電気透析槽電気抵抗に及ぼすスペーサの影響

松崎 晴美・黒田 修
高橋 燦吉

(株)日立製作所 日立研究所*

スペーサが透析槽の電気抵抗に及ぼす影響について、網状スペーサと中心に円形の開口部を有する円盤形スペーサを供試して検討した。

この結果、スペーサ充填による比抵抗の増加率(実測値) τ とスペーサ充填時の幾何学的形状から得られる比抵抗の増加率(理論値) $\beta(\alpha-1)$ の関係を実験的に検討することにより、電流の通過する断面積の変化によって生じるDead Spaceの影響を明らかにできた。Dead Spaceの影響がなく、 $\tau=\beta(\alpha-1)$ が適用できる範囲は、スペーサが電極に接触しない充填パターンAで $\beta(\alpha-1)<0.12$ 、接触するパターンBで $\beta(\alpha-1)<0.6$ で、これはスペーサの種類には依存しない。上記 $\beta(\alpha-1)$ の範囲外($\beta\neq 1$)では、Dead Spaceの影響により、 $\tau>\beta(\alpha-1)$ となるが、 τ は $\beta(\alpha-1)$ の関数として表せる。

したがって、透析槽電気抵抗に及ぼすスペーサの影響は、スペーサの幾何学的形状から容易に評価できる。

緒 言

電気透析槽では、膜間あるいは電極と膜の間にスペーサを充填する。スペーサの機能は、(a)膜間隔の保持と流れの均一化、(b)電極板の支持および(c)スタックの締付であるが、電流流路遮閉率が小であることが、透析性能の面より要求される^{1,2)}。一般に、(a)には網状のスペーサ、(b)および(c)には材料強度の点から、多孔板が用いられている³⁾。

透析槽の電気抵抗に影響を及ぼす因子は、一對の電極⁴⁾、電極間に存在する液(脱塩水、濃縮水および極液)および陰、陽イオン交換膜である。通電面積が一定の場合、電気抵抗はこれらの因子の直列回路である。液の電気抵抗はバルク層と拡散層の電気抵抗の直列回路である⁵⁾。直列回路因子個々の電気抵抗に関する研究は多い^{4,6,7)}。しかし、膜間あるいは電極と膜の間に充填するスペーサの形状および充填の仕方によって通電面積が複雑に変化する場合の電気抵抗に及ぼすスペーサ因子の影響を明らかにした報告はない。

そこで、電極間にスペーサを充填し、電極間の電流-電圧特性を測定することにより、スペーサの形状(mesh、開口率 $1/\alpha$ 、厚み l_4)および充填の仕方(スペーサ数 y 、充填間隔長さ l_5)が電極間の電気抵抗に及ぼす影響を調べ、透析槽電気抵抗に及ぼすスペーサの影響を検討した。

1. 実験装置と方法

Fig. 1 は装置概要を示す。両電極室 A, B 間に、直

*〒317 日立市幸町 3-1-1

径 40φ の通電孔を有する円盤 C をはさんで、装置を構成する。極室部 A, B には、C の通電孔と同一径の円形網状白金電極 (0.075'×80 mesh) を通電孔と同軸線上に取り付けた。極室下部には給液孔、上部にはガス抜き孔を設け、A, B および C 内にガスがたまるのを防止した。装置はすべて透明塩ビ製で、内部を観察できる。供試スペーサは、C の通電孔内にセットされる。供試液は NaCl 溶液 (比電導度 $\lambda_w=0.8\sim 80$ mS/cm) である。電極間距離 l_1 は、ゴム製円盤 C を複数個重ね合わせて任意に調整した。

電極面近傍に生ずる分極現象を軽減するため、交流 (50Hz) を通電した。電極間の電気抵抗は電極間の電流-電圧曲線を測定し、その勾配より求めた。

スペーサ充填による電気抵抗の変化は、スペーサ充填時の試験空間を固液混合体と考え、その比電導度 λ_1 と液のみを満たした場合の比電導度 λ_w と比較した。供試スペーサは、(a) として網状スペーサ、(b) および (c) として中心に円形の開口部を有する円盤である。

スペーサを充填したことによる比抵抗の増加率 τ は実験的に次式より得られる。

$$\tau = \frac{\lambda_w - \lambda_1}{\lambda_1} = \frac{\rho_1 - \rho_w}{\rho_w} \quad (1)$$

また、通電面積の拡大および縮小にともなう生じるDead Spaceを無視した場合の比抵抗の増加率は、スペーサの幾何学的形状から次式で算出できる (Appendix 参照)。

$$\frac{\lambda_w - (\lambda_1)_{rh}}{(\lambda_1)_{rh}} = \beta(\alpha - 1) \quad (2)$$

Fig. 1 Apparatus for measurement of electric resistance

Fig. 2 Relation between τ and $\beta(\alpha-1)$ in disk type spacer (pattern A)

ここで $(\lambda_1)_{rh}$ は通電面積に及ぼす Dead Space の影響を無視した場合の値で実測値 λ_1 と区別した。 $\beta(=y \cdot l_1/l_2)$ は幾何学的形状係数で、充填の仕方に関係する。 α は電流流路拡大比で、スペーサの形状に関係する。スペーサの投影面積を a_p 、電極の面積を a とすれば $\alpha = a/(a-a_p)$ である。

実際には、電流の通過する断面積の縮小と拡大によって、電流の流れない Dead Space が生じ、 τ は $\beta(\alpha-1)$ より大きくなることが予想される。そこで、 τ と $\beta(\alpha-1)$ の関係を実験的に求め、透析槽電気抵抗に及ぼすスペーサの影響を検討した。

2. 実験結果と考察

2.1 円盤形スペーサ

充填の仕方は、Figs. 2, 3 の図中にそれぞれ示すよう

Fig. 3 Relation between τ and $\beta(\alpha-1)$ in disk type spacer (pattern B)

にスペーサが電極に接触しない場合 (パターン A) と接触する場合 (パターン B) で代表される。パターン A は電極室、パターン B はスタッフ締付部および透析室に相当すると考えられる。

1) パターン A における Dead Space の影響

Fig. 2 はパターン A ($y=1$) における τ と $\beta(\alpha-1)$ の関係を示す。図中、実線で示す特性線群は同図に示す各 $1/\alpha$ の値に対して、それぞれ β を変化させた場合である。一点鎖線は Dead Space の影響がないとしたときの理論値で $\tau = \beta(\alpha-1)$ であり、一点鎖線からのずれは Dead Space の影響による。破線は細い実線で示す特性線群の屈折点を示す。これらの特性は、それぞれ異なる傾きを持つ特性線として、次の四つの実験式で表される。

$$\tau = \beta(\alpha-1) \quad \beta(\alpha-1) > 0.12 \quad (3)$$

$$\tau = 0.86\alpha^{0.2}\{\beta(\alpha-1)\}^{0.86} \quad 0.34\alpha^{1.43} > \beta(\alpha-1) \geq 0.173\alpha^{1.26} \quad (4)$$

$$\tau = 0.5\alpha^{0.59}\{\beta(\alpha-1)\}^{0.55} \quad 0.173\alpha^{1.26} > \beta(\alpha-1) > 0.169\alpha^{0.79} \quad (5)$$

$$\tau = 1.9\{\beta(\alpha-1)\}^{1.3} \quad 0.169\alpha^{0.79} \geq \beta(\alpha-1) \geq 0.12 \quad (6)$$

図中、一点鎖線は Eq. (3)、太い実線は Eq. (6) に相当する。一点鎖線、破線および太い実線で囲まれる領域 ($0.34\alpha^{1.43} > \beta(\alpha-1) \geq 0.173\alpha^{1.26}$) では Eq. (4) が、太い実線と破線で囲まれる領域 ($0.173\alpha^{1.26} > \beta(\alpha-1) > 0.169\alpha^{0.79}$) では Eq. (5) がそれぞれ適用される。Eq. (3) ~ Eq. (6) における $\beta(\alpha-1)$ の適用境界条件はそれぞれの実験式の交点より求めた。Eq. (4) と Eq. (5) の境界を示す破線はその境界条件 $\beta(\alpha-1) = 0.173\alpha^{1.26}$ を Eq. (4) に代入し、各 α の値に対して、 $\beta(\alpha-1)$ と τ の値を求め、これらの関係をプロットしたものである。なお、Eq. (3) ~ Eq. (6) における α と β の適用範囲は、

Equation	Eq. (3)	Eq. (6)	Eq. (5)	Eq. (4)
Range of $\beta(\alpha-1)$	<0.12	$\leq \beta(\alpha-1) \leq 0.169\alpha^{0.79}$	$< \beta(\alpha-1) < 0.173\alpha^{1.26}$	$\leq \beta(\alpha-1) < 0.34\alpha^{1.43}$
Model of Dead Space				
$\beta(\alpha-1)$	Up	Min	Down	Down
Resistance of dead space	Const. (Max)	Max	Up	Up
effect of dead space	Non	Down	Max	Up

Fig. 4 Dead Space model in disk type spacer

Fig. 7 Relation between τ and $\beta(\alpha-1)$ in net spacer (pattern B)

実測値と実験式からの値との比較から、 $1 \leq \alpha \leq 11$, $0 \leq \beta < 1$ である。

これらの特性は Dead Space を無視した試験部全体の電気抵抗と Dead Space が受け持つ電気抵抗の大小関係から説明できる。Fig. 4 に Dead Space の形状を一律 45° の傾きをもつものと仮定して、試験部における Dead Space の占める割合を各実験式に対応させた仮説を示した。 $\beta(\alpha-1) = 0.173\alpha^{1.26}$ では、Dead Space の体積は最大となる。また、 $\beta(\alpha-1) = 0.169\alpha^{0.79}$ では、Dead Space の影響が最も大きくなる。

2) パターン B における Dead Space の影響

Fig. 3 はパターン B における τ と $\beta(\alpha-1)$ の関係を示す。 $y=1 \sim 4$ である。図中、一点鎖線は Dead Space の影響がないときの理論値で $\tau = \beta(\alpha-1)$ である。実験点 $\blacklozenge$ は $\beta=1(y=1)$ で α の値を変化させた場合で、一点鎖線上にあり、理論値によく一致する。その他の実験点は図中に示す各 $1/\alpha$ の値に対して、 $\beta(<1)$ を変化させた場合である。

$\beta(\alpha-1) < 0.6$ では、実測値は理論値に一致し、Dead Space の影響はない。 $\beta(\alpha-1) \geq 0.6$ では、 $\tau > \beta(\alpha-1)$ となり、Dead Space の影響がある。

$\beta(\alpha-1) \geq 0.6$ で、 α は一定として、 β を $\beta=1$ から減少させると、 τ は理論値と一致せず、下記の β 範囲で τ は α のみの関数で表される。

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \alpha - 1 & \beta(\alpha-1) \geq 2 \text{ かつ } 0.7 \leq \beta < 1 \\ 2 > \beta(\alpha-1) \geq 0.6 & \text{ かつ } 0.89(\alpha-1)^{-0.28} \leq \beta < 1 \end{aligned} \right\} (7)$$

Net sample	$\frac{1}{\alpha}$	thickness (mm)
A-1	0.603	l_4
A-2	0.685	max $l_4 = 2.3$ min 1.45
A-3	0.75	

Fig. 5 Shapes of net spacer with lines perpendicularly crossing each other

Net sample	$\frac{1}{\alpha}$	thickness (mm)
B-1	0.576	max $l_4 = 2.2$ min 1.6
B-2	0.592	max $l_4 = 2.05$ min 1.3
B-3	0.569	max $l_4 = 1.7$ min 0.8

Fig. 6 Shapes of net spacer with lines obliquely crossing each other

Eq. (7) の適用条件は図中、太い実線と一点鎖線で囲まれる領域を示す。これらの現象は、 l_3 が小さいため、流路拡大部への電流線の拡がりはなく、拡大部はすべて Dead Space となる結果生じると考えられる。したがって、 $\beta=0.7$ あるいは $\beta=0.89(\alpha-1)^{-0.28}$ は、電流線が拡大部へ拡がるか否かの限界を示す値で、Eq.(7) と後述する Eq. (8) あるいは Eq. (9) の交点として求めた。

β が Eq. (7) で示す範囲より小さくなると、 τ は α によらず、図中太い実線で示した 1 本の特性線で表される。この特性は、次の三つの実験式で表される。

$$\tau = 1.43\beta(\alpha-1) \quad \beta(\alpha-1) \geq 2 \text{ かつ } \beta < 0.7 \quad (8)$$

$$\tau = 1.16[\beta(\alpha-1)]^{1.8} \quad 0.6 \leq \beta(\alpha-1) < 2 \text{ かつ } \beta < 0.89(\alpha-1)^{-0.28} \quad (9)$$

$$\tau = \beta(\alpha-1) \quad \beta(\alpha-1) < 0.6 \quad (10)$$

これらの特性は y, l_4 に依存しない。

以上の結果から、スペーサの幾何学的形状が分れば、比抵抗の増加率を得ることができる。

2.2 網状スペーサ (パターン B)

供試スペーサの形状、開口率 $1/\alpha$ 、厚みを Figs. 5, 6 に示す。各スペーサは、同じ太さの素線を同一平面上に等間隔に配したものを、互いに所定の角度で交叉するように重ねて接着されている。素線が直交するのが直交形、他は斜交形である。Fig. 5 は直交形で、開口率の異なる三種のスペーサ、Fig. 6 は斜交形で、開口率がほぼ等しく、mesh、厚みの異なる 3 種のスペーサを示す。

これらの α は、Figs. 5, 6 に示すように個々のスペーサ形状を紙に投写し、開口部を切り抜いて、その重量をはかり、40φ の同質紙の重量と比較して求めた。 β は、個々のスペーサの厚みの最大値を l_4 として求めた。

Fig. 7 は網状スペーサの τ と $\beta(\alpha-1)$ の関係を示す。実験点○は直交形で、 α のみを変化した場合、他は斜交形で α および β を変化した場合である。 $y=9$ で、その間隔 l_8 は、実験点●を除いて l_1 間にはほぼ均一に、実験点●は不均一で図示したように充填した。積み重ね方は、9 枚のスペーサの開口率が個々の開口率に一致するようにした。

図中、一点鎖線は理論値である。供試網状スペーサの場合の $\beta(\alpha-1)$ はいずれも 0.6 以下で、 τ は α および β の変化によらず理論値によく一致する。したがって、Dead Space の影響はなく、これは円盤形スペーサに対する特性線の延長線上にあるため、Eq. (10) がそのまま適用できる。またこの特性は、スペーサの充填間隔 l_8 の均一性には依存しない。

結 言

電気透析槽の電極室あるいは透析室等に設置するスペーサが透析槽の電気抵抗に対し、どのような影響を及ぼすかについて、中心に円形の開口部を有する円盤形スペーサと網状スペーサのそれぞれを供試して検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) スペーサ充填による比抵抗の増加率 τ と充填スペーサの幾何学的形状因子 $\beta(\alpha-1)$ の関係を実験的に求めることにより、Dead Space の影響を明らかにできた。

(2) Dead Space の影響がなく、 $\tau=\beta(\alpha-1)$ が適用できる範囲は、スペーサが電極に接触しない充填パターン A で $\beta(\alpha-1)<0.12$ 、接触するパターン B で $\beta(\alpha-1)<0.6$ で、これはスペーサの種類には依存しない。

(3) 上記 $\beta(\alpha-1)$ の範囲外 ($\beta \geq 1$) では、Dead Space の影響により、 $\tau>\beta(\alpha-1)$ となるが、 τ は $\beta(\alpha-1)$ の関数として表わせる。

(4) このことは、透析槽電気抵抗に及ぼすスペーサの影響は、スペーサの幾何学的形状から容易に評価できることを示す。

Appendix

中心に円形(直径 d_4)の開口部を有する厚み l_4 の円盤

y 個を、電極(直径 d_1)間に充填する場合、通電面積の拡大と縮小によって生ずる Dead Space の影響を無視すれば、電極間の比電導度 $(\lambda_1)_{Th}$ は次式で表される。

$$\frac{l_1}{(\lambda_1)_{Th}} = \frac{y \cdot l_4}{\lambda_w \left(\frac{d_1}{d_4}\right)^2} + \frac{l_1 - y \cdot l_4}{\lambda_w} \quad (A-1)$$

ここで、 $\beta=y \cdot l_4/l_1$ 、 $\alpha=(d_1/d_4)^2$ として、Eq. (A-1) に代入して変形すれば、Eq. (2) を得る。また、 $l_1=y \cdot l_4$ の場合は $(\lambda_1)_{Th}=\lambda_w/\alpha$ となる。

Nomenclature

a	= cross area of test section ($=\pi d_1^2/4$)	[cm ²]
a_p	= projectional area of a spacer ($=\pi(d_1^2-d_4^2)/4$ in disk type spacer)	[cm ²]
d_1	= hole diameter of test section	[cm]
d_4	= hole diameter of a disk type spacer	[cm]
l	= length or distance	[cm]
y	= number of spacers	[-]
α	= $a/(a-a_p)$ ($=d_1^2/d_4^2$ in disk type spacer)	[-]
β	= geometrical shape factor in placing spacers ($=y \cdot l_4/l_1$)	[-]
τ	= defined as Eq. (1)	[-]
λ	= specific electric conductivity	[Ω /cm]
ρ	= specific electric resistance	[$\Omega \cdot$ cm]

<Subscripts>

1	= between electrodes
3	= between spacers
4	= spacer or section with spacer
w	= liquid
Th	= theoretical

Literature cited

- 1) Azechi, S., Y. Fujimoto, T. Yuyama and Y. Itami: *Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan*, 26, No. 5 (1973)
- 2) Ichiki, T., T. Asawa and H. Hani: 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea, 3, p. 89 (1976)
- 3) Negoro, M. and H. Miyamoto: *Mitsubishi Giho*, 14, No. 3 (1977-5)
- 4) Seiyama, T. and T. Yamabe: *Ionkokuanjushi, Nikkan Kogyo Shinbun*, p. 86 (1963-2)
- 5) Tanaka, Y. and S. Itoi: *PPM*, 41 (1976-3)
- 6) Moore, W. J.: *Moore Shin Butsuri Kagaku (Jo)*, Tokyo Kagaku Dozin, p. 416 (1964)
- 7) Yamane, R. and Y. Onoue: *Kagaku Kogaku*, 34, No. 4 (1970)

(1980年8月29日受理)

Effect of Spacers on Electric Resistance in an Electrodialyzer

Harumi Matsuzaki, Osamu Kuroda, and Sankichi Takahashi
Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

The effect of spacers on electric resistance in an electrodialyzer was studied for two different cases, using disk-type spacers with open space in the center and net spacers respectively.

The effect of dead space caused by the change of cross section area on electric resistance is clarified in the relation between the experimental values, τ , and the theoretical values, $\beta(\alpha-1)$. In this paper, β is geometrical shape factor in placing spacers and α is effective area ratio of electrode to spacer.

For pattern A when $\beta(\alpha-1)$ is less than 0.12 and also for pattern B when $\beta(\alpha-1)$ is less than 0.6, the relations between τ and $\beta(\alpha-1)$ are identical, i.e. $\tau=\beta(\alpha-1)$. For other cases, τ is greater than $\beta(\alpha-1)$ and is a function of $\beta(\alpha-1)$.