

助成番号 0103

電気再生式脱塩法における脱塩機構の研究

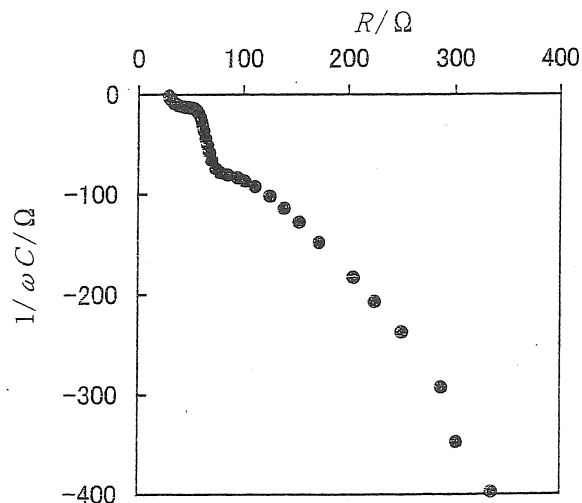
助成研究者：岩元 和敏(東海大学 開発工学部)

共同研究者：妹尾 学(東京大学名誉教授)

電気再生式脱塩法はイオン交換樹脂と電気透析法を組み合わせた脱塩法であり、酸およびアルカリによるイオン交換樹脂の再生を必要としない、環境に優しい高純度水製造法である。この方法に基づく超純水製造装置がすでに実用化されているが、イオン交換樹脂層内で起こっている現象、とくにイオン交換樹脂再生に必要と考えられる水素イオンおよび水酸化物イオンの生成場所など不明な点がある。通常、このような系の解析のためには、微小電極を用いた電位分布、イオン濃度分布などの測定が行われてきたが、この系は高純度水を対象としており、空気中の二酸化炭素の溶解、微小電極からのイオンの流入を避けなければならない。系は密閉されており、微小電極を使うことはできない。そこで、インピーダンス測定による検討を行なうこととした。

二枚の白金板間に挟まれた系のインピーダンスを振幅1V、1MHz-20Hzの範囲で測定した。まず、イオン交換樹脂を充填しないで、純水および0.0001-0.0005mol/dm³NaCl水溶液を流しながら測定を行ない、電極反応は起こっていないことを確かめた。次に、白金電極板の間にイオン交換樹脂を充填し、インピーダンス測定を行なった。陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、その混合物によりそれぞれ特徴ある結果が得られた。図には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して充填した場合の測定例を示す。

ほぼ傾き45°の直線が得られた。この結果は、イオンの拡散が律速となっていること示しており、イオン交換樹脂層と白金電極の界面に濃度勾配が生じ、電位勾配もここに集中していると考えられ、ここで水の電離が加速されている可能性が示唆された。さらに、一方のイオン交換樹脂のみを充填した場合においても、電極とイオン交換樹脂層との界面が支配的に働くことが示された。



陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を充填した系に対する Cole-Cole プロット

助成番号 0103

電気再生式脱塩法における脱塩機構の研究

助成研究者：岩元 和敏 (東海大学 開発工学部)

共同研究者：妹尾 学 (東京大学 名誉教授)

1. 研究目的

電気再生式脱塩法は、イオン交換樹脂と電気透析法を組み合わせた高純度水製造法であり、電気を利用してイオン交換樹脂が連続的にH形とOH形に再生されるため、再生のための酸やアルカリを必要としない環境負荷が低い技術である。この装置の概要を図1に示す。一对のイオン交換膜に挟まれた希釈室と濃縮室が交互に並んでおり、希釈室には陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂が混合して充填されている。原水は希釈室に供給され、原水中のイオンは希釈室に充填されたイオン交換樹脂に捕捉され、捕捉されたイオンは電極間に加えられた電場により樹脂中を移動し、最後にイオン交換膜を通過して濃縮室へ移動する。この場合、陽イオンは陽イオン交換膜を通過し、陰イオンは陰イオン交換膜を通過して濃縮室へと運ばれることにより、連続的に高純度水が得られる。

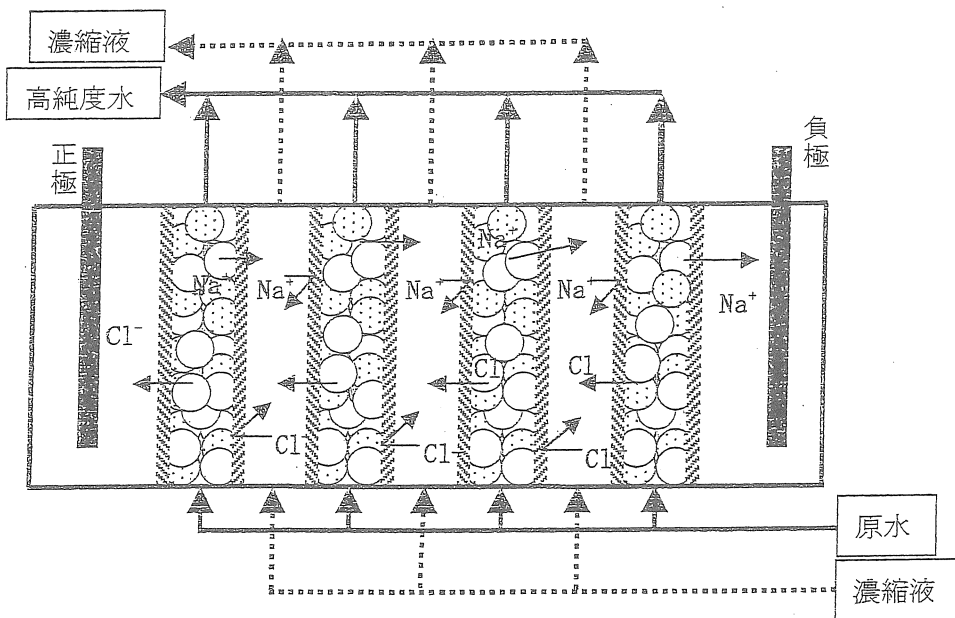


図1 電気再生式脱塩法の概要

イオン交換樹脂が対イオンを捕捉するのは、(1) 陽イオン交換樹脂が H 形、陰

イオン交換樹脂がOH形となっているため、または(2)外部から加えられた電場によるイオンの移動によるものである。いずれの機構で起こるのかは明らかにされていないが、一般的には(1)の機構が信じられている。すでに稼動している装置では、電極間電圧として数十ボルトの電圧が加えられていることから、水の電離は当然ながら起こっているはずであり、(1)の機構が受け入れられているのも当然であろう。

問題は、水素イオンと水酸化物イオンが作り出されている場所の特定である。いくつかの論文で、希釈室内の陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の接触点で水の電離が進行していると述べられている¹⁻²⁾。バイポーラ膜同様、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の界面で水の電離が加速されていることは可能である。しかしながら、測定結果のところで詳しく述べるが、数ボルト程度の低い電圧でもかなりの高純度水を製造することができる。イオン交換樹脂同士の接触点で水の電離が加速されるためには、それら接触点で、低くとも1V以上の電圧が加わっていなければならない³⁾。本研究は、電気再生式脱塩法における水の電離場所を明らかにすることを目的とした。

まず電気再生式脱塩法の測定を行ない、電極間電圧と脱イオンされた水の電気伝導度の関係を求め、その後、水の電離場所について検討した。

2. 電極間電圧と伝導度の関係

2. 1 測定セル

厚さ5mmのシリコーンゴムおよびアクリル板を50mm×50mmに切り、直径10mmの孔を開け、さらに、水が下方から上方へ向って流れ易い形に加工した。孔の面積は0.857cm²である。アクリル板は2枚作製した。シリコーンゴムの孔にイオン交換樹脂を充填し、一對の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で挟み、さらに2枚のアクリル板で両側から挟んだ。アクリル板の外側に一對のイオン交換膜を挟み電極室とした。概要を図2に示す。シリコーンゴムには直径2mmのテフロンチューブを連結し、ペリスターポンプで液を循環させた。電極室には25mm×50mmのAgCl/Ag電極を置き、定電圧を印加した。通常の測定にNi板が電極に使われているが、ここでAgCl/Ag電極を用いた理由は次の通りである。Ni電極で電流が流れるためには、電極表面で水の電気分解またはCl⁻の酸化が起こらなければならない。これらの反応は不可逆であり、分極が大きい。それゆえ数Vの低い電圧を印加したとき、電極間に加えた電圧は電解質水溶液にかかる電圧に一致しない。電圧が大きいときはこの差は無視できるが、理論的研究には分極をできるだけ小さくした方がよいはずである。そこで可逆なAgCl/Ag電極を用い、分極を小さくすることとした。電極間電圧と電解質水溶液にかかる電圧の差を消す標準的な方法としてルギン細管を使って電極表面の電位を測定する方法があるが、本測定では、空気中の二酸化炭素の溶解およびルギン細管からのイオンの流入が測定を妨害するためルギン細管が使えない。これらの理由から、可逆なAgCl/Ag電極を用いることとした。

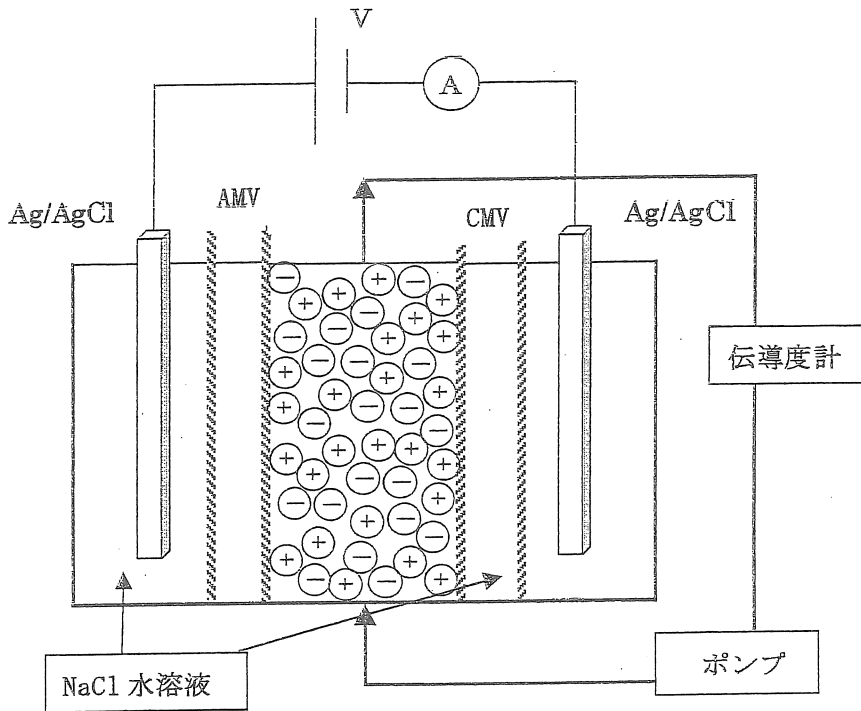


図2 測定セルの概要

陽イオン交換樹脂はアンバーライトIR120B, 陰イオン交換樹脂はアンバーライトIRA-401Bを用いた。

2.2 測定

測定セル、ペリスターポンプおよび伝導度計をテフロンチューブで接続し、純水を

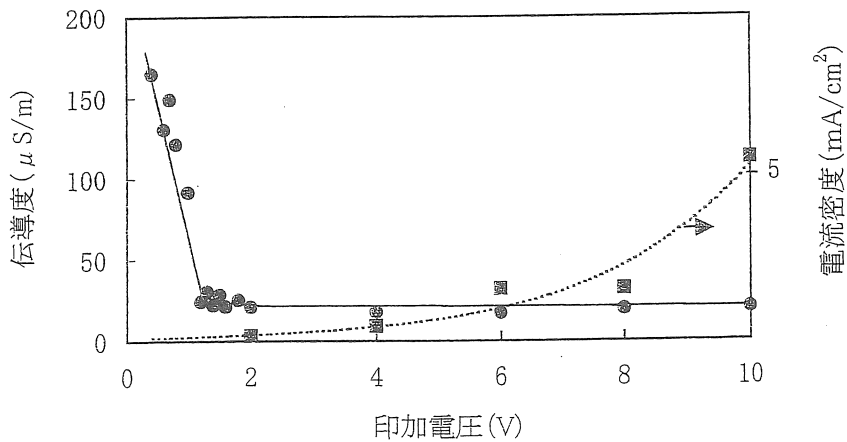


図3 印加電圧と伝導度および電流密度の関係

循環させながら伝導度変化を一定時間ごとに測定した。伝導度測定には東亜電波工業(株)製のポータブル純水用電気伝導率計 CM-14PW を用いた。時間とともに水の伝導度は低下した。一定の伝導度となったときの伝導度を求めた。

2. 3 結果

図3に伝導度の測定結果を示す。電極間電圧が1Vを越えると、伝導度の電圧依存性が変化する。電極間電圧が1Vより低い範囲では伝導度の電圧依存性は大きく、電圧上昇により急激に伝導度は低下するが、1Vを越えた辺りから伝導度の変化は小さくなり、電圧の上昇により緩やかに減少する。定常に達したときの電流密度を点線で示した。電圧の上昇にともない電流密度は高くなり、電圧の上昇により電流密度の上昇は急激に増大した。電圧の上昇で水の電離が加速されたためと思われる。イオン交換樹脂を充填せずに測定すると、電圧の低いところで図3と同様に、電圧の上昇にともない伝導度は低下するが、1Vを越えたところで伝導度はほぼ $150\mu\text{S}/\text{m}$ で一定となり、イオン交換樹脂を充填した場合の伝導度のほぼ10倍となった。

この結果は電気透析法にイオン交換樹脂を併用することにより、明らかに脱塩効果が向上することを示している。H形陽イオン交換樹脂だけを充填した場合も、樹脂なしの場合とほぼ同様な結果が得られた。脱塩効果の向上には、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂両方を充填することが必要である。

3. インピーダンス測定

電極間電圧と伝導度の測定より、数ボルトの低い電圧でも脱塩が効果的に起こることが確かめられた。このことは、低い電圧でも水の電離が起こっていることを示唆しており、系内のイオンの動きを調べることで、水の電離場所を明らかにすることができるはずである。このような場合、挿入した微小電極で電位分布などを測定するのが普通であるが、この系では空気中の二酸化炭素の影響を大きく受けるため、密閉して測定しなければならない。さらに、非常に高純度の水についての測定であり、電極からのわずかなイオンの流入も重大な影響を与える。そこで、ここではこれらの影響を受け難い白金電極を用いたインピーダンス測定を行ない、イオンの動きを検出することとした。

3. 1 測定系

図4に測定系を示す。比抵抗が $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上となるまで精製した高純度水をイオン交換樹脂を充填した白金セルに流し、白金電極間のインピーダンス測定を行なった。実際上の目的には、図2におけるイオン交換樹脂充填層のインピーダンス測定を行なうべきであるが、密閉されているためイオン交換樹脂層の測定は困難である。そこで、より簡単化した形であるが、2枚の白金電極間にイオン交換樹脂を充填し、そのインピーダンス測定を行なうこととした。

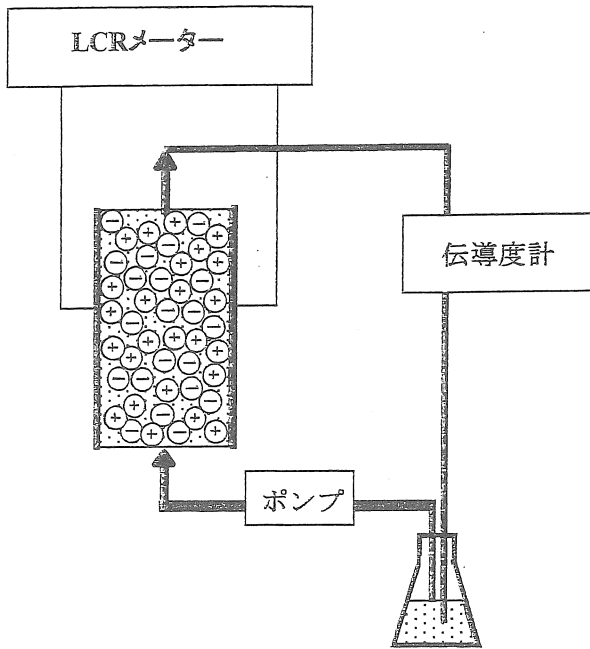


図4 インピーダンス測定系の概要

厚さ 5mm のシリコンゴム板に直径 1cm の孔を開け、循環水の流れがスムーズにいくように孔の形状を加工した。孔の断面積は 0.857cm^2 である。そこにイオン交換樹脂を充填し、両面を厚さ 0.5mm の白金板で挟み、樹脂中に水を循環させながら、LCRメーター(4284A, HEWLETT PACHARD)を用いて、振幅 1V で 20Hz-1MHz の周波数領域のインピーダンス測定を行なった。

3. 2 測定結果

図5に、白金電極間にイオン交換樹脂を充填しないで測定したときの Cole-Cole

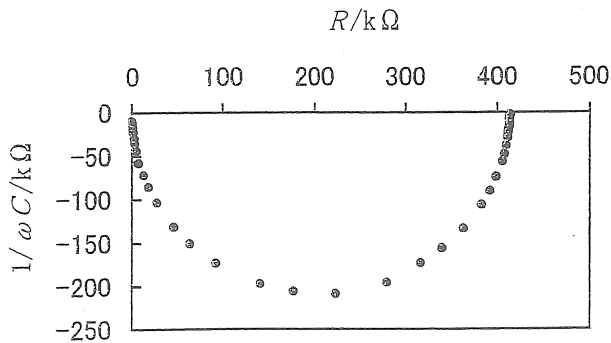


図5 樹脂のない系に対するCole-Coleプロット

プロットを示す。明確な半円が得られた。 R 軸との交点から求められた抵抗は、伝導度計で測定された水の抵抗とよく一致した。さらに、等価回路の解析より、白金電極上において電極反応は起こっていないことが確かめられた。

次に、白金電極間に陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して充填し、インピーダンス測定を行なった。その結果を図6に示す。

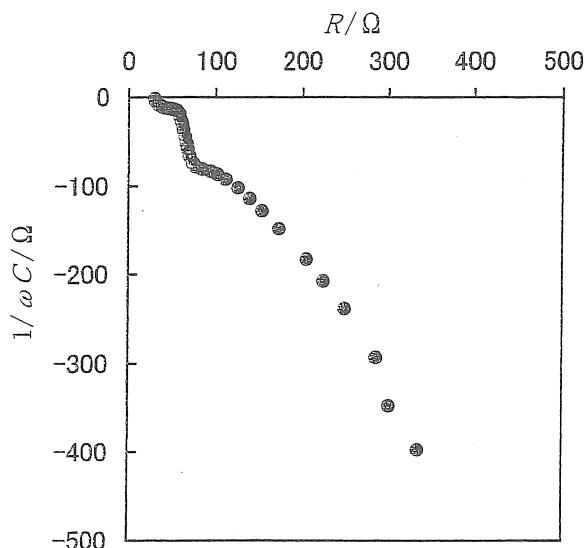


図6 陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を充填した系に対する Cole-Cole プロット

測定された Cole-Cole プロットは高い周波数領域から傾きがほぼ 45° の直線となった。Cole-Cole プロットが傾き 45° の直線となることは律速過程がイオンの拡散であることを示している⁴⁾。イオン交換樹脂が無ければこのような直線関係は現れないことから、イオン交換樹脂層が支持電解質として働き、イオン交換樹脂層から電極表面へのイオンの拡散に濃度勾配が生じて拡散律速となったと考えられる。電極表面には電気二重層が形成され、測定に用いた白金電極表面に形成される電気二重層は大体数 μF の電気容量を持ち、交流測定では十分電極反応の代わりとなり得る。陽または陰イオン交換樹脂のいずれか一方のみを充填したときも同様な直線が現れ、拡散律速となるためには、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂が混合されている必要は無いことが確かめられた。

拡散律速過程が観察されたことは、低周波領域でイオン交換樹脂層と電極界面に電圧が集中していることを示している。このことは、水の電離の加速が起こっていれば、それはイオン交換樹脂層と電極との界面であることを示唆している。ここで得られた結果は、1Vのような低い電圧が印加された場合であり、この結果がそのまま実用的な装置のように数十Vという電圧を加えた場合にそのまま当てはまるわけでは

ないが、部分的には適用されるであろう。この問題については、今後さらに詳細な検討を続ける予定である。

4. イオン交換樹脂充填層内のイオンの動き

イオン交換樹脂の周りを高純度水が取り囲んでいる系に電気を流すとき、イオンは樹脂内部、樹脂/水界面、あるいは樹脂間の水中のいずれを移動するのであろうか。これらを明らかとするために、樹脂表面の電位分布およびイオン分布を求めた。図7に解析に用いたモデルを示す。

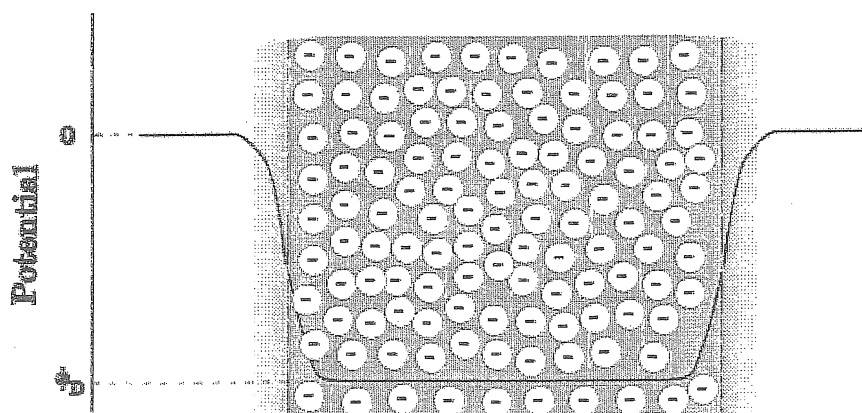


図7 陽イオン交換樹脂表面の電位分布。マイナス符号を持つ円は固定電荷、陽イオン分布を濃淡模様で表した。

この系において次の方程式が成り立つ⁵⁾。

1) Poisson の式

$$\frac{d\phi}{dx} = -E \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (2)$$

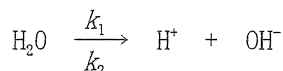
ここで、 ϕ 電位、 E 電場強度、 ρ 電荷密度、 ϵ 誘電率

2) Nernst-Planck の式

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3)$$

イオン i は H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 、 Cl^- 、 z_i はイオンの電荷数、 J_i は流束、 D_i は拡散係数

3) 水の電離の式を次のように書くと



流束の変化について

$$\frac{dJ_H}{dx} = k_1 C_{\text{H}_2\text{O}} - k_2 C_H C_{\text{OH}} \quad (4)$$

$$\frac{dJ_{\text{OH}}}{dx} = -k_1 C_{\text{H}_2\text{O}} + k_2 C_H C_{\text{OH}} \quad (5)$$

が成り立つ。

平衡状態では $J_i=0$ である。従って、(3)より

$$\frac{dC_i}{C_i} = -\frac{z_i F}{RT} d\phi \quad (6)$$

積分すると

$$C_i = C e^{-\frac{z_i F}{RT} \phi} \quad (7)$$

C は積分定数。陽イオン交換樹脂中心における H^+ および OH^- 濃度を C_{H_0} および C_{OH_0} で表すと

$$C_H = C_{\text{H}_0} e^{-\frac{F}{RT}(\phi - \phi_0)} \quad (8)$$

$$C_{\text{OH}} = \frac{K_W}{C_{\text{H}_0}} e^{\frac{F}{RT}(\phi - \phi_0)} \quad (9)$$

陽イオン交換樹脂内は完全に H^+ 形になっていると仮定する。陽イオン交換樹脂の固定イオン濃度を C_0 で表すと

$$C_{\text{H}_0} = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_W}}{2} \quad \text{および} \quad C_{\text{OH}_0} = \frac{K_W}{C_{\text{H}_0}} \quad (10)$$

K_W は水のイオン積である。

水溶液中の Na^+ および Cl^- 濃度を C_{Na_0} 、 C_{Cl_0} とすると

$$C_{\text{Na}} = C_{\text{Na}_0} e^{-\frac{F}{RT}\phi} \quad (11)$$

$$C_{\text{Cl}} = C_{\text{Cl}_0} e^{\frac{F}{RT}\phi} \quad (12)$$

初期条件として、水溶液中の NaCl 濃度は十分低い (RO 水程度) とすると、 Na^+ はほぼ完全に陽イオン交換樹脂中に取り込まれるはずである。従って、 $C_{\text{Na}_0} \sim 0$ と仮定する。さらに、陽イオン交換樹脂中の Na^+ 濃度も H^+ 濃度と比べると圧倒的に低いので、 C_{Na_0} としても電位の計算に及ぼす影響は無視できると考えられる。

一方、水溶液中の電気的中性を考えると、水溶液中の H^+ 濃度について

$$C_H^{\text{ex}} = \frac{C_{\text{Cl}_0} + \sqrt{C_{\text{Cl}_0}^2 + 4K_W}}{2} \quad (13)$$

従って、陽イオン交換樹脂内の電位 (Donnan 電位) ϕ_0 は次式で与えられる。

$$\phi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_H^{ex}}{C_{H0}} \quad (14)$$

(8)-(12)を(2)に代入する。 $x > 0$ において

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \left(-C_0 + C_{H0} e^{-\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} - \frac{K_W}{C_{H0}} e^{\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} - C_{Cl0} e^{\frac{F}{RT}\phi} \right) \quad (15)$$

(15)を(1)に代入し、 $[\phi, \phi_D]$ で積分し

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{8\pi RT}{\varepsilon} \left\{ \frac{FC_0(\phi_D - \phi)}{RT} + C_{H0} \left(1 - e^{-\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} \right) + \left(\frac{K_W}{C_{H0}} + C_{Cl0} e^{\frac{F}{RT}\phi_D} \right) \left(1 - e^{\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} \right) \right\} \quad (16)$$

同様に、 $x < 0$ において

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \left(C_{H0} e^{-\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} - \frac{K_W}{C_{H0}} e^{\frac{F}{RT}(\phi - \phi_D)} - C_{Cl0} e^{\frac{F}{RT}\phi} \right) \quad (17)$$

この式と(1)より次式が求まる。

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{8\pi RT}{\varepsilon} \left\{ C_{H0} e^{\frac{F}{RT}\phi_D} \left(e^{-\frac{F}{RT}\phi} - 1 \right) + \left(\frac{K_W}{C_{H0}} e^{-\frac{F}{RT}\phi_D} + C_{Cl0} \right) \left(e^{\frac{F}{RT}\phi} - 1 \right) \right\} \quad (18)$$

図8に樹脂/水界面近傍における電位分布およびH⁺濃度の分布を示した。なお、計算に用いたパラメーター値を次に示す。

$C_0 = 3 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $C_{Cl0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\varepsilon = \varepsilon_r \times 8.854 \times 10^{-12}$ 、 ε_r (水溶液中)=80、 ε_r (樹脂中)=60、 $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

なお、樹脂/水溶液界面で電場強度は連続的に変化するとした。樹脂/水溶液界面における電位は-0.360V、樹脂内の電位は-0.383Vである。

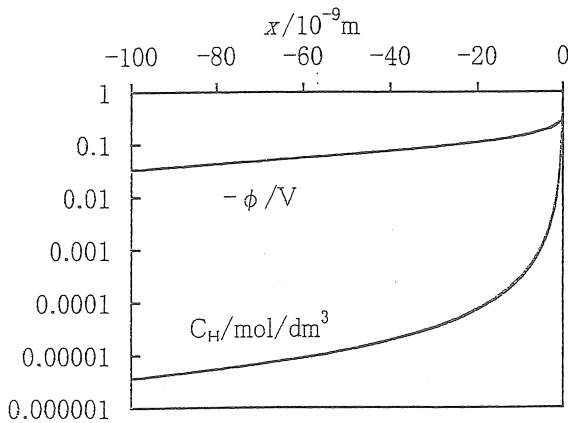


図8 陽イオン交換樹脂/水界面の電位分布と水素イオン濃度分布

イオン交換樹脂/水界面に厚さ 1nm 程度の拡散層が形成されており、その平均イオン濃度を 0.16mol/dm^3 と仮定すると、白金電極間に充填された全イオン交換樹脂/水界面の拡散層の抵抗は $2\text{M}\Omega$ より大きいと見積もられる。従って、拡散層を通してイオンが移動する割合は低く、高抵抗の高純度水が流れている状況では、イオンはイオン交換樹脂内部を主に移動していると考えられる。

参照文献

- 1) E. Dejean, E. Laktionov, J. Sandeaux, R. Sandeaux, G. Pourcelly, and C. Gavach, *Desalination*, 114, 165-173 (1997).
- 2) G. C. Ganzi, Y. Egozy, A. J. Giuffrida, and A. D. Jha, *Ultrapure Water*, 43, (1987).
- 3) 岩元和敏、辻 豪、吉田章一郎、妹尾 学、日化、1997、553.
- 4) 藤島 昭、相澤益男、井上 徹 “電気化学測定法”、技報堂出版 (1988).
- 5) A. Mauro, *Biophys. J.*, 2, 179 (1962).

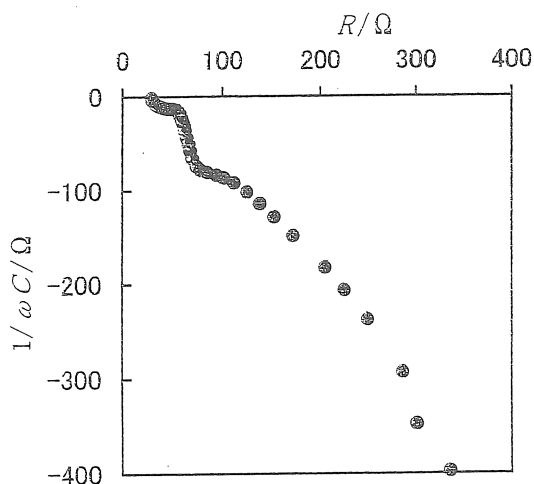
Research on the desalination mechanism in the electrically regenerative deionization process

Kazutoshi Iwamoto and Manabu Seno
 School of High Technology for Human Welfare
 Tokai University

Summary

Electrically regenerative deionization process is a deionization method which combines the ion exchange resin with the electro dialysis technique, and produces highly purified water without requiring neither acid nor alkali to regenerate ion exchange resins. Though some ultrapure water production equipments based on this method are already in the practical uses, the exact mechanism of regeneration is unknown. Generally, the electric potential distribution and/or the ion distributions are measured by a using redox microelectrode or an ion-selective microelectrode, but careful attention should be paid to avoid dissolution of carbon dioxide in the air or inflow of ions from the microelectrodes. For the system sealed from the surroundings, it is impossible to apply the ordinal measuring technique. Then, the impedance measurements are adopted in this research.

The impedances were measured in a 1MHz-20Hz frequency range. First, it was confirmed that no electrode reaction occurs. In the figure is shown a Cole-Cole plot for the system equipping a mixture of anion- and cation- exchange resin. The straight line with a slope of 45° implies that the diffusion of ions is the rate-determining step, and the concentration gradient is formed in the interface between ion-exchange resin layer and the platinum electrodes. It was suggested that water dissociation may proceed in this region.



Cole-Cole plot for the system equipping a mixture of cation- and anion-exchange resins.