

# 電気透析槽に用いられるイオン交換スパーサーの合成法

永谷 剛, 吉川 直人

## 要旨

イオン交換膜合成法を参考とし、網状高分子ネットを基材として、イオン交換スパーサーを合成した。得られた、陽、陰イオン交換スパーサーのイオン交換容量は $0.8\sim 1.0\text{ meqg}^{-1}\text{-dry}$ であり、市販のイオン交換膜と比較し、遜色のない値を示した。

また、電気透析槽にイオン交換スパーサーを充填することによる影響を検討するため、セル抵抗を測定した結果、イオン交換基を導入していないスパーサーを使用した場合と比較し、イオン交換スパーサーを使用した場合、抵抗値が減少した。

## 1. 緒言

電気透析槽は、海水の濃縮、脱塩に加え、メッキ廃液処理、有機物の分離精製など様々な用途に利用されている。

電気透析槽は、通常、電極間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とをガスケットを介して交互に配列する構造を有しており、ガスケットにより構成される脱塩室および濃縮室の通電面には、斜交網状のスパーサーが挿入されている。

スパーサーは、供給液を均一分散させると共に、液の乱流化を促し、限界電流密度を増大させることにより、水解を防止する役割を果たす。

電気透析槽に使用されるスパーサーに関する研究としては、スパーサーの形状等に関する報告<sup>1, 2)</sup>は多いが、その化学的性質に関する研究はほとんど行われていない。

一方、電気再生式純水装置 (EDI) において、脱塩室にイオン交換スパーサーを挿入させる方法が提案されており<sup>3)</sup>、脱塩室の比抵抗を減少させ消費電力の低減にも効果があることが報告されている。

しかし、報告されているイオン交換スパーサーの合成には放射線グラフト重合法が利用されており、汎用的な合成法とはいえない。

我々は、これまでにイオン交換膜の合成において、ポリ塩化ビニル (以下PVCと記す) 基材内部にスチレンおよびジビニルベンゼンが浸潤することによりPS (ポリスチレン) - rich相が形成され、イオン交換基が導入されることを報告した<sup>4)</sup>。

これと同様の方法によりイオン交換スパーサーの合成が可能であれば、前述した放射線グラフト法を利用した合成法と比較し、安価かつ簡易にイオン交換スパーサー

を得ることが可能となる。

そこで、本研究では、既に報告したイオン交換膜合成法<sup>4)</sup>を参考とし、ポリ塩化ビニル製の網状高分子ネットを用いて、従来の報告と比較し、より簡易かつ安価な方法により、イオン交換スパーサーを合成した。

また、イオン交換スパーサーを充填することによる、脱塩室の比抵抗低減効果について検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 合成材料

#### 1) 網状高分子ネット基材

ポリ塩化ビニル製の網状高分子ネット (ダイオ化成社製) (Fig. 1) をイオン交換スパーサー合成用の基材として用いた。本ネットは内部にガラス繊維の心材が入っており、形状維持の点で非常に優れている。

#### 2) 薬剤

実験に使用した薬剤はすべて和光純薬工業社製試薬とした。

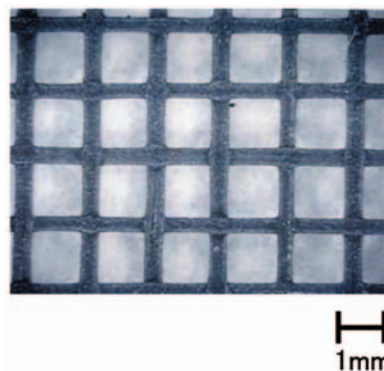


Fig. 1 The photo of the PVC net as a foundation spacer that includes glass fiber

## 2.1 イオン交換スパーサーの合成法

### 2.1.1 陽イオン交換スパーサー

スチレン (90 g), ジビニルベンゼン (純度55%) (10 g), アズビスイソブチロニトリル (0.2 g) からなる混合溶液を調製した。そのモノマー混合溶液に、ポリ塩化ビニル製の網状高分子ネットを24時間浸漬したのち、PETフィルムにて両面を覆い、125℃で14時間加熱重合し、共重合スパーサーを得た。次いで、氷浴中に静置し、0~2℃に冷却したクロロスルホン酸 (10 ml) とジクロロエタン (90 ml) からなる混合溶液に、共重合スパーサー (2 g) を浸漬し、10分間静置することにより、陽イオン交換スパーサーを得た。得られた陽イオン交換スパーサーはメタノールでよく洗浄し、風乾した後NaCl水溶液 (0.5 mol<sup>-1</sup>) 中に保存した。

### 2.1.2 陰イオン交換スパーサー

2.1.1項と同様の方法により共重合スパーサーを得た。次いで、共重合スパーサー10 gあたり0.02 molの塩化亜鉛を加えたクロロメチルメチルエーテル200 mlに共重合スパーサーを浸漬し、常温で48時間攪拌した。クロロメチル化されたスパーサーを溶液より取り出し、エタノールでよく洗浄した後、30%に調製したN, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサジアンミンエタノール溶液 (100 ml) に常温で24時間浸漬し、陰イオン交換スパーサーを得た。得られた陰イオン交換スパーサーはエタノールでよく洗浄し、風乾した後NaCl水溶液 (0.5 mol<sup>-1</sup>) 中に保存した。

## 2.2 イオン交換容量の測定

### 2.2.1 陽イオン交換スパーサー

陽イオン交換スパーサーをHCl水溶液 (1.0 mol<sup>-1</sup>) に浸漬し、24時間攪拌することによりH<sup>+</sup>型とした。超純水で数回デカンテーションを繰り返し洗浄した後、超純水に浸漬し、24時間攪拌した。陽イオン交換スパーサーを取り出し、NaCl水溶液 (2.0 mol<sup>-1</sup>) に24時間浸漬した後、溶液のH<sup>+</sup>濃度を測定し、イオン交換容量を算出した。

### 2.2.2 陰イオン交換スパーサー

陰イオン交換スパーサーをNaCl水溶液 (3.0 mol<sup>-1</sup>) に浸漬し、24時間攪拌することによりCl<sup>-</sup>型とした。超純水で数回デカンテーションを繰り返し洗浄した後、超純水に浸漬し、24時間攪拌した。陰イオン交換スパーサーを取り出し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液 (1.0 mol<sup>-1</sup>) に24時間浸漬した後、溶液のCl<sup>-</sup>濃度を測定し、イオン交換容量を算出した。

### 2.3 セル抵抗の測定

Fig. 2に示す、電気透析槽の脱塩室を想定した試験装置を用いて、セル抵抗を測定した。試験装置はテストセル (40×20×7 mm, 縦×横×厚さ) 3室と極室2室より構成される。このテストセル内に陽イオン交換スパー

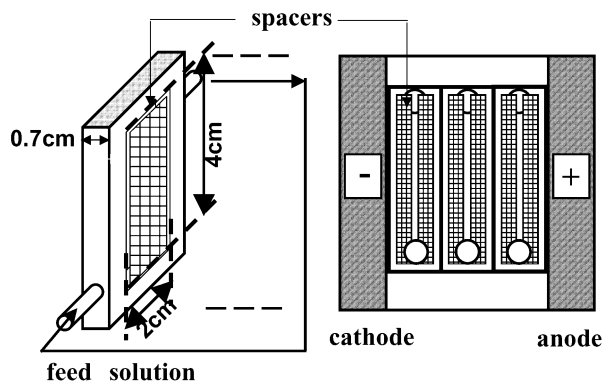


Fig. 2 Experimental apparatus and test cell to be used in measuring specific resistance

サーおよびイオン交換基を導入していないスパーサー (ここではイオン交換スパーサー合成に基材として使用したダイオキシドを示す。以後、ノーマルスパーサーと表記する。) をテストセルあたり10枚充填した。また、比較として、スパーサーを充填しない場合についても検討した。

陽イオン交換スパーサーは陽イオン交換容量が0.8~1.0 meqg<sup>-1</sup>-dryのものを使用し、寸法は40×20 mmとした。

ノーマルスパーサー充填時の電流流路遮へい率は約40%であり、陽イオン交換スパーサー充填時の遮へい率は約60%である。

テストセルには、25℃のNaCl水溶液を、流速6 cms<sup>-1</sup>で循環させた。NaCl水溶液は塩化ナトリウムを超純水に溶解することにより調製し、0.005-0.5 mol<sup>-1</sup>の濃度範囲で変化させた。電流0.32 Aとした場合における電位Vを測定し、テストセル1つあたりの溶液抵抗 (以下、セル抵抗 (R<sub>cell</sub> Ω) と記す) を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 陽、陰イオン交換スパーサーの性状

合成した共重合スパーサーおよび陽、陰イオン交換スパーサーをそれぞれFig. 3に示す。陽、陰イオン交換スパーサー共に、イオン交換基の導入に伴いネットの厚みは1.5倍程度に増加した。また、陽イオン交換スパーサーはこげ茶色に、陰イオン交換スパーサーは黄色にそれぞれ変色した。

### 3.2 イオン交換容量

陽イオン交換スパーサーのイオン交換容量は0.8~1.0 meqg<sup>-1</sup>-dry、陰イオン交換スパーサーのイオン交換容量は0.8~1.0 meqg<sup>-1</sup>-dryであった。一般的なイオン交換膜のイオン交換容量は1.0~2.5 meqg<sup>-1</sup>-dryであり、それらと比較して遜色の無い値であった。

### 3.3 スパーサーの種類によるセル抵抗への影響

電気透析槽にイオン交換スパーサーを充填することに

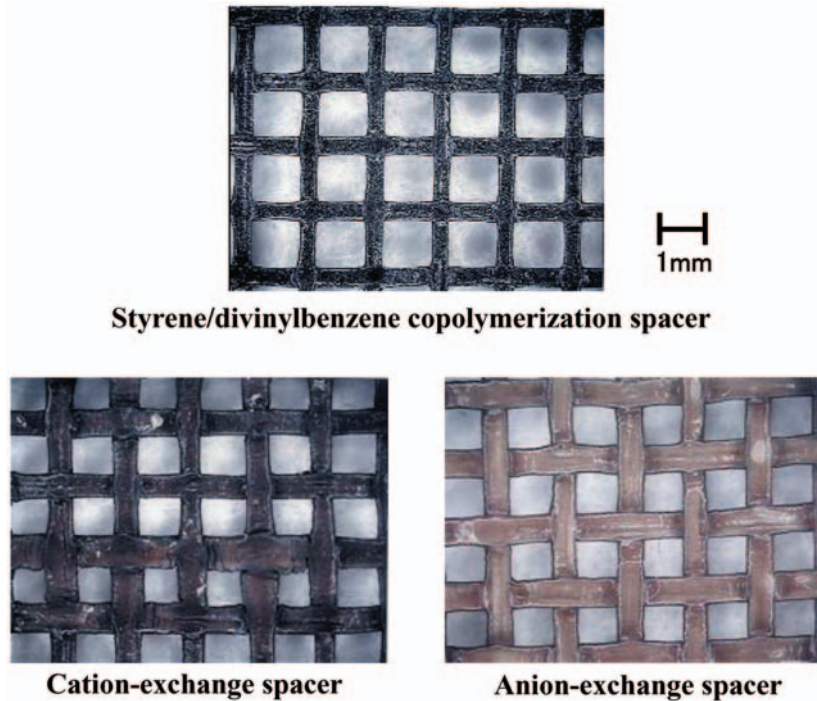


Fig. 3 The photo of spacers

よる影響を検討するため、イオン交換スパーサー、ノーマルスパーサー充填時および未充填時の $R_{\text{cell}}$ を測定した。

$R_{\text{cell}}$ とテストセルに供給したNaCl水溶液の塩化物イオン濃度 $C_{\text{cell}}$ との関係をFig. 4に示す。ノーマルスパーサーを充填した場合と比較し、陽イオン交換スパーサーを充填した場合には、遮へい率が高いにも関わらず、 $R_{\text{cell}}$ は小さかった。この傾向は供給するNaCl水溶液濃度が低い場合に、特に顕著であった。

未充填時の $R_{\text{cell}}$ は最も低い値を示した。しかし、電気透析槽にスパーサーを挿入しない場合には、溶液の分散が不十分となり、水解等の発生が予測されるため実用的でない。

一方、NaCl水溶液濃度が $0.03 \text{ mol l}^{-1}$ 以上においては、挿入したスパーサーの種類（未挿入の場合を含む）によらず、 $R_{\text{cell}}$ はほとんど変化しなかった。

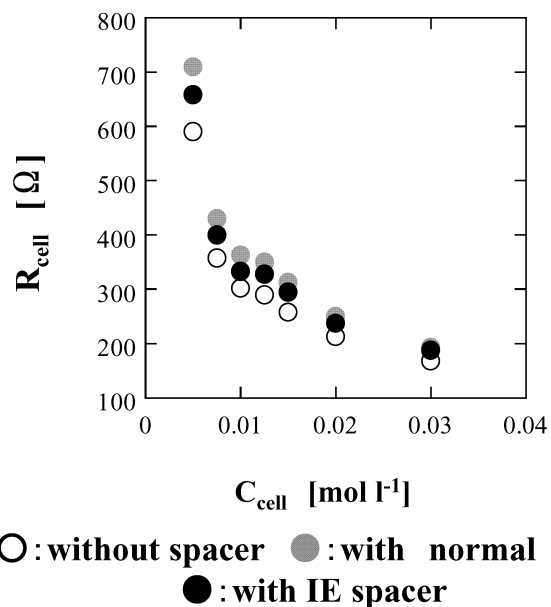
#### 4. 結 論

本報では、従来の方法と比較し、安価かつ簡易なイオン交換スパーサー合成方法について検討した。合成法はイオン交換膜合成法と同様の方法とし、基材はポリ塩化ビニル製の網状高分子ネットを用いた。

結果、得られた、陽、陰イオン交換スパーサーのイオン交換容量は $0.8 \sim 1.0 \text{ meq g}^{-1}\text{-dry}$ であり、市販のイオン交換膜と比較し、遜色のな

い値を示した。

また、電気透析槽にイオン交換スパーサーを充填することによる影響を検討するため、セル抵抗を測定した結果、ノーマルスパーサーを使用した場合と比較し、イオン交換スパーサーを使用した場合、抵抗値が減少した。

Fig. 4 Relationship between the resistance of the test cell and  $C_{\text{cell}}$

### Reference

- 1) N. Hanzawa, S. Azechi, Y. Fujimoto and S. Nagatsuka, "Studies on the Electrodialytic Equipment with Ion Exchange Membranes (X)", *Bull. Soc. Sea. Water Sci., Jpn.*, **36**, pp. 16-25 (1982)
- 2) H. Miyoshi, T. Fukumoto and T. Kataoka, "Limiting Current Density in the Electrodialytic Equipment with Spacers", *Bull. Soc. Sea. Water Sci., Jpn.*, **36**, pp. 38-44 (1982)
- 3) M. Akahori, T. Kawamoto, S. Nakanishi, S. Miura, T. Akiyama, T. Saito, K. Fujiwara and S. Konishi, WO99/48820
- 4) Y. Utino, K. Kuboyama, T. Ougisawa, T. Nagatani and N. Yoshikawa, "Structure Development in Formation of Ion-exchange Membrane of Styrene-Divinylbenzene System", *Fiber Preprints, Japan*, vol.58, No. 2 (Symposia), p. 52 (2003)

### Abstract

## Synthesis of Ion-Exchange Spacer for Electrodialysis

Takeshi NAGATANI and Naohito YOSHIKAWA

We proposed a method of synthesizing an ion-exchange spacer more simply than by the conventional method. The ion-exchange spacer was synthesized as follows. Styrene, divinylbenzene and 2,2'-azobis (isobutyronitrile) were mixed by agitation. A conventional net made of polyvinyl chloride was immersed in the mixed solution and polymerized by heating. A cation-exchange spacer was produced by immersing the polymerized spacer in dichloromethane solution with 10% chlorosulfonic acid. An anion-exchange spacer was produced by chloromethylating the polymerized spacer with chloromethylmethyl ether and zinc chloride. After drying, the polymerized spacer was immersed in 30% ethanol solution of *N, N, N', N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine. The ion-exchange capacities of the cation- and anion-exchange spacers were in the range of 0.8-1.0 meq/g, close to those of commercial ion-exchange membranes. As result of the effect of using ion-exchange spacers in a test cell, the resistance of a test cell decreased with the use of ion-exchange spacers compared with that in the case of normal spacer.