
Loss volume from apparatus	0	2cc					
Difference between outlet and inlet	+76cc	-93cc					
Correction rate of conc. soln. flow rate	= $\frac{\text{Average volume of difference} \times 100}{5 \times 310} = +5.48\%$						
Rate of glucose leakage	1.3%						

但し之は出口流速であつて、仕込流速に換算すると、原液流速補正率を加算して 102.5%となる。

回収硫酸濃度は5.215% 10.15%故、濃度増加分は+4.935%であり所期値+5%に対し達成率は98.7%である。又糖の洩れは19.3gr糖/100ccの原液から回収液糖濃度は比旋光度計測定の結果0.25g糖/100ccであり、原液中の糖総量の1.3%の洩れである。

(B) 5.68cc/分の場合

$$310\text{cc} \times \frac{100 - 2.7}{100} = 301.6\text{cc} (5.215\%) \text{ が } 310\text{cc} (9.62\%) \text{ になるに要した電氣量が析出銅 } 4.9$$

113gr 当量であるので之よりC.E.が算出される。銅電量計の測定を行った5~6回目に於て回収液の流速は大体所期通りだったが原液は平均 297.5ccで所期の $\frac{297.5}{310} \times 100 = 96\%$ となつ

た。従つて回収液の硫酸濃度増加より若干下つた値を示す筈である。19表のデータより前回通りにして計算すると回収純硫酸量は15.513grであるので、単槽当りのC.E.は41.74%で回収液の濃度増加よりみた達成率は

$$\frac{9.62 - 5.215}{5} \times 100 = 88.1\% \text{ で、流速は理論値の } \frac{(295 + 300) \times 102.7}{2 \times 55} / 4.868 = 114.5\%$$

である。流速を増すと回収液の濃度増加が少くない状態で回収する故C.E.は上昇することは自明の理で、流速が理論値の114.5%である故にC.E.も基礎データの38.5%を上廻つて41.7%となつたものである。(達成率108.3%)

Table 19. Case of flow rate 5.68cc/min (C.D. = 5A/dm²) at 15G20-5

		conc. soln. = 15G20		dil. soln. = 5.215%			
Time of passing through apparatus = 55min.							
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln.		Concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage	Measured value of coulombmeter	
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)			
1	309	304	10.36	(correction 9.3) 8.13	6 → 5.55	copper +9.8225gr	
2	310	310	9.17	(11.2) 9.86	5.5 → 5.5		
3	320	305	9.27	(11.6) 10.10	5.45 → 5.45		
4	317	316	9.44	(11.7) 10.197	5.45 → 5.4		
5	313	295	9.44	(11.35) 10.15	5.4 → 5.4		
6	310	300	9.62	(11.25) 10.005	5.4 → 5.35		
Total volume of outlet	1,879	1,830					
Total volume of inlet	1,840	1,900					
Loss volume from apparatus	0	8					
Difference between outlet and inlet	+39	-62					
Correction rate of conc. soln. flow rate	+2.7%						
Rate of glucose leakage	no measured						

Table 20. Case of flow rate 2.44cc/min (C.D. = 5A/dm²) at 25G20-15

		Conc. soln. = 25G20		dil. soln. = 15.006%			
Time of passing through apparatus = 2hrs. 8min							
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln.		Concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage	Measured value of coulombmeter	
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)			
1	326	300	20.85	(correction 19.2) 16.63	5 → 4.5	copper +18.2655gr	
2	325	346	19.26	(20.4) 17.96	4.6 → 4.5		
3	324	322	19.80	(20.4) 17.96	4.5 → 4.5		
4 (1/2)	163	160	19.94	(20.4) 17.96	4.5 → 4.5		
4 (1/10)	32	32	19.94	(20.3) 17.85	4.5 → 4.5		
Total volume of outlet	1,170	1,154					
Total volume of inlet	1,185	1,180					
Loss volume from apparatus		3					
Difference between outlet and inlet	-15	-23					
Correction rate of conc. soln. flow rate	impossible as both is minus						
Rate of glucose leakage	1.21%						

Table 21. Case of flow rate 3.17cc/min. (C.D. = 5A/dm²) at 25G20~15

		conc. soln. = 25G20		dil. soln. = 15.006%			
Time of passing through apparatus = 1hr. 36min.							
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln.		Concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage	Measured value of coulombmeter	
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)			
1	328	312	19.52	(correction 19.3) 17.01	5→4.6	copper + 12.7269gr	
2	330	330	18.30	(21.0) 18.49	4.6→4.5		
3	322	315	18.68	(21.5) 18.87	4.5→4.5		
4	323	320	18.68	(21.35) 18.76	4.5→4.5		
5 (1/2)	163	157	18.68	(21.35) 18.76	4.5→4.5		
Total volume of outlet	1,466	1,434					
Total volume of inlet	1,500	1,440					
Loss volume from apparatus	0	3					
Difference between outlet and inlet	-34	-3					
Correction rate of conc. soln. flow rate	impossible as both is minus						

Table 22 Case of flow rate 1.505cc/min. (5A/dm²) at 40G20~30

		conc. soln. = 40G20		dil. soln. = 29.934%			
Time of passing through apparatus = 3hrs. 27min.							
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln.		Concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage	Measured value of coulombmeter	
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)			
1	304	300	34.53	(correction 15.1) 21.23	5→4.6	copper + 3.6233gr	
2	323	310	34.65	(34.4) 30.55	4.6→4.5		
3 (1/10)	31	30	34.59	(34.6) 30.75	4.5→4.5		
4 (1/10)	31	31	34.59	(34.65) 30.81	4.5→4.5		
Total volume of outlet	689	670					
Total volume of inlet	705	702					
Loss volume from apparatus		2					
Difference between outlet and inlet	-11	-30					
Correction rate of conc. soln. flow rate	impossible as both is minus						
Rate of glucose leakage	2.47%						

原液25G20で回収液15%硫酸の場合

(A) 流速2.44cc/分の場合

20表のデータより320cc (15.00%) が320cc (19.94%) になるのに電量計の銅の析出が

18.2655/1.6 = 11.416grであったことになる。すると単槽当りの C.E. は22.9%で基礎データの30.2%に対し76%の効率となる。また流速は理論式より算出した3.21ccに対し 2.51cc/分故78%となる。回収液濃度増加は15.00% 19.94%故達成率98.8%である。

(B) 流速3.17cc/分の場合 (第21表)

回収液325cc (15%) が325cc (18.68%) になるに要した電流量が8.4846gr銅当量である。計算による移行硫酸は14.91gr故、単槽当りの C.E. は23.2% (基礎データの77%)。流速 $3.167 \times 317/310 = 3.24\text{cc/分}$ で理論流速の 101%、回収液の濃度増加は 15%より 18.68%で増加達成率は +5%に対し73.6%である。

原液40G20 回収液30%の場合 (第22表)

(A) 流速1.505cc/分の場合

回収液310cc (29.93%) が310cc (34.59%) になるのに $3.6233 \times 5 = 18.1165\text{gr}$ の銅当量の電気を消費したことになる。単槽当りの C.E. は16.1%で基礎データの 56.5%に対し28.6%程度にすぎず、理論流速4.505cc/分に対し、1.505cc/分は33.4%にすぎず、濃度増加達成率は $29.93\% \frac{34.59 - 29.93}{5} \times 100 = 93.2\%$ である。本実験では流速が極めて

そく、槽を通す回数が時間の制約で十分行えず、従って回収液が平衡に達しているかどうか確実ではない。

(B) 流速2.47cc/分の場合

Table .23 Case of flow rate 2.47cc/min. (5A/dm²) at 40G20-30

conc. soln. = 40G20		dil. soln. = 30.044%		Voltage	Measured value of coulombmeter	
Time of passing through apparatus=2hrs. 6min						
Repetition times passed through apparatus	Outlet volume of soln.		Concentration variation of H ₂ SO ₄			
	dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)		
1	313	313	32.97	(correction 35.45) 31.54	4.6→4.5	} Copper +5.5694gr
2	310	287	32.97	(35.9) 31.85	4.5→4.5	
3 (1/2)	155	145	33.11	(37.0) 32.03	4.5→4.5	
Total volume of outlet	778	745				
Total volume of inlet	759	886				
Loss volume from apparatus		7.5				
Difference between outlet and inlet	+19	-33.5				
Correction rate of conc. soln. flow rate	+3.5%					

23表の結果より $310 \times \frac{100 - 3.5}{100} = 299\text{cc}$ (30.044%) から 310cc (33.107%) になるのに

析出銅 $5.5694\text{g} \times 2 = 11.1388\text{g}$ 当量の電気を消費したことになる。

30.04% H_2SO_4 、 33.11% H_2SO_4 の比重は夫々 1.2216 、 1.247 故回収純硫酸量は 18g となり
 単槽当りの C.E. = 21.4% (基礎データの C.E. = 56.5% 故達成割合は $\frac{21.4}{56.5} \times 100 = 37.9$

%)、回収液濃度増加達成率は $\frac{33.107 - 30.044}{5} \times 100 = 61.26\%$ 、原液の補正流速は 2.47c

$\text{c}/\text{分} \times \frac{100 + 3.5}{100} = 2.555\text{cc}/\text{分}$ 故基礎データからの計算流速 $4.505\text{cc}/\text{分}$ に対し 56.7%

の流速である。

(4) 向流試験結果に基づく総合電流効率、所要槽数の推算

今迄の向流回収に関する予備試験、本試験結果を用い、横軸に流速の理論流速に対する%をとり、縦軸に濃度増加及び、C.E.を矢張り基礎データに対する%で示せば 10 図のようになる。C.E.を基礎データと比較するためには濃度増加が丁度 5% になった時の C.E. をとるべきである。

今迄のデータの内、回収液 5% 、 15% 、 20% は大体 $+5\%$ に濃度増加しているが 30% 、 35% は未だ不足である。

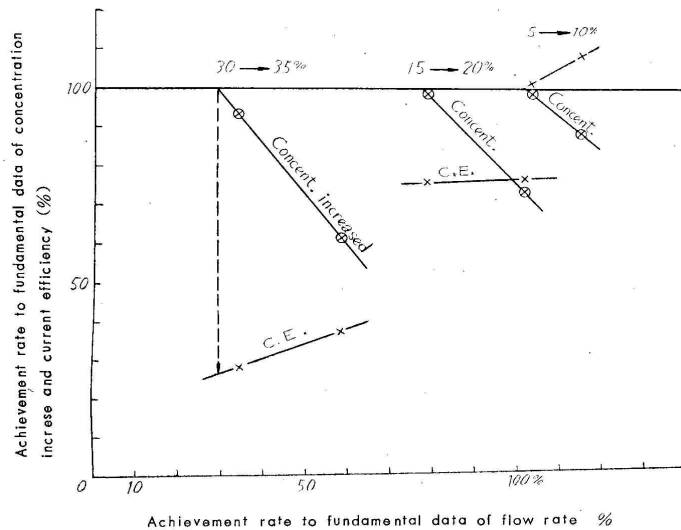


Fig. 10 Relation between the experimental data of counter current flow using ten cell chambers and the fundamental data

それを補正するため図の如く直線をのばして $+5\%$ に相応する点の C.E. を求めると 27.5% 程度となる。

Table. 24 Comparison of cell number Calculated from fundamental data and counter Current flow experiments using ten cell chambers

Concentration range of dil. soln.	0~5%	5~10%	10~15%	15~20%	20~25%	25~30%	30~35%	Total
Cell number calculated from fundamental data.	45.6	69.5	101.5	88.5	80.5	72.2	47.3	493.1
Cell number calculated from counter current flow experiments	$\frac{45.6}{(1.0)}$	$\frac{67.5}{(1.0)}$	$\frac{101.5}{(0.88)} = 115$	$\frac{88.5}{(0.76)} = 116$	$\frac{80.5}{(0.6)} = 134$	$\frac{72.2}{(0.44)} = 164$	$\frac{47.3}{(0.28)} = 169$	813.1

$$(\quad) : C.E. \times \frac{1}{100}$$

以上得られた回収液5% 10% , 15% 20% , 30% 35%範囲の C.E. を基礎にして、その中間の値は前後の数値の平均値をとるものとして基礎データの槽数と比較して表示すると24表の如くなる。

C.E. と槽数は逆比関係にあるので、向流試験に於ける C.E. の全系列に於ける総合効率率は基礎データで得られC.E. の $\frac{493.1}{813.1} \times 100 = 60.5\%$ と推定出来る。

(5) 原液40G20、回収液 5%による通し向流試験に於ける液の移動並びに糖洩れに就いて

Table .25 Result of counter current flow experiment at 40G20-5 (5A/dm²)

Flow rate=0.44cc/min.							
Time of passing through apparatus=11hrs. 47min.							
conc. soln.=40G20				dil. soln.=5.215%			
No.	Repetition times passed through apparatus	Outlet volume		concentration variation of H ₂ SO ₄		Voltage (V)	Rate of glucose leakage
		dil. soln. (cc)	conc. soln. (cc)	dil. soln. (%)	conc. soln. (%)		
1	1.53	460 (97% to standard)	320 (67.5% to standard)	~	~	6.25→4.5	
2	0.0283	8.18 (93%)	8.21 (93.5%)	30.68	~	4.5→4.5	16.7%
3	0.45	1.43 (100%)	130 (92%)	~	~	4.5→4.5	~
4	0.0594	8.41 (45.8%)	3.93 (21.6%)	31.42	16.17	4.5→4.5	16.7%
5	0.106	51.5 (157%)	51.5 (157%)	~	~	~	
6	1.46	230 (50.7%)	365 (80.5%)	34.47		4.5→4.4	
7	0.205	46.5 (73.5%)	61 (96%)	35.29		4.5→4.5	
8	0.33	59 (58%)	107 (105%)	~	~	~	
Total volume of outlet		1,007 (78.5%)	1,047 (81.5%)	~	~	~	
Total volume of inlet		650	1,540				
Loss volume from apparatus		0	22				
Volume correction from soln. level in apparatus		+45	+9				
Corrected volume of inlet		695	1,527				
Difference between outlet and inlet		+312	-480				
$\frac{\text{inlet volume} \times 100}{\text{outlet volume}}$		69%	146%	(130% when calculate from m-312cc if change-480cc in the forgoing)			

流速の変動が極めて大で判然たるデータがつかめなかったがNo.8で回収液は35%に達している。No.7 より No.8が原液も濃くなっているのは原液から回収液へ水が移動するせいであろう。上の結果から見た原液から回収液への移行量(硫酸+水)は原液仕込液量の $\frac{30}{130} \times 100 = 23\%$ 又は $\frac{46 \times 100}{146} = 31.5\%$ になる。

但し正確には液量移行により回収液，原液の濃度組合せの変化も考えられるので更に槽数を増した実験装置で、流速を大にし、流速への他の因子の影響を小にして可及的に流速を一定に保ち再度上の通し試験をやって確める必要がある。上の実験は液の流れを「下から上へ」とした。

所が連続2昼夜に亘る通電の結果(+)極室の酸化鉛滓が下部にたまり液出口穴をふさいで流速の変動を大ならしめている結果を示したので、液の流れを「上から下へ」にして再度試験したが。今度は1夜後翌朝みると槽内の液位が部分的に低下し流れは停止し却って流量の変化が大であった。従って通し試験を正確にやるためには槽数を増して流速を早くする外なく今回は膜の早期入手困難のため其の試験は割愛した。

更に此の通し試験に於て注目すべきことは糖の洩れが意外に大きかったことである。

§ 3 . 総 括

(1) 10槽構成による向流回収試験の結果、 $5A/dm^2$ の電流密度の場合、回収液濃度が20%以上になっても、アニオン交換膜についての基礎データに於ける如く、電流効率の向上が認められず低下する一方であり基礎データの約60%であったが液の流し方を再検討すると共に陽イオン交換膜の影響も検討して、此の異状性を解決し、更に槽数を増して実験の正確度を高めて確認する必要がある。

(2) 静置法は回収液より原液への水の移動大で回収効率悪く得策ではない。

Summary

The electrophoretic deacidification test was carried on by the counter current flow method using ten cell chamber and on the current density $5A/dm^2$ utilizing cation and anion-exchange membrane manufacturing in Japan .

In order that the cell number might be few , the solution was circulated through chamber , and also experiment was made in three groups (15G20 - 5 , 25G20 - 15 , 40G20 - 30) by two flow rate respectively . Afterwards , test was made in the combination of 40G20 - 5 .

From these experiments it was learned that the current efficiency could not increase even if the H_2SO_4 concentration of dil . soln . became over 20% contrary to the fundamental data which is mainly carried out on the anion-exchange membrane . Accordingly , the over-all current efficiency of these tests reached only to about 60% compared to the value expected from fundamental data .

Consequently , it is necessary to study the effect of cation-exchange membrane and to reconsider the method of solution flow through the chamber .

Moreovrer test were made by the static method , but this method was not profitable one , because the acid recovery efficiency becomes low as the large volume of water in the dil . soln . transferes to conc . soln . through membrane .