

3D プリンターを利用した電気透析の高電流密度運転を実現する ミキシング型スパーサーの開発

佐野 吉彦, 中山 顕, 桑原 不二朗

静岡大学大学院総合科学技術研究科

概要 本研究の目的は、電気透析のさらなる省エネ化・コンパクト化を目指し、電気透析の高電流密度化運転を実現するスパーサーを開発することである。そこで、多孔質体による流れの攪拌効果に注目して、電気透析槽の脱塩・濃縮流路内に多孔質体を挿入することで、限界電流密度の増大を図った。熱・物質移動を促進させる多孔質体の流れの攪拌効果は多くの研究にて報告されており、攪拌により濃度境界層を薄くし、流路中心部のイオンを膜近傍へ供給することは、限界電流密度を押し上げる上で十分な可能性を秘めている。

そこで、本研究では、フィルタープレス型の電気透析装置を作製し、多孔質構造スパーサーの挿入時、非挿入時における限界電流密度を計測した。3D プリンターを用いて、トラス構造、イオン交換膜方向へ構造がズレた千鳥配置構造、イオン交換膜に対して垂直方向へ構造がズレた千鳥配置構造を成す3種類の多孔質構造スパーサーを作成し、構造が限界電流密度に及ぼす影響を精査した。

その結果、イオン交換膜方向へ構造がズレた千鳥配置構造のスパーサーを挿入した場合では、同速度条件下において、多孔質構造スパーサー非挿入時の限界電流密度に比べて、その限界電流密度が4倍に増加することが分かった。これは、本来イオン交換膜の近傍で生じる濃度境界層が多孔質体の攪拌作用で薄化し、また、流路中心部と膜近傍部を含む流路内のイオンが攪拌されたことで、流路断面でイオン濃度ほぼ均一となったためと考えられる。また、多孔質構造スパーサー挿入時の限界電流密度は流速に比例することが分かり、流速を増加させることで、さらなる限界電流密度の増加が期待できる。

一方で、多孔質構造スパーサーを挿入することで、電気抵抗や圧力損失が増加することが分かった。電気抵抗の増加は、イオン交換膜と多孔質構造スパーサーが密着したことにより、膜の有効面積が低下したことに起因することが分かった。さらに、圧力損失の増加は、多孔質構造スパーサーが挿入されたことで、表面積が増加し粘性抵抗が増え、さらに攪拌による慣性抵抗の増加が原因と考えられる。そこで、今後はイオン交換膜への密着面積や多孔質体の気孔率等を変化させることで、攪拌作用を増大させつつ、電気抵抗や圧力損失の増加量が小さいスパーサーを開発する予定である。

1. 研究目的

近年、様々な膜分離技術に注目が集まっており、その中の一つに電気透析法がある。電気透析法とはイオンの電気的な駆動力とイオン交換膜のイオン選択性を利用した膜分離技術であり、イオン性溶液を濃縮、除去できる技術である(**Fig. 1**)。この技術は海水からの塩の生成や飲料水の精製、さらに工業排水からの重金属の除去などに活用されており、その応用分野はますます広がりを見せて

いる。本研究は、この電気透析のさらなる省エネ化・コンパクト化を目指し、電気透析の高電流密度化運転を実現するスパーサーを開発することである。

通常、電気透析法では、イオン交換膜近傍において脱塩側ではイオン濃度は減少し、濃縮側ではイオン濃度が増加する。この現象は濃度分極と呼ばれ、電流密度を高くするほど濃度分極は進行する。つまり、電流密度を高くすると、脱塩側のイオン交換膜近傍では、電流を運ぶイオ

ンが欠如していく。最終的には、膜近傍において電流を運ぶイオンがなくなると、電流を流すためのイオンを補うために、水の解離が発生してしまう。一般的に、このときの電流密度を限界電流密度と呼ぶ。一度、水の解離が発生すると、溶液の pH 変化にともないイオン交換膜が損傷し、さらには、電気抵抗の増加にともない消費エネルギーが増大してしまう。以上より、電気透析では、限界電流密度以下で運転する必要があり、限界電流密度の上昇が望まれている。これまで限界電流密度を引き上げるために、多くの実験的研究⁽¹⁻⁸⁾が行われてきたが、未だに大幅な限界電流密度の増大効果は確認できていないのが現状である。

そこで本研究は、多孔質体による流れの攪拌効果に注目し、流路内に多孔質体を挿入することで限界電流密度の増大を図ることを目的とする。熱・物質移動を促進させる多孔質体の流れの攪拌効果については、これまで多くの研究にて報告⁽⁹⁻¹¹⁾されており、攪拌により濃度境界層を薄くし、流路中心部のイオンを膜近傍へ供給することは、限界電流密度を押し上げる上で十分な可能性を秘めている。そこで、本研究では、フィルタープレス型の電気透析装置を作製し、多孔質体の挿入時、非挿入時における限界電流密度を計測していく。その際、3D プリンターにより多孔質体を製造することで、スパーサー構造が限界電流密度に及ぼす影響を精査する。さらに、多孔質構造スパーサーの挿入に伴うスタック電圧の変化量と圧力損失の

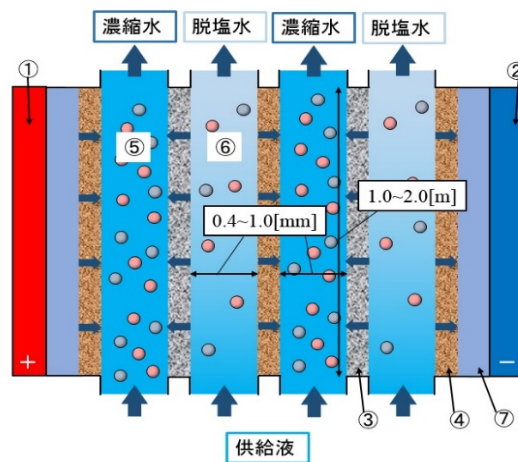
増加量にも着目し、エネルギー消費量についても検討する。

2. 電気透析実験

2.1 実験装置と実験方法

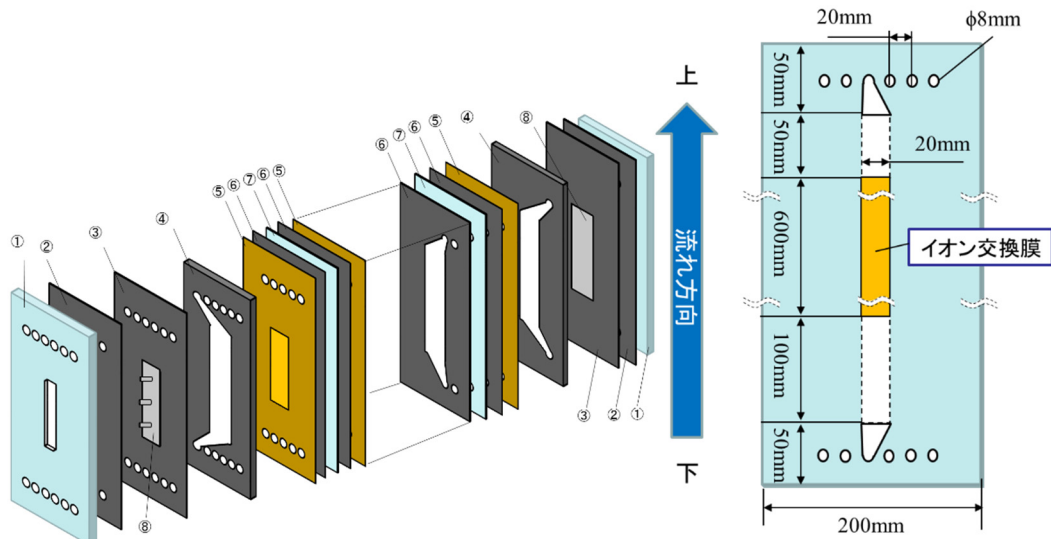
Fig. 2 に本実験で使用した 6 層フィルタープレス型の電気透析槽を示す。この電気透析槽はアストム製の陽イオン交換膜 CIMS と陰イオン交換膜 ACS を交互に配置しており、濃縮室(2 室)、脱塩室(2 室)、正・負の電極室、および、電極板(2 枚)から構成されている。電極には白金めっき板を使用し、アクリル板とゴムパッキンによりイオン交換膜を挟みこむ構造となる。イオン交換膜の有効面積は 600×20 mm²、膜間隔は濃縮室、脱塩室、全て 5 mm とする。また、本装置は限界電流密度に達した際の pH 変化を応答性が良く計測するために、それぞれの脱塩・濃縮室、電極室には独立した試験液の出入口を設置している。また、流れ場の影響を精査するために 100 mm の助走区間を設けている。

次に、本実験装置の概略を Fig. 3 に示す。実験装置は 6 層フィルタープレス型の電気透析槽、電圧計、電流計、直流電源装置(定電流出力)、電極液用タンク、試験液用タンク、ポンプ、微差圧計で構成されている。本装置は装置下部から試験液を供給し、白金めっき電極間に通電することで電気透析処理が行われる。なお、試験液には 2.0[%]の NaCl 溶液、5.0[%]の Na₂SO₄ 溶液を使用した。



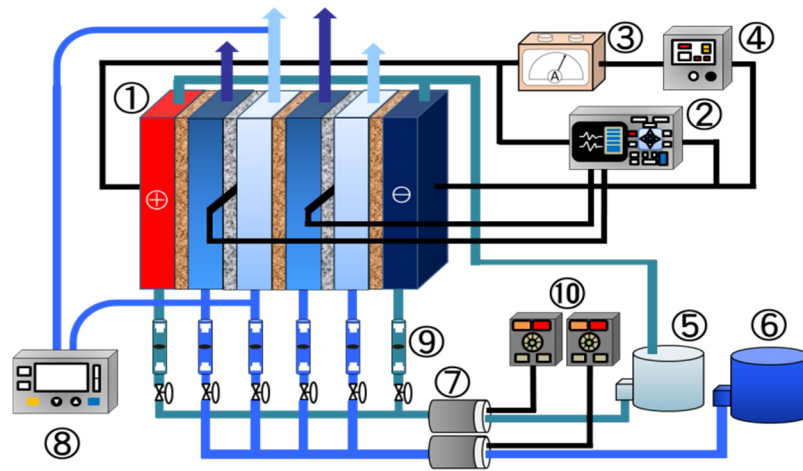
①Anode plate ②Cathode plate ③Cation exchanger membrane ④Anion exchanger membrane
⑤Concentrate channel ⑥Dilute channel ⑦Electrode

Fig. 1. Electrodesis system.



- ①Acrylic plate ②Rubber plate, ③Rubber plate for installation of an electrode plate
- ④Electrode layer (rubber plate) ⑤Ion exchange membrane
- ⑥Concentrate or dilute layer (rubber plate) ⑦Concentrate or dilute layer (acrylic plate)
- ⑧Electrode plate

Fig.2. Electro dialysis stack.



- ①Electro dialysis stack ②Data logger ③Ammeter ④Power-supply device
- ⑤Tank for Na_2SO_4 solution ⑥Tank for NaCl solution ⑦Pump
- ⑧Fine pressure difference meter ⑨Flow meter ⑩Inverter

Fig.3. Experimental device

実験方法は、インバーター(VF-nC3,TOSHIBA 社)と流量計(KG-3, 草野科学社)にて、各試験液の流量を調整した後に、直流電源装置にて電流を任意の電流密度(定電流条件)の下、電気透析槽に供給する。本実験では、常に電圧をモデリングしており、電圧にて定常状態を判断

した。試験液の回収は、電気透析槽の中心部2相(脱塩・濃縮室)の出口にて、脱塩・濃縮溶液を回収した。サンプリングした脱塩・濃縮溶液の濃度はマルチ水質計MM-43X(東亜ディーケーケー社)、pHに関しては、pH計WM-32EP(東亜ディーケーケー社)にて計測した。また、

電気透析槽中心の脱塩相、陽イオン交換膜、濃縮相、陰イオン交換膜を一对とみなしたときの電圧をスタック電圧と定義し、装置中央の二つの脱塩相に白金メッキ電極板を挿入して、スタック電圧を測定した。さらに、電気透析槽内の一流路では、試験液の入口から出口までの圧力損失を微差圧計(GC50,NAGANO KEIKI 社)にて測定した。

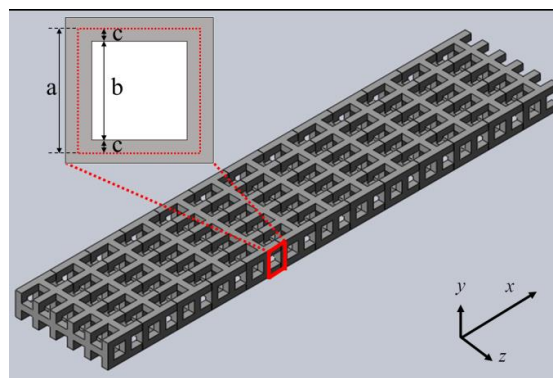
2. 2 多孔質構造スペーサー

本実験で使用する多孔質構造スペーサーは、Solid Works で設計した形状を、3D プリンター (Maker Bot Replicator 2X) で作製した ABS 樹脂製の電気絶縁スペーサーである。Table 1 に作製した多孔質構造スペーサーの詳細仕様を、Fig. 4 に 3 種類の多孔質構造スペーサーの全体図を示す。本研究で作成した多孔質体スペーサーは Fig. 4(b) に示すトラス構造の Spacer②を基準とし、全スペーサーにおける格子寸法は一定(細孔径:2.44[mm])、最小構造厚さ:1.28[mm])とした。つまり、格子の配列を変えることで、構造が限界電流密度に及ぼす効果について検証した。Fig. 4(a) の Spacer①はイオン交換膜方向へ構造がズレた千鳥配置構造であり、Fig.4(c) の Spacer③はイオン交換膜に対して垂直方向へ構造がズレた千鳥配置構造である。なお、Spacer①~③の気孔率はそれぞれ 0.636, 0.627, 0.691 であった。

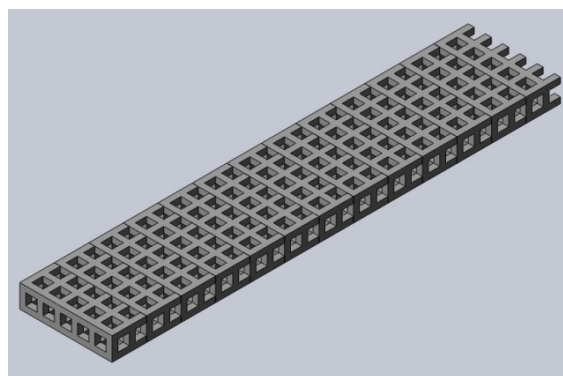
3. 結果と考察

3. 1 多孔質構造スペーサー非挿入時

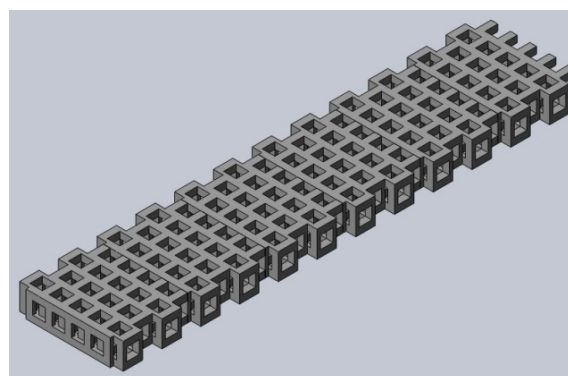
多孔質構造スペーサーの効果を調べるために、まずは多孔質構造スペーサー非挿入時での限界電流密度を調査した。ここでは、脱塩・濃縮槽における試験液の流速を 0.005~0.05[m/s]とし、与える電流値を 1.2[A]から 3.6[A]まで変更させて、限界電流密度を測定した。限界電流密度に達すれば、水解離の影響で pH が急変し、電気抵抗が



(a) Spacer①



(b) Spacer②



(c) Spacer③

Fig.4. Porous spacers

Table 1 Characteristics of porous media spacers

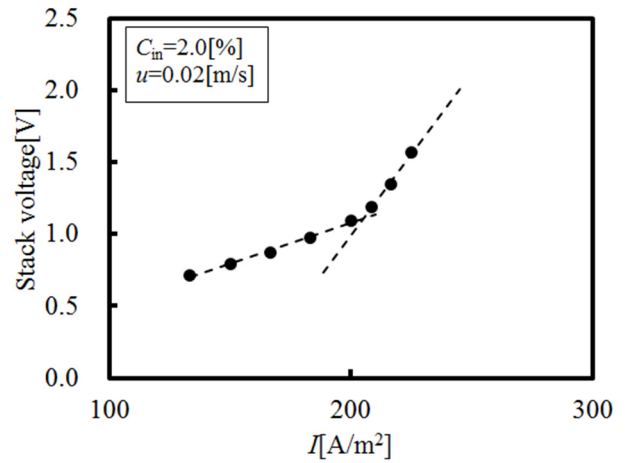
Basic length[mm]	a	3.72	Spacer length[mm]		680
	b	2.44	Porosity[-]	spacer①	0.636
	c	0.64		spacer②	0.627
Spacer width[mm]		20		spacer③	0.627
Spacer height[mm]		5.0			

増大するべきである。Fig. 5 に試験液の流速 0.02[m/s]における、(a)電流密度とスタック電圧の関係、(b) 電流密度と出口試験液 pH の関係をそれぞれ示す。Fig. 5(a) より、ある電流密度を境に電流と電圧の勾配、すなわち電気抵抗が増大していることが分かる。本研究では、電流-電位勾配が変化した点を限界電流密度と定義し、その値は電流-電位勾配が変化する前後の電流-電位勾配の近似線の交点とする。一方、Fig. 5(b) からも、脱塩相、濃縮相の pH が同時に急変する電流密度が存在することが分かる。これは、限界電流密度に達したことにより水解離が生じているためである。この水解離が生じた電流密度は、Fig. 5(a) から求める限界電流密度と一致しており、pH 変化からも限界電流密度を求めることができることが分かる。

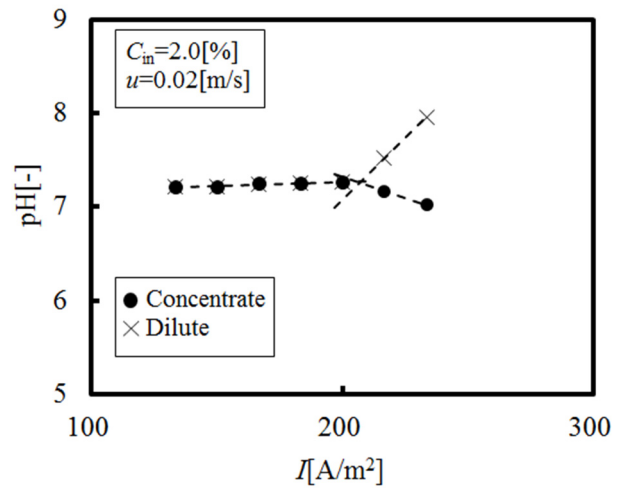
Fig. 6 に多孔質構造スペーサー非挿入時での、流速と限界電流密度の関係を示す。Fig. 6 より、流速が増加すると、限界電流密度が増加することが確認できる。これは流速の増大により、脱塩層の膜近傍に形成される濃度境界層が薄くなり、物質移動が促進された結果、高電流密度においてもイオンが膜近傍へと供給され、水の解離が起きづらくなったためと考えられる。つまり、濃度境界層厚さの薄化は、電気透析の高電流密度化につながることを示しており、多孔質構造スペーサーを使用することにより、限界電流密度の増加に対して、期待が持てることを示している。

3. 2 多孔質構造スペーサー (Porous spacer①) 挿入時

次に、多孔質構造スペーサー挿入時での限界電流密度を計測した。まず、Porous spacer①を使用した際のスタック電圧、および、試験液出口 pH の挙動を精査し、多孔質構造スペーサーの効果について考察する。Fig. 7 に Porous spacer①を挿入したときの、流速 0.02[m/s]における (a)電流密度とスタック電圧の関係、(b) 電流密度と出口試験液 pH の関係をそれぞれ示す。Fig. 7(a) からは、Fig. 5 に示した電流-電位挙動とは異なり、多孔質構造スペーサーを挿入すると、限界電流密度を示す電流-電位勾配が急激に変化する点は確認されなかった。これは、本来イオン交換膜の近傍で生じる濃度境界層が多孔質体の攪拌作用で薄化し、また、流路中心部と膜近傍部を含む流路内のイオンが攪拌されたことで、流路断面でイオン濃度ほぼ均一となったためと考えられる。一方、Fig. 7(b) に示す脱塩相、濃縮相の出口試験液 pH からは、水が解離した



(a) Current density-Stack voltage ($u=0.02$ [m/s])



(b) Current density-pH ($u=0.02$ [m/s])

Fig. 5. Without the porous spacer

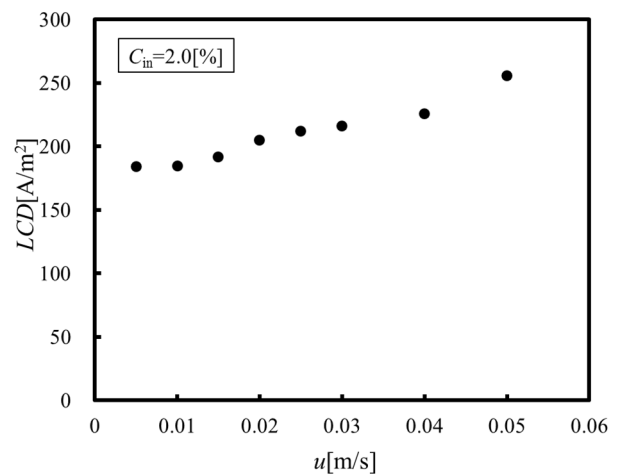
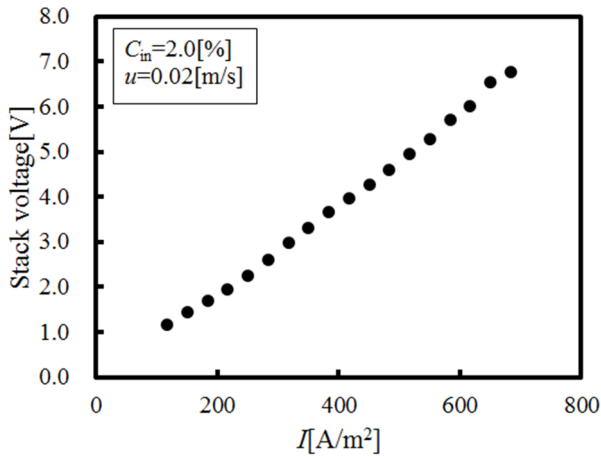
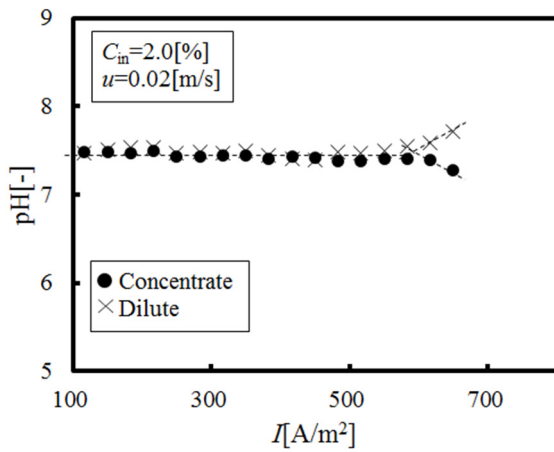


Fig. 6. Velocity - Limit current density (LCD)



(a) Current density - Stack Voltage ($u=0.02$ [m/s])



(b) Current density - pH ($u=0.02$ [m/s])

Fig. 7. Porous media spacer①

電流密度を捉えており、その限界電流密度は 606 [A/m²] であることが分かった。この値は、同速度における多孔質構造スペーサー非挿入時の限界電流密度に比べて 4 倍増加していることが分かる。

Fig. 8 に多孔質構造スペーサー挿入時、非挿入時における流速に対する限界電流密度を示す。多孔質構造スペーサー非挿入時と同様に、流速が増加するにつれて、挿入時の限界電流密度が増加していることが見て取れるが、その増加率は非挿入時に比べて大きいことが分かる。さらに、その増加率は速度に比例しており、速度を増加させることで、さらなる限界電流密度の増加が期待できる。これは、多孔質構造体内の流れの機械的混合により、物質移動係数が速度に比例したためと考えられる。通常、多孔質構造体が存在しない純流体場の流れでは、速度の 0.5 乗

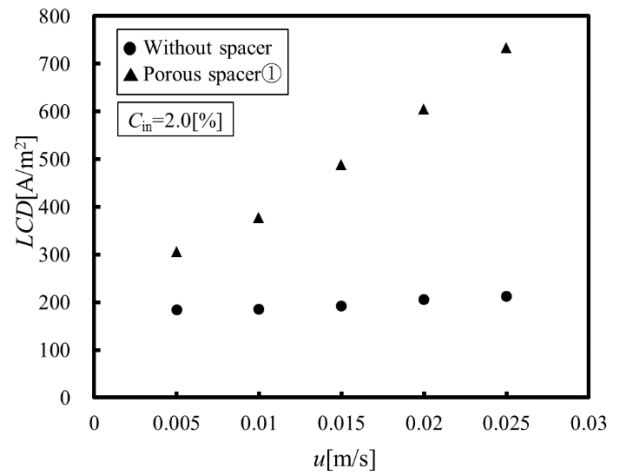


Fig. 8. Effect of Porous media spacer① on LCD

に比例して物質移動係数が変化するため、速度を増加させても物質移動の能力は頭打ちとなるが、多孔質体が存在することで、速度を増加させても物質移動能力が頭打ちになることはなく、物質を移動させることができる。以上より、多孔質構造スペーサーが限界電流密度に及ぼす影響は非常に大きいことが分かる。

3.3 構造体形状による効果

Fig. 9 に全ての多孔質構造スペーサーを挿入した時の速度に対する限界電流密度を示す。**Fig. 9** より、Spacer①が最も限界電流密度が高いことが分かる一方で、Spacer②に関しては多孔質構造スペーサー非挿入時に比べて、限界電流密度の値が低下していることが分かる。したがって、構造体による流れの攪拌強さとその方向が限界電流密度に影響を与えていることが分かる。Spacer①はイオン交換膜へ向かう攪拌を強くする千鳥配置構造であり、Spacer②は流れの攪拌がないトラス構造、さらに、Spacer③はイオン交換膜に対して垂直方向に攪拌を生む千鳥配置構造である。これまでの研究を通して、電気透析では、膜近傍の濃度境界層を薄くすることが重要であり、膜へ向かう攪拌をいかに大きくするかが限界電流密度を増加させる鍵であることが分かった。

Fig. 10 に流速 0.02 [m/s]における、多孔質構造スペーサー挿入時、非挿入時の電流密度とスタック電圧の関係を示す。多孔質体非挿入時に比べて、挿入時の方がスタック電圧は大きく、特に spacer②、③においてはその影響が顕著であることが分かる。これは、イオン交換膜と本スペ

一サーが密着したことにより、膜の有効面積が低下したことが原因と考えられる。つまり、本研究で作成したスペーサーを挿入することで高電流密度化が可能となるが、同時にスタック電圧も増加するため、消費エネルギーが増大してしまうと言える。したがって、エネルギー消費量を削減するためには、イオン交換膜に密着する面積が小さいスペーサーを開発する必要があると考えられる。

最後に、Fig. 11 に多孔質構造スペーサー挿入時、非挿入時における流速に対する圧力損失を示す。Fig. 11 より、全ての多孔質構造スペーサーにおいて、非挿入時と比べて圧力損失が増大していることが分かる。これは、多孔質構造スペーサーが挿入されたことで、表面積が増加し粘性抵抗が増え、さらに攪拌により慣性抵抗が増加したことが原因と考えられる。一般的に、ポンプ動力を考慮すると、圧力損失はなるべく小さくすることが望まれる。そのためには、多孔質体の気孔率をさらに大きくするなどの対策が考えられる。

4. 結言と今後の展望

本研究では、攪拌作用が強い多孔質体スペーサーを開発することで、電気透析法の高電流密度化を図った。その結果、千鳥配置構造をとるスペーサーを流路に挿入することで、限界電流密度を非挿入時に比べて4倍増大させることに成功した。しかし、多孔質体を挿入することで、電気抵抗や圧力損失の増加に伴う消費エネルギーの増大という課題が発生した。そこで、今後はイオン交換膜への密着面積や多孔質体の気孔率等を変化させることで、攪拌作用を増大させつつ電気抵抗や圧力損失の増加量が小さいスペーサーを開発する予定である。

5. 参考文献

- 1) A.R.Da Costa, A.G.Fane, D.E.Wiley, Journal of Membrane Science 87, 79-98, (1994).
- 2) E. Korngold, L. Aronov, O. Kedem, Journal of Membrane Science 138, 165-170, (1998).
- 3) R. Messalem, Y. Mirsky, N. Daltrophe, G. Saveliev, O. Kedem, Journal of Membrane Science 138, 171-180, (1998).
- 4) Vinod K. Shahi, SK. Thampy, R. Rangarajan, Desalination 133, 245-258, (2001).

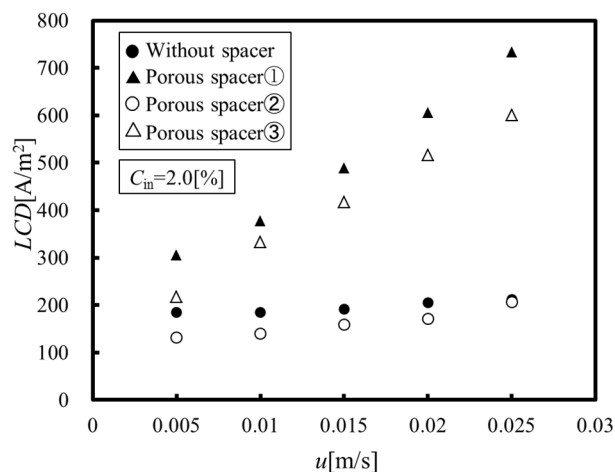


Fig. 9. Effect of porous spacers on LED

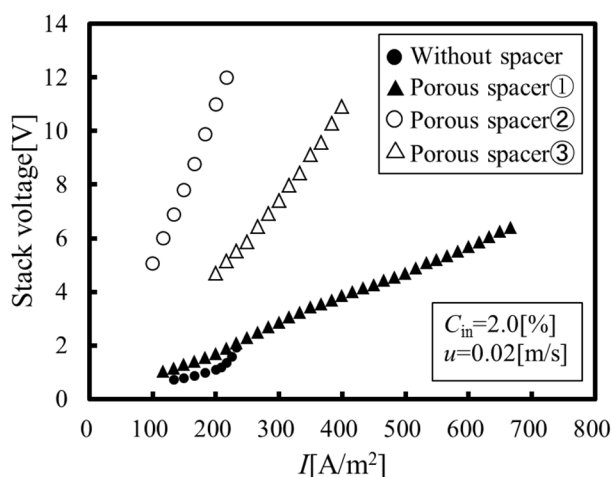


Fig.10. Stack voltage with and without porous spacers

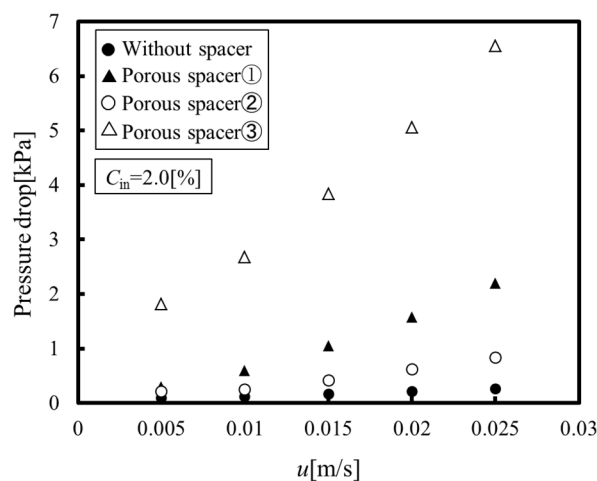


Fig.11. Pressure drop with and without porous spacer

- 5) Friedrich G. Wilhelm, Ineke Pul nt, Nico F. A. van der Vegt, Heiner Strathmann, and Matthias Wessling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 579-586, (2002).
- 6) J. Balster, I. Punt, D.F. Stamatialis, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* 282, 351-361, (2006).
- 7) J. Balster, D.F. Stamatialis, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* 341, 131-138, (2009).
- 8) J. Balster, D.F. Stamatialis, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* 360, 185-189, (2010).
- 9) Mahjoob S, Vafai K, A synthesis of fluid and thermal transport models for metal foam heat exchangers. *Int J Heat Mass Transf* 51:3701–3711,(2008).
- 10) Kim SJ, Hyun JM, A porous medium approach for the thermal analysis of heat transfer devices. In: Ingham DB, Pop I (eds) *Transport phenomena in porous media III*, pp 120–146, (2005).
- 11) Fu X, Viskanta R, Gore JP, Measurement and correlation of volumetric heat transfer coefficients of cellular ceramics. *Exp Therm Fluid Sci* 17:285–293 (1998).

Development of the Mixing Type Spacer to Achieve a High Current Density Operation for an Electrodialysis by Utilizing 3D Printer

Yoshihiko Sano, Akira Nakayama, Fujio Kuwahara

Shizuoka University

Summary

Electro-dialysis (ED) has been widely practiced in desalinations for brackish and seawater, deionization of aqueous solutions and salt productions. Salt ions are transported through ion-exchange membranes from one solution to another solution under the influence of an electrical potential difference. The concentration polarization takes place within a desalting surface of the membrane, so that salt ions dilute in a boundary layer for the desalting phase. When the current density exceeds the limiting current density, an electrical resistance increases drastically due to the depletion of the ions within the boundary layer on the membrane. The increasing of the limiting current density has been required in an electro-dialysis. Therefore, it is quite important to suppress the concentration polarization to increase the limiting current density in an electro-dialysis system.

In this study, in order to increase the limiting current density, we introduced 3 types of porous spacers made by 3D printer instead of the conventional mesh spacers. The mechanical fluid mixing which plays an important role in enhancing heat and mass transfer in the porous structures can be expected to suppress the concentration polarization and achieve a high limiting current density. In this study, a series of experiments have been carried out to examine the performance of porous spacers proposed for increasing the limiting current density. The effect of porous spacers filled in both dilute and concentrate channels on the stack voltage and the limiting current density has been investigated by comparing the cases with and without porous spacers. It has been found that the limiting current density with porous spacers is 1.8 to 4.0 times higher than that without porous spacer, as a result of mechanical dispersion caused by fluid mixing in porous structures. In this study, it has been proven that the insertion of porous spacers is quite useful in terms of suppressing the concentration polarization and increasing limiting current density.