

発表番号 8

電気再生式脱塩法における脱塩機構の研究

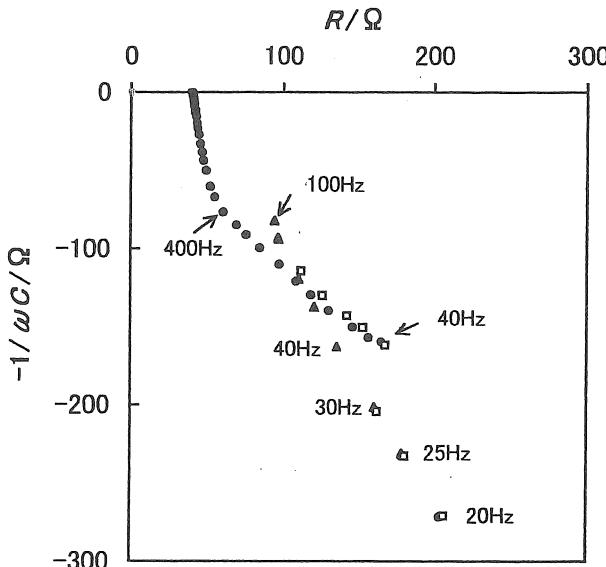
助成研究者：岩元和敏（東海大学 開発工学部）

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技術を組み合わせた脱塩法であり、イオン交換樹脂を再生するための酸やアルカリを必要としないで高純度水を製造する方法である。この方法を応用した超純水製造装置はすでに実用化されているが、イオン交換樹脂再生の機構については、まだ不明な点がある。一般に、電位分布やイオン濃度分布を測定するためには、レドックス微小電極やイオン選択性電極が用いられるが、空気中の二酸化炭素の溶け込みやイオン選択性電極からのイオンの流入を防ぐために、十分な注意が必要である。密封された系では、通常の測定方法を適用することはできない。そこで、本研究ではインピーダンス測定法を採用した。

インピーダンスは 20Hz から 1MHz の範囲で測定した。図に Na 形陽イオン交換樹脂を充填した測定セルについて測定した Cole-Cole プロットを示した。拡散支配の領域でヒステレシス現象が観察され

た。低周波数領域の直線の傾きは H^+ の拡散律速過程を示唆している。ヒステレシスは通常正のフィードバック機構が働いている場合に現れる。従って、拡散層において、水の電離が自己触媒的に進行していることが示唆された。水の電離は、イオン交換樹脂の再生に重用な役割を果たしていると予想され、正のフィードバック機構を明らかにすることは興味深い。



Cole-Cole plot of the impedance for the bed of Na-type cationic ion-exchange resin

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

電気再生式脱塩プロセス (electrodeionization, EDI) は、電気透析装置の希釈室に陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合充填することにより連続的に超純水を製造する方法である¹⁾。この方法では、原水中の塩類イオンがイオン交換樹脂中の H^+ および OH^- と交換することで脱塩され、水の電離により生成する H^+ および OH^- によってイオン交換樹脂が連続的に再生される。イオン交換樹脂の再生のために装置を止める必要がなく連続運転が可能となり、また再生のための酸およびアルカリを必要としないことなどから、実用特性および環境保全の面から注目されている。

この原理を応用した装置はすでに実用化されているが、このプロセスを特徴付けている水の電離がどこでどのように起こっているのかの解明はまだ十分に進んでおらず、1950年代に Walters²⁾ らや Glueckauf³⁾ により提案された機構が現在も使われているが、十分な検討が加えられてきたわけではない。そこで、このプロセスにおいて水の電離がどこで起こるかを実験的に特定することを本研究の目的とした。実験方法としてはインピーダンス測定を採用した。このプロセスで測定系内を流れる水は高度に脱塩されており、外気に触れると二酸化炭素の溶解により伝導率は著しく変化するので、測定系を密封しておくことが必要であり、このためイオン交換樹脂層内のイオンの動きに対する知見を得る方法としてインピーダンス測定が優れている。なお、本報におけるイオン交換樹脂層とは、電気再生式脱塩プロセスの一対のイオン交換膜間またはインピーダンス測定における白金電極間に充填されたイオン交換樹脂とその間隙を満たす水から成る領域を意味している。

2. 研究方法

2.1 電気再生式脱塩プロセスの測定

陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を混合充填した一つの脱塩室から構成された電気透析装置を作製し、電気再生式脱塩プロセスの検討を行なった。陽イオン交換膜および陰イオン交換膜は CMV および AMV (旭硝子) を用いた。厚さ 5mm のシリコーンゴム板を 5cm × 5cm に切り取り、中央に直径 1cm の孔を開け、その中に等重量の Na 形陽イオン交換樹脂 (IR118; Amberlite) および Cl 形陰

イオン交換樹脂 (IR120B; Amberlite) を混合充填して脱塩室とした。シリコーンゴム板の上下から直径 1mm のテフロンチューブを通して、脱塩室への水の循環路とした。シリコーンゴム板の両側を陽イオン交換膜および陰イオン交換膜で挟み、それぞれその外側に厚さ 5mm のシリコーンゴム板の中央を 2cm 四方に切り取った仕切り室を置いて、さらにその外側にイオン交換膜を隔てて電極室を設置した。電極室と脱塩室を隔てる仕切り室を置いたのは、電極上で生じる電気分解生成物が脱塩室に混入するのを防ぐためである。電極には、表面を塩化銀とした銀板 (3cm × 4cm、厚さ 0.5mm) を用い、電気分解による水の分解と塩素の発生を抑制するようにした。電極室には 0.1mol/dm³ の NaCl 水溶液、仕切り室には伝導率 2000 μS/m の水を入れた。

脱塩室に初期伝導率 2000 μS/m の水 20×10^{-3} dm³ を流速 10^{-3} dm³/min で循環しながら、定電位装置 (HA-151; KOKUTO DENKO) で電極間に一定電位差を印加する。脱塩室を循環する水の伝導率が定常値となったところで、伝導率と電位差の関係を求めた。水の循環にはマイクロチューブポンプ (MP-3N; EYELA)、伝導率測定にはポータブル電気伝導率計 (CM-21PW; TOA) を用いた。

2.2 インピーダンス測定

Fig. 1 にインピーダンス測定に用いた装置の概念図を示す。厚さ 5mm のシリコーンゴム板を 3cm × 3cm に切り取り、中央に直径 1cm の孔を開け、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を混合充填し、両側を 2cm × 2cm の白金板で挟み電極とした。直径 1mm のテフロン管を通して純水を流速 10^{-3} dm³/min で循環させて、LCR メーター (4284A; Hewlett-Packard) で白金電極間のインピーダンスを測定した。測定レンジは 1V、測定周波数領域は 20Hz - 1MHz である。

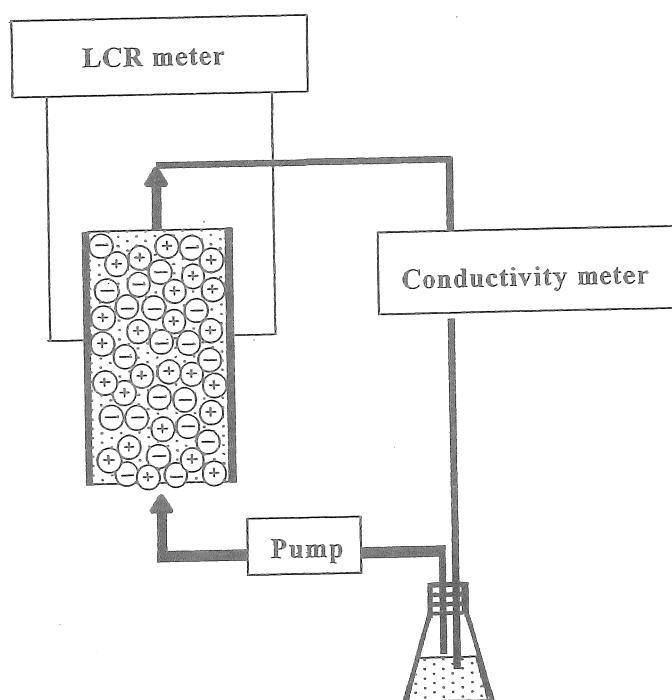


Fig. 1 Schematic flow diagram of impedance measurements

3. 結果および考察

3.1 電気再生式脱塩プロセス

電極間に加える電位差を変えながら測定した処理水の伝導率および電流密度を Fig. 2 に示した。電位差 1 V 以下では伝導率は電位差に依存し、1 V を超えた付近で伝導率はほぼ $20 \mu\text{S}/\text{m}$ まで低下するが、それより電位差を高くしても大きな変化は見られなかった。この値は超純水（伝導率 $5.6 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下）として満足できるものではないが、イオン交換樹脂を充填しない場合は $200 \mu\text{S}/\text{m}$ 程度であるのに対し、明らかにイオン交換樹脂を充填した効果が現れている。加えられた電位差が最大で 10V までと低いこと、および膜面積が小さいことなどを考慮すると、ほぼ妥当な結果とも言えるであろう。

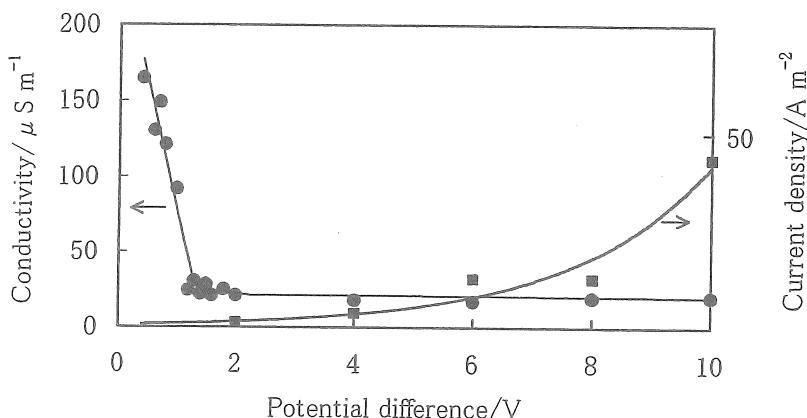


Fig. 2 Solution conductivity and current density vs. potential across the cell. Conductivity declines as potential difference across the cell increases up to 1V, and then maintains constant thereafter.

これらの測定により、電位差が 1 V 以下でも脱塩作用が働くことが確かめられた。そこで、インピーダンス測定では測定レンジを 1 V とした。通常、電気再生式脱塩プロセスでは十分な脱塩を実現するために 10V 以上の電位差がかけられている。この電位差はイオン交換樹脂層内およびイオン交換樹脂とイオン交換膜界面に分配されており、これらの電位差により引き起こされるイオンの動きは複雑となり、その解析を困難にすることが予想される。高い電位差は、脱塩速度を大きくするという実用面からは必要であるが、脱塩作用を解析するためには、できるだけ低い電位差で測定する方がよい。そこで研究の第一段階としては、脱塩作用が認められる 1 V 程度の低い電位差を選び、インピーダンス測

定を行なうこととした。

3.2 インピーダンス測定 — 陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂混合充填系

インピーダンス測定の結果を Fig. 3 に示す。すべての測定は、高い周波数から低い方へ変化させながら行なった。H 形陽イオン交換樹脂および OH 形陰イオノン交換樹脂を等重量混合し、Fig. 1 の白金板の間に充填して測定した結果である。

循環する水の伝

導率の測定値は

$28.9 \mu S/m$ である。

20kHz - 1 MHz の

周波数領域では、

イオン交換樹脂

層中のイオン移

動を表す半円の

Cole-Cole プロツ

トが得られた⁴⁾。

測定系を抵抗と

コンデンサーの

並列等価回路で

表すと、イオン交

換樹脂層の抵抗

は約 50Ω 、コンデ

ンサー容量は約

$0.3 \mu F$ と算出さ

れる。イオン交換

樹脂層の細密充填

を仮定すると空隙率は約 26% であるから、イオン交換樹脂間を満たす水の体積は約 $0.1 cm^3$ である。この水が断面積 $0.2 cm^2$ 、長さ $0.5 cm$ の円筒状に存在すると仮定すると、水の伝導率の測定値が $28.9 \mu S/m$ より、円筒状に存在する水の電気抵抗は約 $9 M\Omega$ と計算される。実際には、イオン交換樹脂間の空隙は複雑に曲がった細い水路となっているから、電気抵抗はこの計算値より大きくなる。さらにイオン交換樹脂表面には、樹脂から対立イオンが拡散することにより厚さ数 nm¹⁾ の電気二重層が形成され、この電気二重層を通ってイオンが流れている可能性がある。そこでイオン交換樹脂表面の電気二重層の抵抗を見積もってみよう。簡略化のためイオン交換樹脂充填部分を直径 $0.4 mm$ 、長さ $0.5 cm$ の円柱の集合体とみなそう。このとき、直径 $1 cm$ のイオン交換樹脂層は、過大に見積もって 625

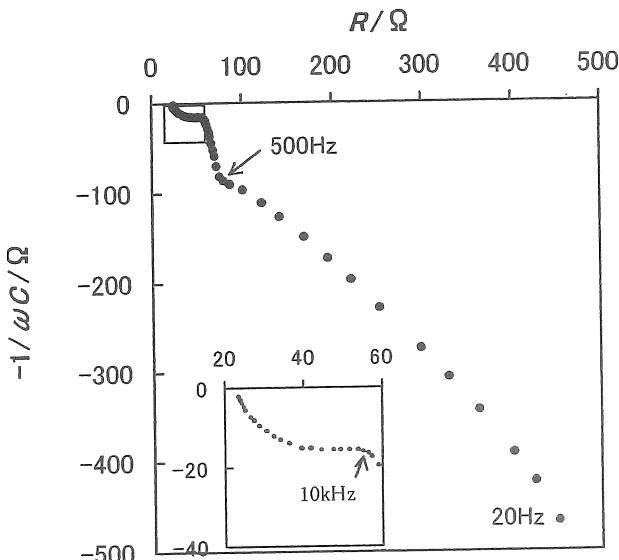


Fig. 3 Cole-Cole plot of the impedance measurement for the mixed bed of H-type cationic and OH-type anionic ion-exchange resins

本のイオン交換樹脂でみたされている。さらに、電気二重層の厚さおよび電気二重層内のイオンの平均濃度を 10nm および $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ と実際より大きく見積もろう。このときイオン交換樹脂表面の電気二重層の全断面積は $78 \times 10^{-6}\text{cm}^2$ 、したがって Na^+ のモルイオン伝導率 $0.005011 \text{ S m}^2/\text{mol}$ より計算される電気二重層の抵抗は約 $0.7\text{M}\Omega$ となる。この計算に使われた各値は実際より大きく見積もられているので、実際の抵抗はこの計算値より大きいはずである。さらに、実際のイオン交換樹脂層内では電気二重層は複雑に曲がっており、抵抗はこの計算値よりも大きい。したがって、イオン交換樹脂層内において、イオン交換樹脂表面および間隙を満たす水を通してイオンが移動する抵抗は、低く見積もっても $\text{M}\Omega$ のオーダーである。一方、インピーダンス測定で得られたイオン交換樹脂層の抵抗は約 50Ω であることから、イオンは主にイオン交換樹脂中を移動していると結論される。この結論を支持する事実を、水の伝導率とイオン交換樹脂層の抵抗の関係にも見ることができる。イオンが主にイオン交換樹脂間の水中を移動するのであれば、水の伝導率が大きくなるとイオン交換樹脂層の電気抵抗は小さくなるはずである。ところが水の伝導率が $100\mu\text{S}/\text{m}$ を超えた場合でも、イオン交換樹脂層の抵抗はほとんど変化しなかった。この結果も、イオンはイオン交換樹脂内を移動していることを支持している。

周波数が 10kHz まで低下したところで Cole-Cole プロットは傾きが大きな直線へと変化した。このような変化はコンデンサー容量が支配的になったことを示唆している⁴⁾。この領域でコンデンサー容量を計算すると $2-3\mu\text{F}$ であり、文献値⁵⁾やイオン交換樹脂を充填しない系で測定された白金電極表面の電気二重層容量とほぼ一致した。このことから $10\text{kHz}-600\text{Hz}$ 領域の直線は白金電極表面に形成された電気二重層のコンデンサー容量を反映していると結論された。

さらに周波数が 600Hz より低くなると、Cole-Cole プロットは上に凸のゆるい曲線になるが、これは傾きがほぼ 45° の直線に近似できる。交流分極についての電極反応の解析理論によると、傾き 45° の直線は電極反応の速度がイオンの拡散速度に支配されていることを意味している^{5,6)}。本研究で用いた白金電極は分極性電極であり、電極間電位差は 1V と低いため酸化還元反応をともなう電極反応は起こっていない。したがって電極反応に相当する過程として電気二重層の充放電が起こっていると考えることができる。周波数が 600Hz より高い領域では、1 周期の間に電気二重層の充放電で流れる電気量は少なく、イオンの移動量も少ないために、電極界面に濃度勾配が生じることはない。一方、周波数が 600Hz より低くなると、1 周期の間に電極界面を移動するイオン量は多くなり、濃度勾配が発生し、拡散速度が電極反応速度（電気二重層の充放電）を支配するようになる。なお、イオンはイオン交換樹脂内を移動しているはずであるから、濃度勾配が生じるのはイオン交換樹脂内である。濃度勾配の発生にともない濃度分極が生じ、その値が全体の電位差に占める割合が大きくなるこ

とで、Cole-Cole プロットが傾き 45° の直線へと変化したと考えられる。電極表面の電気二重層の厚さは nm のオーダー⁵⁾、電極表面へのイオンの拡散により生じる拡散層の厚さは μm のオーダー⁶⁾であることから電気二重層の厚さはほとんど無視することができる。そこで電気二重層まで含めて電極と考え、電気二重層の充放電を電極反応とみなすことは可能であろう。なお、Cole-Cole プロットがゆるやかな凸の曲線となり、完全な直線とならないのは、電極表面の電気二重層のコンデンサー容量や電気抵抗が周波数により変化しているためと考えられる。今後の詳細な検討が必要である。

以上の結果は、電極とイオン交換樹脂層との界面に濃度勾配が発生し、そこに大部分の電位差が集中していることを示している。強い濃度勾配が発生して限界電流密度に達することで水の電離が起こることはこれまで種々報告されてきた⁷⁻¹⁰⁾。本研究の結果も電気再生式脱塩プロセスにおける水の電離がイオン交換膜とイオン交換樹脂粒子の接触面で起こっていることを支持している。なお、電気再生式脱塩プロセスでは、イオン交換樹脂層内において、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の接触界面でも水の電離が起こっていると考えられている^{2,3)}。本研究では、測定電位差を 1V と低くすることでこれらの影響が低く抑えられ、電極界面の拡散律速過程を表す Cole-Cole プロットが得られることが確かめられた。将来、より高い電位差で測定することで、イオン交換樹脂層内の水の電離について知見が得られるものと考えている。

3.3 インピーダンス測定 — Na 形あるいは H 形陽イオン交換樹脂単独充填系

陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合充填系で得られた結果をさらに検討する目的で、陽イオン交換樹脂あるいは陰イオン交換樹脂を単独で充填した系についてインピーダンスを測定したところ、Na 形陽イオン交換樹脂を単独で充填した系について興味深い結果が得られた。Fig. 4 にその Cole-Cole プロットを示す。1 MHz から測定周波数を低下させていったところ、400Hz 付近より拡散律速を示す傾きがほぼ 45° の直線に沿って変化した。さらに、周波数を 40Hz から 30Hz へ低くするとインピーダンスは不連続に変化し、傾きがより急な直線へと移行した。周波数を 20Hz まで下げ、その後周波数を上昇させると、この直線に沿って変化し、40Hz–100Hz の領域で、周波数を下げながら測定したはじめの経路とは異なる道筋を辿って変化した。すなわち、この領域でインピーダンスが周波数の変化に対してヒステリシスを示すことが確認された。このことは、40Hz–100Hz の周波数領域において拡散層中のイオンの移動は異なる二通りの様式で起こっていることを示唆している。

その一つは Na^+ の移動、他の一つは H^+ の移動によると考えられる。この推定の根拠として、H 形陽イオン交換樹脂単独を充填して測定したインピーダンスの

Cole-ColeプロットをFig. 5に示す。直線の傾きは45°より幾分大きく、Fig. 4の20Hzから100Hzの周波数領域に現れる直線の傾きとほぼ等しい。この系では電流はH⁺の移動によるはずであり、この直線はH⁺の拡散律速を表していると考えられる。Fig. 4の状況で、周波数を十分低くしていくと、1周期の間に電極界面を移動するイオン量は多くなり、ついにはNa⁺の限界電流密度に達する。このとき、水の電離により発生するH⁺とOH⁻が電流を運ぶようになるために、Na⁺の拡散律速に代わってH⁺の拡散律速を表す直線が現れるようになると説明できる。

特に注目すべきことは、インピーダンスにヒステリシスが観察されたことである。以上の解析結果に基づけば、Na⁺の拡散過程からH⁺の拡散過程への移行にともないヒステリシスが現れたこととなる。ヒステリシスはこれまで多くの転移現象で観察され、これらの現象では常に正

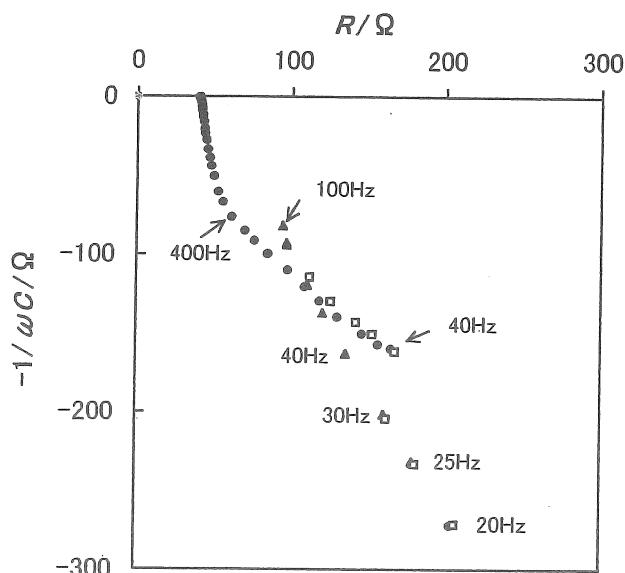


Fig. 4 Cole-Cole Plot of the impedance for the bed of Na-type cationic ion-exchange resin

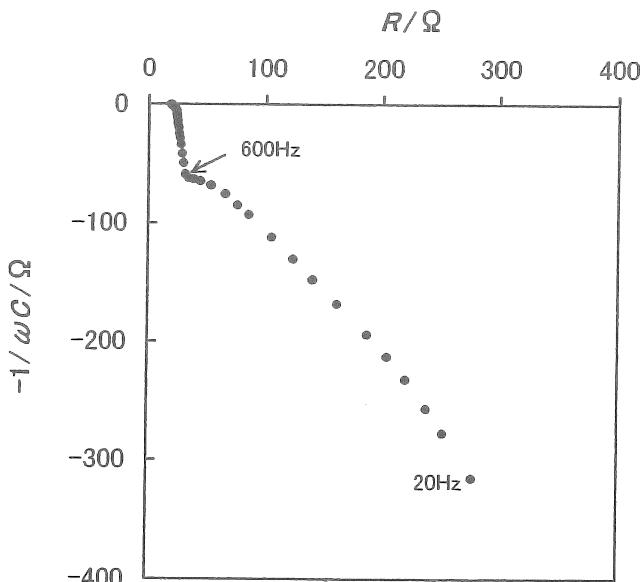
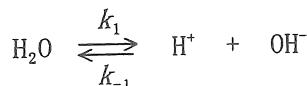
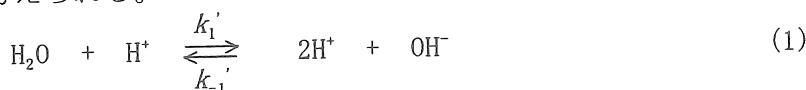


Fig. 5 Cole-Cole plot of the impedance for the bed of H-type cationic ion-exchange resin

のフィードバック機構が関与する協同現象¹¹⁾が起こっている。したがって、本研究で観察された現象においても、正のフィードバック機構を含む協同現象が起きていると考えることができる。たとえば、Na⁺の拡散による電流が限界電流密度に達し、H₂Oの電離により生じた H⁺の拡散が起り始めると、さらに H⁺の拡散量を大きくする機構が働く可能性が考えられる。拡散過程において正のフィードバック機構が働く可能性は考え難いので、電離段階での正のフィードバック機構、すなわち H₂Oの電離が起こるとさらに H₂Oの電離が加速される現象が起こる可能性が考えられる。水の電離は通常次式で表される。



強い電場のもとでは、生成した H⁺と OH⁻は直ちに反応点から離れることで再結合反応は妨げられ、非平衡状態が維持される。このとき、正のフィードバック機構が働くヒステリシスなどの特異な現象が起り得る。Eigenによると、水の電離は酸や塩基によって加速される¹²⁾。そこで、H⁺や OH⁻も酸と塩基であるから、これらが電離の触媒として働き、次のような正のフィードバック機構が働く可能性が考えられる。



または



すなわち、H⁺または OH⁻が生成すると、さらにその生成が促進され、このとき、H⁺や OH⁻は自己触媒として働く。なお、(1)、(2)は素反応であることを必ずしも意味してはいない。いくつかの素過程から組み立てられた総反応でもよい。

正のフィードバック機構として、(1)、(2)以外にも可能な機構があることは無論否定できない。現時点では正のフィードバックの詳細な機構を断定することはできないが、ヒステリシス現象が確認されたことは、なんらかの正のフィードバック機構が存在することを明確に示している。水の電離で生成する H⁺と OH⁻がイオン交換樹脂の再生に有効に働いていることから、正のフィードバック機構を明らかにし、これを制御することは、電気再生式脱塩プロセスを理解する上で最も重要な課題の一つであろう。

C1形陰イオン交換樹脂を単独で充填した系について測定した結果を Fig. 6 に示す。ヒステリシスは確認されなかった。このことから、C1形陰イオン交換樹脂では正のフィードバック機構が存在しないと結論することはできない。正のフィードバック機構が働いている系でも、ヒステリシスが現れないことがあるからである。ヒステリシスは通常ある限られた条件下で現れるので、測定電位差や測定周波数範囲などの測定条件を変えることによりヒステリシスが現れる

可能性はある。Cl形陰イオン交換樹脂を充填した系で正のフィードバック機構が存在するのか否かは今後の検討課題である。

電気再生式脱塩プロセスでは、一組の陽および陰イオン交換膜の間にイオン交換樹脂が充填されている。一方、本研究のインピーダンス測定は分極性の白金電極間にイオン交換樹脂を充填した系に対するものであり、両系の構造上の違いは大きい。このような系について測定を行なった理由は次の通りである。電気再生式脱塩プロセスにおける

イオンの挙動を調べるために、通常微小電極を使ってイオン交換樹脂層内の電位分布やイオン分布を測定する。ところがイオン交換樹脂層内を流れている水は高度に脱塩されており、微量の物質の混入により大きく影響を受ける。したがってイオン選択性電極を使用することはできない。さらに電極を挿入することによる空気との接触も避けなければならない。これらを考慮すると測定系は密封されていなければならない。そこでインピーダンス測定を行なうこと計画した。電気再生式脱塩プロセスにおけるイオン交換膜の役割は、イオン交換樹脂層内のイオンを選択的に系外に運び出すことである。一方、白金電極は分極性電極¹³⁾であり、電気二重層に正負のイオンの一方を選択的に吸着することで、イオン交換樹脂層からイオンを運び出すので、イオン交換樹脂層内のイオンを選択的に外に運び出すことでは共通している。最も大きな両者の差違は、イオン交換膜では多くのイオンを系外に運び出せるが、電気二重層では限界があることである。しかしながら、電気再生式脱塩法の対象となるのは超純水に近いイオン濃度が極めて低い水である。したがって、イオン交換膜表面を横切るイオン量は極めて少なく、電極界面の電気二重層の電気容量がある程度大きければ、イオン交換樹脂層内のイオンの移動は二つの系でほぼ同じように起こるはずである。本実験系で拡散律速を示す Cole-Cole プロットが得られていることは、電気二重層に吸着されるイオン量が、電極界面近傍のイオン量に比べ

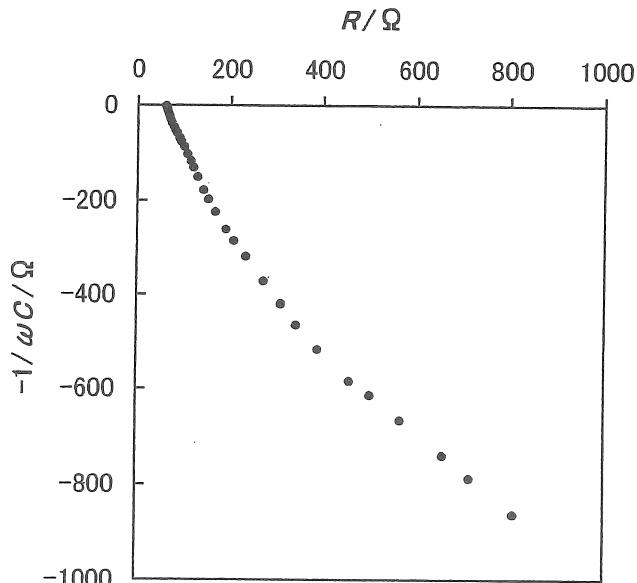


Fig. 6 Cole-Cole plot of the impedance for the bed of Cl-type anionic ion-exchange resin

て十分大きいことを示しており、分極性白金電極を用いた実験結果はイオン交換樹脂層内のイオンの挙動について興味深い知見を与えるものと考えている。

引用文献

- 1) 吉田章一郎、渡辺正、内野肇 “電気再生式脱塩システム－新しい超純水製造法” 海水誌、56(3)、pp. 220-227 (2002)
- 2) W. R. Walters, D. W. Weiser, J. J. Marek, “Concentration through ion-exchange membranes, electromigration through ion-exchange membranes” *Ind. Eng. Chem.*, 47(1), pp. 61-67 (1955)
- 3) E. Glueckauf, “Electro-deionization through a packed bed”, *Brit. Chem. Chem. Eng.*, 4, pp. 646-651 (1959)
- 4) 逢坂哲彌、小山昇、“電気化学法 応用測定マニュアル”、講談社、第8章 (1990)
- 5) 前田正雄、“電極の化学”、技報堂全書、第4章 (1961)
- 6) 玉虫伶太、“電気化学”、東京化学同人、第5章 (1967)
- 7) R. Simons, “Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water”, *Nature*, 280, pp. 824-826 (1979)
- 8) 田中良修、妹尾学、“イオン交換膜電気透析における濃度分極と水分解に関する研究 VI. 低濃度・高電場条件下におかれた難溶性無機物が水分解におよぼす効果”、DENKIKAGAKU, 51, 465-470 (1983)
- 9) 田中良修、“イオン交換膜および電気透析現象に関する電気化学的検討”、海水誌, 38, 257-282 (1985)
- 10) 吉田章一郎、金澤直也、梁 遼、梅田正門、内野肇、福田純二、青柳充建、渡辺正、“電気再生式脱塩システムにおけるイオン交換体の再生機構”、電気化学および工業物理化学、70、pp. 784-788 (2002)
- 11) H. Haken著、牧島邦夫、小森尚志共訳“協同現象の数理”、東海大学出版会 (1980)
- 12) M. Eigen, “Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis”, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 3(1), pp. 1-19 (1964)
- 13) 玉虫伶太、“電気化学”、東京化学同人、第4章 (1967)

Research on the desalination mechanism in the electrically regenerative deionization process

Kazutoshi Iwamoto and Manabu Seno

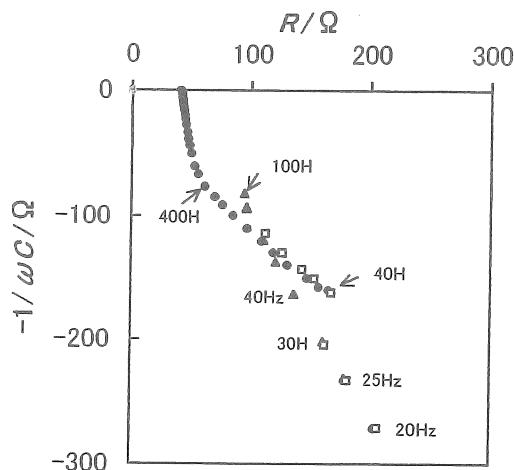
School of High-Technology for Human Welfare
Tokai University

Summary

Electrically regenerative deionization process is a deionization method which combines the ion exchange resin with the electrodialysis 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 using a 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.

In the figure is shown a Cole-Cole plot for the system equipping Na-type cationic ion-exchange resin. In the diffusion-control region, a hysteresis was observed, which suggests existence of a positive feedback mechanism in water dissociation in the diffusion layer. As water dissociation plays an important role in the electro-deionization technique, the elucidation of the positive feedback may be the most important.



Cole-Cole plot of the impedance for the bed of Na-type cationic ion-exchange resin