Advance Publication by J-STAGE

日本機械学会論文集

Transactions of the JSME (in Japanese)

DOI:10.1299/transjsme.20-00183

Received date : 21 May, 2020

Accepted date : 5 November, 2020

J-STAGE Advance Publication date : 13 November, 2020

電解水生成装置陽極槽のイオン輸送 2 次元数値解析

兒玉 学^{*1}, 戸瀬 義久^{*2}, 奥村 一彦^{*2}, 平井 秀一郎^{*3}

Two-dimensional ion transportation numerical simulation of anode cell of electrolyzed water generator

Manabu KODAMA^{*1}, Yoshihisa TOSE^{*2}, Kazuhiko OKUMURA^{*2} and Shuichiro HIRAI^{*3}

^{*1} ^{*3}School of Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Oookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

^{*2}Enagic International Co., Ltd.
1-40-1 Hoshidakita, Katano-shi, Osaka 576-0017, Japan

Abstract

Electrolyzed water generator can produce acidic and alkaline water from tap water and electric power, and is expected to have applications in the food and medical fields for sterilization, cleaning and disinfection. However, there are still many unknowns about the internal phenomena of the electrolytic water production system, especially the two-dimensional phenomena that have a strong influence on the miniaturization, power saving, and longevity of the electrolyzed water generator. In this study, multi physics modeling of electrolyzed water generator and two-dimensional numerical simulations are conducted to elucidate the fluid, electrochemical, and electrical phenomena in an electrolyzed water generator. The numerical model is built with governing equations from fluid dynamics, electrochemistry, and electrodynamics. The results show that the neutralization reaction with hydrogen carbonate (HCO_3^-) is an important reaction in electrolyzed water generator, and this reaction divides the anode cell into two regions (low pH region and high pH region), and the electrical conductivity is low in the low pH region. This region with low pH and electrical conductivity extends to the mainstream direction. The current density on the upstream of anode is higher than that of the downstream of anode. This occurs since the region with low electrical conductivity becomes increasingly thicker moving downstream.

Keywords : Electrolyzed water generator, Electrochemistry, Coupling numerical simulation

1. 緒 言

電解水生成装置は水道水と電力により酸性水溶液ならびに塩基性水溶液を生成する装置である(田中, 2017). 電解水生成装置の模式図を図 1 に示す. 電極対, セパレーター(多孔質膜)ならびに流路より構成されており, 図中下部より水道水は連続的に流入し, セパレーターで仕切られたアノード(陽極)側流路とカソード側(陰極)流路に分岐する. セパレーターにより両流路内の水溶液は対流による直接的な混合は起こらないが, 泳動と拡散によるイオン輸送は膜を通して可能である. アノードとカソード間には 10~40 V 程度の電圧が印加されており, これにより前述のイオン輸送と電極表面での電気化学反応により, アノード側流路の水道水は酸性を示し, カソード側の水道水は塩基性を示す.

電解水生成装置は既に食品ならびに医療分野にて導入されている. アノード側で生成される酸性水溶液には殺菌作用があることから, 手術器具を代表とする医療機器の洗浄や(北浦他, 1998, 余明他, 1996, 堀田, 2000, 田仲他, 2004), 学校給食・食堂・食品工場における食器・料理器具・野菜の洗浄に利用されている(柏木他, 2000, 阿知波, 2006). 酸による洗浄は水道水に薬剤を溶解させることでも可能だが, 電解水生成装置を使用するとこと

No.20-00183 [DOI: 10.1299/transjsme.20-00183]

^{*1} 正員, 東京工業大学 工学院 機械系 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

^{*2} (株) エナジックインターナショナル (〒576-0017 大阪府交野市星田北 1-40-1)

^{*3} 正員, フェロー, 東京工業大学 工学院 機械系

E-mail of corresponding author: tanaka.m.ay@m.titech.ac.jp

で薬剤の添加が不要であり，電解促進のために添加したとしてもそれは食塩であることから，医療ならびに食品分野で求められる高い安全性を容易に実現できる．一方，カソード側で生成される塩基性水溶液は酸性水溶液と同様の殺菌に使用(高橋他，1999，古関，伊藤，2000)される他，医療用飲用水としても利用されており，胃腸症状の改善(堀田，才原，2017)や口腔内細菌の抑制(永松他，2017)に使用されている．酸性水と同様，薬剤が不要で水道水由来のイオンのみを用いることから，飲用水として求められる高い安全性が実現できる．

以上のように電解水生成装置を用いることで水道水に対して簡便かつ安全に酸性ならびに塩基性を持たせることができ，食品や医療分野等で導入が進んでいる．本来電解水生成装置で消費するのは水道水と電力のみであるが，電極メッキには寿命が存在し，それが製品寿命に大きく影響する．また，電解水生成装置は家庭用の一般的な装置で2 L ペットボトル数本分程度の大きさがあり，設置に当たって求められる空間が大きい．そこで電解水生成装置の長寿命動作と小型化を目指した取り組みがメーカー各社にて行われているが，それを実現する上では装置内現象を踏まえた設計改良が必要となる．しかしながら，内部現象は前述の基本反応が明らかであるのみで，その空間的不均一や詳細な pH の増減過程は明らかになっていない．これは，電解槽内は水道水の流れ(流体力学)がありながら，電極で電気化学反応(電気化学)が発生しており，さらに電極間で電界によるイオン輸送(電磁気学)が行われる，流体力学-電気化学-電磁気が連成した複雑系であり，実験においては計測できるパラメータに制約があること，数値解析には専用のモデル構築が必要ながことが理由である．そのため，内部現象の検討はほとんど行われておらず，電解水生成装置の研究は前述の電解水の機能面の検討のみがこれまで行われているに限られる．

そこで本研究では，電解水生成装置の長寿命化ならびに小型化の実現に向け，現状の電解水生成装置内部における現象の解明を目的とする．流体力学-電気化学-電磁気学を同時に直接取り扱うモデル構築とそれを用いた 2 次元数値解析を実施し，構築したモデルの妥当性検証と共に，電解水生成装置内の電解水中現象ならびに電極現象(特に電極寿命を決定しうる電極表面電流密度分布)について検討する．

Fig. 1 Cinematic image of electrolyzed water generator. The tap water flow into the anode cell and cathode cell from the bottom. The anode cell and cathode cell are separated by membrane and the ions can pass through the membrane. The anode and the cathode are connected to a DC power system, and oxidization reaction and reduction reaction are induced on each electrode. The ions are transported by the flow, electrophoresis, and diffusion in the water. Acid water and alkaline water are ejected from the outlets at the top of the system.

2. 解析手法

2・1 支配方程式

流体，電気化学，電磁気の連成解析を行うに当たり，以下の支配方程式を用いた．

連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

運動量保存式

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2)$$

Nernst-Plank 式

$$\mathbf{J}_k = -D_k \nabla C_k - \frac{z_k F}{RT} D_k C_k \nabla \phi_e + \mathbf{u} C_k \quad (3)$$

$$\mathbf{i} = \sum_k \mathbf{J}_k \quad (4)$$

濃度輸送方程式

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_k) \quad (5)$$

Maxwell 方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (7)$$

Butler-Volmer 式

$$i_{electrode} = i_0 \left[\frac{C_s^a}{C_0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \frac{C_s^c}{C_0} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

ここで $\mathbf{u}$: 流速ベクトル, p : 静圧, ν : 動粘性係数, ρ : 密度, $\mathbf{i}$: 電流密度ベクトル, η : 過電圧, $\mathbf{J}_k$: 化学種 k の流束, D_k : 化学種 k の拡散係数, ϕ_e : 電位, C_k : 化学種 k の濃度, z_k : 電荷, F : ファラデー定数, R : 一般気体定数, T : 温度, $\mathbf{E}$: 電界ベクトル, $i_{electrode}$: 電極表面電流密度, α_a, α_c : アノード電荷移動係数ならびにカソード電荷移動係数, η : 活性化過電圧, i_0 : 交換電流密度, C_0 : 基準濃度, C_s^a, C_s^c : アノードならびにカソード表面濃度である.

2・2 解析手法

非圧縮性流体近似を施した質量保存則(式(1))と運動量保存則(式(2))を基礎方程式として MAC 法により流れ場を算出した. 濃度場は水道水中に主として含まれる以下の化学種について Nernst-Plank 式 (式(3))(Newman and Thomas-Alyea, 2004)ならびに濃度輸送方程式 (式(5)) から求めた.

カチオン: H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+

アニオン: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-

中性分子: H_2CO_3

これらのイオン間の反応として, 以下の水ならびに炭酸の電離の平衡反応が起こることが知られている.

両平衡反応については平衡にいたる時間が $1\mu\text{s}$ 以下と十分に短いことから, 局所平衡状態を仮定して解析を行った(石崎, 1972). 式(3)中の移流項は 3 次精度風上差分法により, 拡散項ならびに泳動項は 2 次精度中心差分法により離散化し, オイラー陽解法により時間積分を行った. 電位場は Maxwell 方程式(式(6), 式(7))と, Nernst-Plank 式(式(3))から電位の楕円型方程式を構築し, 有限体積法により離散化, 得られる連立一次方程式を SOR 法により

解くことで求めた(兒玉他, 2020). 電極表面の電解液の電位は式(8)に示す Butler-Volmer 式より算出した. ここで電極表面における電気化学反応は下記の 2 種類が起こるものとした.

ここでそれぞれの反応量は平衡電位・活性化過電圧・濃度過電圧の和が等しく, 合計の電流量が電極上ならびに水溶液中の Maxwell 方程式を満足するように電極表面上の各々の格子点に対して陰的に決定した. これにより電極表面上の反応の不均一と反応の偏りの解析を可能とした. また, 解析に当たっては文献(Newman and Thomas-Alyea, 2004)を参考に, 表 1 に示す拡散係数を用いた. なお, 電極では式(11)ならびに式(12)に従いガスが発生するが, 電解水生成装置ではアルカリ水電解等と比較して電流密度が 1~2 桁低いことからその影響は少ないとして, 単層流解析とし, 発生したガスは溶液中にすぐに溶解するものとした. また, 過電圧に伴う発熱については, 流入する水道水による冷却効果が大きく, 電解水生成装置実機でも顕著な昇温が確認されていないことから, その影響は限定的であるとして本解析では無視した.

Table 1 List of diffusion coefficients.

	Diffusion coefficient [m^2/s]
H^+	9.312×10^{-9}
Ca^{2+}	0.792×10^{-9}
Mg^{2+}	0.706×10^{-9}
Na^+	1.344×10^{-9}
OH^-	5.260×10^{-9}
Cl^-	2.032×10^{-9}
SO_4^{2-}	1.065×10^{-9}
HCO_3^-	1.105×10^{-9}
H_2CO_3	1.800×10^{-9}

2・3 解析領域・解析条件

電解水生成装置では長時間運転時に特に電極損耗がアノードにおいて発生することが経験的に知られている. そこで本研究では電解水生成装置のアノード側半分の解析を行った. 図 2 に解析領域, 解析格子, ならびに電極配置を示す. 解析対象が Y 方向に長く, X 方向に短いことから, 本論文では図 2 を含めて X-Y 2 次元分布は X 方向に 80 倍に拡大した図を示す. アノード-セパレーター間は 2 mm, 流路長さは 146 mm とした. Y = 0 mm に入口を設け, 入口境界条件として Y 正方向に一樣かつ一定の流入が行われるものとした. 表 2 に解析条件を示す. アノード-セパレーター間電圧は 14 V, 流入流速は 40 mm/s とした, 後述の実験と同一条件とし, また電解水生成装置の一般的な運転条件とした. 電解水生成装置内の流れは流速が低く, 電極-セパレーター間距離が近いことからレイノルズ数が 100 未満と十分に低い. そのために, 入口から 5mm 程度で速度境界層が十分に発達するため, 境界層は電極の設置された場所では既に十分に発達しており, 入口流速分布は解析結果にほとんど影響を与えないので, 入口部における X 方向の流入流束分布は一樣としている. 電極表面材料は後述の実験と同様の白金とし, 式(11)(12)における交換電流密度は白金の値を用いた. 流入する水道水の組成は日本の代表的な水道水の組成である(上脇他, 1992). この組成における輸率を表 2 に併記する. 後述の通り, 本解析では電極表面より形成される濃度境界層はセパレーターに達しない. また, 電解水生成装置ではセパレーターに多孔質膜を使用するため, イオン交換膜のような選択的なイオン輸送は発生しないことから, 濃度輸送方程式におけるセパレーター表面の濃度境界条件は流入水と同一値で固定した. 解析における流体諸量の境界条件として, 出口では自由流出を仮定し, 絶縁壁ならびにセパレーターは滑り無し壁とした. 電磁気現象における境界条件には入口, 出口, 絶縁壁に絶縁境界条件を, アノード内部ならびにセパレーター内部に等電位条件を設定し, それぞれに負荷電圧に対応した電位を与えた. 解析格子は不等間隔構造格子を用いた. 特に本解析では電極表面現象ならびに電極近傍の

輸送現象が重要になることから、アノードならびにセパレーター表面は十分な解像度となるように格子間隔は $1.5\mu\text{m}$ とし、流路中央では解析コスト低減のために $10\mu\text{m}$ とした。流れ方向には濃度境界層の発達を十分に解像できる $1.4\mu\text{m}$ とした。解析格子点数は X 方向に 300 点、Y 方向に 100 点である。時間刻みは電気化学反応ならびに化学反応が解析可能な $1\mu\text{s}$ とした。解析は物理時間で 20 秒間実施し、十分に収束した定常状態における解析結果を得た。

Fig. 2 Numerical region and numerical grid used in this numerical simulation. Inlet is the bottom of the numerical region and the outlet is the top of the region. Left side wall is an anode and is from $Y = 8\text{ mm}$ to $Y = 143\text{ mm}$, and there is an insulating wall from $Y = 0\text{ mm}$ to $Y = 8\text{ mm}$ and from 143 mm to 150 mm . Right side wall is a membrane. 300×100 meshes are set between inlet to the outlet, and the meshes are equally spaced in Y direction and is non-equally spaced in X direction. Fine meshes are set around the anode and the membrane.

Table 2 Numerical conditions.

Solvent		H ₂ O	
Voltage difference between the anode and the separator		14	
Temperature [K]		300	
Anode material		Pt	
Inlet flow velocity [mm/s]		40	
Inlet concentration [mol/L] and Transport number [-]	H ⁺	1.0×10^{-7}	0.000
	Ca ²⁺	0.4×10^{-3}	0.155
	Mg ²⁺	0.2×10^{-3}	0.069
	Na ⁺	0.6×10^{-3}	0.198
	OH ⁻	1.0×10^{-7}	0.000
	Cl ⁻	0.4×10^{-3}	0.199
	SO ₄ ²⁻	0.1×10^{-3}	0.052
	HCO ₃ ⁻	1.2×10^{-3}	0.325
	H ₂ CO ₃	2.7×10^{-4}	0.000

2・4 実験装置ならびに実験条件

解析結果の妥当性検証のための実験を実施した。電解槽の形状は図 2 に示す解析領域と同一形状であり、電極にはチタンを基材とする白金触媒が塗布された平滑性の高い電極を用いた。3 極式セルにより交換電流密度を計

測したところ、式(11)ならびに式(12)に示す白金板の文献値と同程度の交換電流密度が算出された。電解槽への水道水の流入速度ならびに電力供給条件は数値解析と同様とした。実験装置における電極奥行きは 17 mm である。

3. 結果と考察

3・1 電極間電流と吐出水特性

解析の結果、電解槽の奥行きを実験装置と同様の 17 mm とした場合の電極間電流量は 220 mA であった。この電流量は同一条件の実験における電流量 250 mA と概ね一致する。実験結果と解析結果との差は表 2 で示す水道水中イオンの濃度が有効数字 1~2 桁程度であり、これに起因する導電率の差によると考えられる。

表 3 に入口ならびに出口濃度を示す。ここで出口濃度は出口における濃度の流量平均値(Average)と、出口における流量平均値を初期値として化学平衡解析を行うことで得られる濃度(Averaged and Equilibrium)を示す。この平衡状態における組成は出口から吐出した水溶液が十分に混合された状態であり、出口における濃度の流量平均値を初期濃度として炭酸、重炭酸イオン、水素イオン、水酸化物イオンを対象に式(9)ならびに式(10)を用いて 0 次元的な平衡解析により得られる組成とした。前述の通り、式(9)ならびに式(10)の平衡に要する時間は 1 μ s 以下と極めて短いことから(石崎, 1972)、平衡状態における組成は電解水生成装置のアノード側の排水口にて採取される酸性水の組成に相当する。なお、ここで解析結果は有効数字 1 桁のみで記載しているが、これは前述の通り、水道水中のイオン濃度計測が有効数字 1~2 桁程度であることによる。入口における濃度と吐出直後の濃度(Initial)を比較するとカチオン濃度(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+})は 50%程度低下する。これは泳動によりアノードからカソードに向けてイオンが輸送され、アノード-セパレーター間のカチオンが減少することによる。また、水素イオン濃度は電極における水から水素イオンが生成される電気化学反応により増加し、pH は 3.9 まで低下する。一方で重炭酸イオン以外のアニオン(Cl^{-} , SO_4^{2-})はほとんど変化しない。これは表 2 に示すように、水道水中の主たるアニオンは重炭酸イオンであり、輸率が他のイオンと比較して高く、負電荷の輸送は主として重炭酸イオンによってなされるからである。その重炭酸イオンに対して電気泳動は濃度を上昇させるように作用するが、表 3 に示すように重炭酸イオンの濃度は低下する。これは電極における電気化学反応により水素イオンが生成されると、式(10)の平衡反応により重炭酸イオンが炭酸に変化するからである。一方で、平衡状態(Equilibrium)では後述の水道水の状態を維持するバルク部分の水溶液と酸性化した水溶液が混合し、さらに重炭酸イオンによる中和が進行することで、pH は 6.0 まで高くなる。この pH は実験における計測値(pH = 6.3)と概ね一致しており、先に述べた電極間電流と併せて流体-電気化学-電磁気を連成させる本解析手法が電極間電流ならびに吐出水 pH の観点で実機を概ね再現していることを示している。また、重炭酸イオンとの中和の考慮の有無により pH は 3.8 から 6.0 に変化することから、電解水生成装置の数値解析において、重炭酸イオン濃度は極めて重要な要素であるといえる。

Table 3 Concentrations at inlet and outlet.

Spices	Inlet	Outlet	
		Averaged	Averaged and Equilibrium
Ca^{2+}	0.4×10^{-3}	0.2×10^{-3}	-
Mg^{2+}	0.2×10^{-3}	0.1×10^{-3}	-
Na^{+}	0.6×10^{-3}	0.4×10^{-3}	-
Cl^{-}	0.4×10^{-3}	0.4×10^{-3}	-
SO_4^{2-}	0.1×10^{-3}	0.1×10^{-3}	-
H^{+}	1.0×10^{-7}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-6}
HCO_3^{-}	1.2×10^{-3}	0.7×10^{-3}	0.6×10^{-3}
H_2CO_3	2.7×10^{-4}	12.0×10^{-4}	13.0×10^{-4}
pH	7.0	3.9	6.0

3・2 電解水中の現象

図 3(a)に pH 分布を示す。アノード近傍では式(11)ならびに式(12)に従う電気化学反応により生成された水素イオンにより pH が低い(pH~4)。一方で電極から離れた領域では急峻に pH が上昇し、pH=7 程度である。このように低 pH 領域と高 pH 領域に明確に分かれており、pH は水素イオン濃度の対数であることからこれらの領域の間で水素イオン濃度は極めて急峻に変化している。

図 3(b)-(d)に各種イオンの濃度分布を、図 4 に表 2 の組成を初期条件とした際に、水素イオン濃度を変化させて式(10)より得られる、炭酸と重炭酸イオンの濃度割合の pH 依存性を示す。図 3(a)と比較すれば、重炭酸イオン(図 3(b))は pH の高い領域において濃度が高く、それとは反対に炭酸(図 3(c))は pH の低い領域で濃度が高い。これは図 4 に示すように、式(10)の平衡反応が低 pH では左側に、高 pH では右側に偏ることに起因したものであり、図 3(a)の pH 分布に対応した濃度分布になるからである。

ここでこの重炭酸イオンの濃度分布を決定した、図 3(a)に示す pH 分布の形成原因について述べる。アノードにおいて水素イオンが生成されると、水素イオンは泳動と拡散によりセパレーター側に運ばれる。ここで水素イオンの輸送先が既に pH が低く、重炭酸イオンが少ない場合には、重炭酸イオンによる中和反応が生じず、さらにセパレーター側に水素イオンは輸送される。そして pH が高い領域との境界面に達すると、式(10)の反応に従い、そこで重炭酸イオンとの中和反応により炭酸を生成する。図 4 に示すとおり、式(10)は pH=6 付近を境として、反応が左側もしくは右側に大きく偏る性質がある。つまり pH=6 近傍は許容されないこととなり、結果として pH は 6 より高いか低いかのいずれかに分別されることになる。これにより図 3(a)に示したように、pH が 4 程度の低い領域と pH が 7 程度の中性の領域に二分されることとなる。また、アノードでは連続的に水素イオンが生成されていることから、この水素イオンの輸送と中和はアノード近傍から膜の方向に向けて進行すると同時に、上流から下流に向けて対流があり、さらに泳動も同時に発生することから、下流に向かうに従って低 pH かつ高炭酸濃度の層は徐々に厚くなると考えられる。

図 3(d)にカチオンの代表としてカルシウムイオンの濃度分布を、図 3(e)にアニオンの代表として塩素イオンの濃度分布を示す。図 5(a)に中央部(Y = 75 mm)における塩素イオン濃度分布を、図 5(b)に塩素イオン流束の電極近傍の 1 次元分布を示す。ここで図 5(b)では X 正方向の流束を正としており、拡散による流束ならびに泳動による流束をそれぞれ示す。電解水中のアニオンの主成分は表 2 に示すように重炭酸イオンであるが、前述の通り中和反応により、低 pH 領域においては重炭酸イオンがほとんど存在しない。これにより、電気的中性を満足させるために低 pH 領域におけるカチオン濃度も低い必要があることから、図 3(d)に示すように低 pH 領域ではカルシウムイオン濃度が低く、高 pH 領域でカルシウムイオン濃度が高いこととなる。一方で図 3(e)ならびに図 5 に示す塩素イオン濃度に注目すると、電極近傍(X < 0.05 mm)を除いて拡散による流束と比較して泳動の流束が大きく、泳動により電極表面付近(X = 0.05 mm)にイオンの堆積が生じ、電極近傍の濃度が高い。この堆積を生じさせるために電極近傍を除いた低 pH 領域中の塩素イオン濃度(X = 0.1 ~ 0.6 mm)はバルク部と比べるとわずかに低くなる。

Fig. 3 Distributions of (a) pH, (b) HCO_3^- , (c) H_2CO_3 , (d) Ca^{2+} , and (e) Cl^- . (a): The pH around the anode is low with H^+ generation with the oxidation of water. (b), (c): The concentration of HCO_3^- around the anode is low with a low pH and it changed to H_2CO_3 with eq. (11). (d): Cations are transported towards the membrane and the concentration is low around the anode. (e): Anions are transported towards the anode and the concentration on the anode is high.

Fig. 4 Concentration ratio of HCO_3^- and H_2CO_3 . The ratio of H_2CO_3 is high at low pH condition.

Fig. 5 Distributions of (a) Cl^- and (b) Cl^- transport flux on the center of the anode ($Y = 75 \text{ mm}$). (a): Chlorine ion is transported towards the anode and the concentration on the anode is high. (b): The chlorine ion is mainly transported to the anode with electrophoresis and the influence of the diffusion is limited.

3・3 電極現象

図6に電極表面上の電流密度分布を示す。ここで電流密度については全電流密度、塩素イオンから塩素が生成される電気化学反応に伴う電流密度、水から酸素が生成される際の電気化学反応に伴う電流の3つを示す。塩素発生に伴う電流は電極の上流端と下流端で局所的に高い電流密度となる。これは電極上流端では上流側に、下流端では下流側に絶縁壁があることから、そこでは塩素イオンの消費が起こらず、この領域からの電極端部への拡散により塩素イオンが供給されることで局所的に塩素発生反応(式(12))の過電圧が緩和されることによる。一方で電極端部以外では酸素発生に伴う電流の分布と塩素発生に伴う電流は絶対値は異なるものの、その分布形状はおおむね一致し、上流側で電流密度が高く、下流側で電流密度が低い。電解水生成装置を長時間動作させた際に電極下流側と比較して上流側で電極損耗が早いことが経験的に知られている。先行研究における実験結果と同様に電極損耗量が反応量(=電流量)に対して正の相関があるとする(益子, 1991), 本解析で得られた電流密度分布は実験における電極損耗分布との定性的な一致をしていると考えられる。

本解析で対象としている電解水生成装置はアルカリ水電解等の、活性化過電圧と濃度過電圧の和が抵抗過電圧と同程度かそれより大きい一般的な電解槽と異なり、活性化過電圧ならびに濃度過電圧と比較して抵抗過電圧が10倍程度大きい。これは水道水の組成が表2に示すように、イオン濃度は最大でも $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と低く、導電率が低い($\sim 100 \mu\text{S/cm}^2$)ことに起因する。よって電極表面上の流れ方向(Y方向)の電流密度分布は抵抗過電圧のY方向分布によって説明され、それはさらに導電率分布により決定される。図7に導電率分布を示す。ここで導電率はオームの法則により、局所的な電流密度を電界強度で割ることにより算出した。この図より電極近傍には高導電率の層($> 300 \mu\text{S/cm}$)が、この高導電率層より外かつバルクよりは電極寄りの位置に低導電率の層($\sim 50 \mu\text{S/cm}$)が生成されており、特に低導電率の層は下流に向かうに従いその厚さを増している。低導電率の層が厚いほどアノード-セパレーター間に一定の電圧が印加されている本解析条件下においてはアノード-セパレーター間の電流密度が低くなることから、図6に示すように、電極端部以外の電流密度は上流で高く、下流で低いことになる。

低導電率の層の発生ならびに発達要因について延べる。図3(e)ならびに図5(a)で示したように電極近傍では塩素を含めたアニオンの濃度が高いことで、これと水素イオンが電荷輸送媒体となることで導電率は高く、当該領域の輸率は表2に示す水道水本来の輸率とは異なり、水素イオン、塩素イオン、硫酸イオンでそれぞれ 0.83, 0.12, 0.04 となる。一方で、低 pH かつ塩素イオン濃度が低い領域では、重碳酸イオンは炭酸へ中和されており、その他のイオン種も少ないことから導電率が低くなる。なお、この領域における輸率は水素イオン、塩素イオン、硫酸イオンの輸率はそれぞれ 0.84, 0.13, 0.03 であり、イオン輸送の配分は電極近傍とは大きく変わらない。さらに前述の通り、アノード側から順次、重碳酸イオンの中和はセパレーター側に向けて進展するため、結果として図7に示すように低導電率の層は下流に向かうに従い厚くなり、またこれにより図6に示すように下流側と比較して上流側にて電極表面電流密度が高くなったと考えられる。

以上を総合するとイオン輸送が電極表面電流密度分布を決める重要な要因であると言える。電解水生成装置の長寿命化を電流の局所化解消により行うとすれば、イオン輸送の促進が重要であり、イオンの拡散が促進されるような流場設計を電解水生成装置に施すことで電解水生成装置の長寿命化が果たされることが考えられる。

Fig. 6 Distributions of current density on the anode. The current is divided into the current associated with oxygen generation (eq. (11)) and the current associated with chlorine generation (eq. (12)). The current density is high upstream for the anode.

Fig. 7 Distribution of electrical conductivity [$\mu\text{S}/\text{cm}$]. The electrical conductivity is high ($>300 \mu\text{S}/\text{cm}$) on the surface of the anode and is low ($\sim 50 \mu\text{S}/\text{cm}$) around the anode and is $175 \mu\text{S}/\text{cm}$ in the bulk region. The region of low electrical conductivity is thicker downstream than in upstream, and the distribution of current density shown in fig.4 is inhomogeneous.

4. 結論

電解水生成装置における内部現象の解明を目的として、流体-電気化学-電磁気を連成したモデル構築ならびに2次元数値解析を行い、以下のことが明らかとなった。

(1) 9 化学種、2 電気化学反応、2 化学反応を対象とした流体-電気化学-電磁気連成2次元数値解析により、電極間電流ならびに吐出水 pH において実機と同程度の解析値が得られ、その観点において当該モデルにより電解水生成装置の陽極側の現象解析が概ね可能である。

(2) 電解水生成装置の出口部における流量平均から求めた吐出直後の pH と吐出後に平衡状態に至った後の pH は重炭酸イオンによる平衡反応により大きく異なる。このことから電解水生成装置の設計ならびに解析においては吐出後の平衡反応解析が必要である。

(3) 重炭酸イオンと水素イオンの中和平衡反応に起因して水素イオン濃度分布は低 pH の領域と高 pH の領域に二分される。またこれに伴い炭酸ならびに重炭酸の濃度分布は pH に対応し、その他のアニオンならびにカチオンも電気的中性を満足するように水素イオン、炭酸、重炭酸イオン濃度分布が反映された分布となる。

(4) 電極表面において電流密度の不均一が発生し、下流側と比較して上流側で高電流密度となる。これは重炭酸イオンが炭酸に変化する中和反応により、導電率の低い領域が下流に向かうに従い厚くなることによる。

以上より、電解水生成装置における代表的な運転条件における内部現象が数値解析より示された。微細領域の濃度分布計測・電位分布計測によるさらなる解析モデルの妥当性検証と向上、ならびに流量・印加電圧変化時の挙動の検討を踏まえた設計の最適化は今後の課題となる。

文 献

- 阿知波信夫, 電解水の利用による食品素材の品質向上と微生物的安全性確保に関する研究, 日本食品保蔵科学会誌, Vol.32, No.3 (2006), pp.91-99.
- 堀田国元, 電解機能水の基礎と医療における有効利用, 日本集中治療医学会雑誌, Vol.7, No.2 (2000), pp.97-105.
- 堀田国元, 才原康弘, アルカリイオン水(飲用アルカリ性電解水)の基礎知識-化学的検証と社会的基盤及び展望-, 機能水研究, Vol.12 (2017), pp.35-44.
- 石崎文彬, 通気培養と炭酸ガス, 化学と生物, Vol.10 (1972), pp.571-579.
- 上脇 雅代, 寺澤 真実, 増田 豊, 鶴澤 昌好, 市販ミネラルウォーター製品,水道水,井戸水の無機成分組成, 日本食品工業学会誌, Vol.39 (1992), pp.432-438.
- 柏木正章, 佐藤亜紀子, 坂東英太郎, 吉岡基, 上野隆二, 中村雅昭, 出野裕, 殺菌作用を有する電解水 3 種の物理化学的性質と保存性, 水産増殖, Vol.48, No.3 (2000), pp.559-564.
- 北浦英樹, 古賀義之, 池田美和, 井口修一郎, 小林和英, 強酸性電解水の矯正用切断器具の切断性への影響について, 日本矯正歯科学会雑誌, Vol.57, No.5 (1998), pp.291-298.
- 兒玉学, 鳥居健次郎, 平井秀一郎, アルカリ水電解の気液二相流-イオン輸送三次元連成数値解析, 日本機械学会論文集, Vol.86, No.883 (2020), DOI: 10.1299/transjsme.19-00354.
- 古関成樹, 伊藤和彦, カット野菜の電解水殺菌における強アルカリ性電解水の前処理効果, 日本食品科学会誌, Vol.47, No.12 (2000), pp. 907-913.
- 益子昇, 酸素発生用チタン基体電極, 鉄と鋼, Vol.77, No.7 (1991), pp.871-877.
- 永松有紀, 永松浩, 村上繁樹, 池田弘, 山本恵子, 小園凱夫, 清水博史, 中性電解水を用いた義歯および口腔内洗浄による要介護高齢者の口腔内環境の改善, 機能水研究, Vol.13, No.1 (2017), pp.1-9.
- Newman, J. and Thomas-Alyea, K. E., Electrochemical Systems Third Edition (2004), John Wiley & Sons, Inc.
- 高橋紀美子, 吉田美智子, 高井研一, 金政泰弘, 弱アルカリ電解生成水(電解次亜水)の殺菌効果の検討, 環境汚染, Vol.14, No.2 (1999), pp. 136-141.
- 田仲紀陽, 藤原功一, 古賀伸彦, 透析医療と強酸性電解水, 透析会誌, Vol.37, No.5 (2004), pp.1273-1283.
- 田中喜典, アルカリイオン整水器の構造と機能について, 機能水研究, Vol.12 (2017), pp.29-34.
- 余明順, 秋山美章, 本田武司, 食塩水電気分解産物による流水式医療用小器具消毒法の検討, 環境感染, Vo.11, No.2 (1996), pp.114-116.

References

- Achiwa, N., Application of electrolyzed water for quality improvement and microbial safety of food materials, Food Preservation Science, Vol.32, No.3 (2006), pp.91-99 (in Japanese).
- Hotta, K., Acid electrolyzed saline solution: its function and medical application, Journal of the Japanese Society of Intensive Care Medicine, Vol.7, No.2 (2000), pp.97-105 (in Japanese).
- Hotta, K. and Saihara, Y., Basic Information on alkaline ionized water (potable alkaline electrolyzed water) -scientific and social basis and perspectives-, The Journal of Functional Water, Vol.12 (2017), pp.35-44 (in Japanese).
- Ishizaki, A., Aeration culture and carbon dioxide, Kagaku to seibutu, Vol. 10 (1972), pp.571-579 (in Japanese).
- Kamiwaki, M., Terasawa, M., Masuda, Y. and Uzawa, M., Anions, Cations and silica in commercial mineral water products, city waters and well waters, Nippon shokuhin kogyo gakkaiishi, Vol.39 (1992), pp.432-438 (in Japanese).

- Kashiwagi, M., Sato, A., Bando, E., Yoshioka, M., Ueno, R., Nakamura, M. and Deno, H., Physical-chemical and preservative properties of electrolyzed NaCl solutions with bactericidal activities, *Aquaculture Science*, Vol.48, No.3 (2000), pp.559-564 (in Japanese).
- Kitaura, H., Koga, Y., Ikeda, M., Iguchi, S. and Kobayashi, K., The effects of strongly acid electrolytic water used for sterilization on the cutting properties of the orthodontic cutting instruments, *Orthodontic Waves*, Vol.57, No.5 (1998), pp.291-298 (in Japanese).
- Kodama M., Torii, K. and Hirai, S., Three-dimensional two-phase flow and ion-transportation coupled numerical simulation of alkaline water electrolysis, *Transactions of the JSME (in Japanese)*, Vol.86, No.883 (2020), DOI: 10.1299/transjsme.19-00354.
- Koseki, S. and Itoh, K., Effect of acidic electrolyzed water on the microbial counts in shredded vegetables (part II), *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, Vol.47, No.12 (2000), pp. 907-913 (in Japanese).
- Masuko, N., Oxygen evolving anode of titanium substrate, *Tetsu-to-Hagane*, Vol.77, No.7 (1991), pp. 871-877 (in Japanese).
- Nagamatsu, Y., Nagamatsu, H., Murakami, S., Ikeda, H., Yamamoto, K., Kozono, Y. and Shimizu, H., Application of neutral electrolyzed water to improve oral environment of aged denture wearers requiring long-term care, *The Journal of Functional Water*, Vol.13, No.1 (2017), pp.1-9 (in Japanese).
- Newman, J. and Thomas-Alyea, K. E., *Electrochemical systems* third edition (2004), John Wiley & Sons, Inc.
- Takahashi, K., Arita, M., Takai, K. and Kanemasa, Y., Study on bactericidal effect of slightly alkaline electrolyzed solution (electrolytically generated hypochlorite solution®), *Environmental Infections*, Vol.14, No.2 (1999), pp. 136-141 (in Japanese).
- Tanaka, N., Fujiwara, K. and Koga, N., Dialysis therapy and strongly acidic electrolyzed water, *Nihon Toseki Igakkai Zasshi*, Vol.37, No.5 (2004), pp.1273-1283 (in Japanese).
- Tanaka, Y., Structure and function of alkaline ionized water apparatus, *The Journal of Functional Water*, Vol.12 (2017), pp.29-34 (in Japanese).
- Yoh, M., Akiyama, Y. and Honda, T., Flow water sterilization for medical forceps and scissors with electrolytic products of sodium chloride, *Environmental Infections*, Vol.11, No.2 (1996), pp.114-116 (in Japanese).