

Desalination of Salt Water by Electrodialysis
Using PV Modules and Hard-charcoal Electrodes太陽電池と白炭電極を用いた電気透析による
塩水の脱塩Yasuhiro NAKAI
中居康浩^{*1}Ryo NISHIMURA
西村 亮^{*2 ‡}Koshi ANDO
安東孝止^{*3}Hirohumi KASADA
笠田洋文^{*4}Yuta FUNAKI
舟木佑太^{*5}Masao HOSHINO
星野真男^{*6}

Abstract

In this paper, we report on the experimental results of desalination using ion exchange membranes, PV modules and hydrogen-treated charcoal electrodes. We constructed a small-scale experimental system and carried out experiments using salt solution instead of seawater. We show that a salt concentration can be reduced from 35 % to less than 0.1 %. By using hydrogen-treated charcoal electrodes, gas production from electrodes during the desalination can be suppressed. It is also shown that some energy used for the desalination can be recovered by the ion-emission phenomena from the electrodes after the desalination process.

Key Words : photovoltaic power generation, desalination, electrodialysis, hard-charcoal, energy recovery

キーワード: 太陽光発電, 脱塩, 電気透析, 白炭, 電力回収

1. はじめに

近年, 人口増加や塩害, 公害などの水質汚染により世界規模での水不足が問題視されている. その問題解決として海水を脱塩し淡水を得る研究⁽¹⁻³⁾が盛んに行われている. 海水の淡水化方法として海水を蒸発させ, その蒸気を凝縮する蒸発法⁽³⁾, 海水の塩分をほとんど通さず, 水分子のみが通過することができる半透膜を用いる膜分離法等が挙げられる. 特に膜分離法には多種多様な手法が存在しており, 海水に圧力をかけ膜に押しつけ, 膜を通過してくる純水を取り出す逆浸透法 (reverse osmosis membrane method, RO 法)⁽⁴⁾, 本報で述べる電位差を利用して行う電気透析法である. 蒸発法は大量の熱エネルギーが必要であるため, スケールメリットのある大型システムに適しているが逆に小型システムでは損失が大きいことになる. RO 法は熱エネルギーを必要としないが海水に圧力をかける構造が必要となる. 本稿で述べる電気透析法ではこれ

らの熱・機械的なシステムを必要としない. また電流密度 10 A/m^2 で透析を行う場合, RO法よりも必要なエネルギーが少ないとの報告⁽⁵⁾もある.

乾燥地において海水や地下の塩水から農業用水を得る場合, 日射量が豊富なため太陽電池が電源として適している. また, 熱・機械的なシステムが必要ではないため装置の構造も簡単になり安価なシステムが構築できることが期待される. これまでもWrightらが農村地帯に太陽電池・電気透析システムを導入することでRO法よりも少ないエネルギーで安価な水が供給できる可能性⁽⁶⁾を報告している.

本稿では, 太陽電池を利用した電気透析により海水淡水化を行う安価なシステムの開発のため, 金属ではなくイオン吸着性のある炭 (白炭) を電極として用いた単純な電気透析装置を製作し, 電気透析の脱塩特性及び電極の材質が及ぼす影響を調べる. 炭のイオン吸着性はよく知られており, それを利用した脱塩の研究⁽⁷⁾も行われている. 本稿では脱塩時の投入電力の回収を目的として脱塩後に白炭に吸着したイオンを放出させ, それを電池として利用する方法を検討する.

2. 電気透析

2.1 原理

電気透析は電気を利用した膜分離法で, 水に溶解しているイオン成分の除去や濃縮を行う. Fig.1に装置の原理を示す. 陽イオン

*1 鳥取大学大学院工学研究科院生

*2 鳥取大学大学院工学研究科准教授(〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)

‡e-mail: ryo@eccs.tottori-u.ac.jp

*3 鳥取大学大学院工学研究科特任教授

*4 鳥取大学大学院工学研究科技術職員

*5 鳥取大学大学院工学研究科院生

*6 鳥取大学大学院工学研究科院生

(原稿受付: 2015 年 3 月 19 日, 受理日: 2015 年 7 月 13 日)

のみを通す陽イオン交換膜(cation exchange membrane, CEM)と陰イオンのみを通す陰イオン交換膜(anion exchange membrane, AEM)とで隔離された各膜間に塩水を注入し、陰イオン交換膜の外側を陽極、陽イオン交換膜の外側を陰極にして直流電圧を印加することで、陰陽両イオンは各々の膜の外側に引き抜かれ、各膜間に濃縮された海水と脱塩された淡水が得られる。

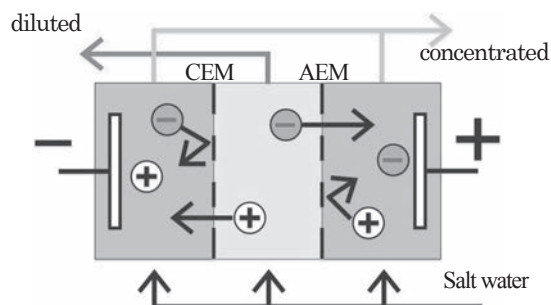


Fig.1 Principle of electrodialysis

2.2 電気透析装置

作成した実験装置は濃縮槽A,Cと濃縮槽Bの3槽構造、電極として両極に導電性のある白炭を用いる。これは金属電極を用いると電極腐食が生じてしまうため、白炭を用いることで腐食を防ぐ効果を期待してのことである。また、白炭はおが屑を原料としており、低コストという利点がある。白炭を電極に加工する際は、電極表面積増大のためにスリットを入れ、外部電源などとの接続端子として炭素棒を挿入している。Fig.2に装置の概略図を示す。直流電圧を印加し、陰陽両イオンをBから膜の外側に引き抜くことでA,Cに濃縮水、Bに脱塩水が精製される。

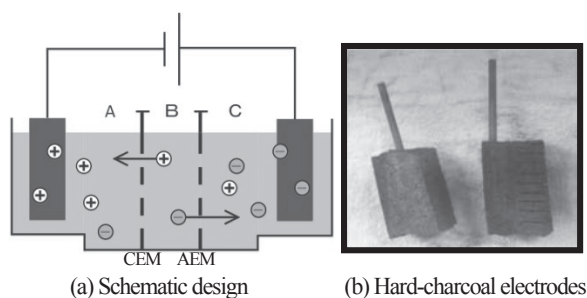


Fig.2 Electrodialyzer

脱塩室・濃縮室の1槽(幅: 55 mm, 奥行き: 130 mm, 高さ: 160 mm)あたりの容量は約330cm³, 白炭電極槽は約760 cm³, 装置の容量として2510 cm³である。白炭は約37 mm角で長さ約150 mmであり、各極2本ずつ用いる。また、使用するイオン交換膜の特徴をTable 1に示す。

Table 1 Characteristics of ion exchange membrane

Type	CEM	AEM
Film thickness [μm]	130	130
ion	Na ⁺	Cl ⁻
Strength [MPa]	0.4	0.4
Resistance Ωcm^2 (0.5 mol/L NaCl)	3	2.5

3. 実験

3.1 実験に関する共通条件

- (1) 水溶液: 本研究で用いる水溶液は、実際の海水ではなく食塩と水道水により作成した塩水(海水と同じ塩分濃度 35%)とする。各槽に注入する水溶液の体積をA, B, C槽に約300 cm³, 白炭電極槽に約700 cm³とする。
- (2) 測定: 経過測定は20分毎に行い、塩分濃度測定には海水濃度屈折計(アタゴ株式会社 MASTER-S/Mill α)を用いる。
- (3) 脱塩目標値: 脱塩水濃度目標値を飲料や植物の育成に用いることのできる水の塩分濃度基準である0.1‰以下に設定し、その値に至るまで脱塩を行う。
- (4) 攪拌: イオン交換膜にファウリング(分離対象物質などによる膜の細孔の目詰まり)が発生することが考えられるため、ガラス棒で電気透析槽内の溶液を攪拌する。

3.2 白炭電極の利点

以前著者らが所属する研究グループで実施した電気透析に関する予備実験^(8,9)において、塩化ナトリウムと水の反応により、塩素、水素及び水酸化ナトリウムが生成されることがわかった。特に陽極槽では人体に有害な塩素が多量に発生してしまう。また、透析終了後には塩分が高濃度となった廃液が生じる。そこで、電極として用いている白炭の性質に着目する。白炭にはイオン吸着性能⁽¹⁰⁾があり、これを用いて気体および廃液の発生抑制または有効利用を検討する。

3.2.1 白炭電極 2.2節で述べたように、白炭はおが屑などを圧縮整形し、高温炭化させることにより得られるもので、低コストに製造できる。これまでの予備実験^(8,9)では白炭を単なる「腐食しない電極」として扱っていたが、本研究では白炭のイオン吸着能力についても注目する。白炭に限らず、炭は吸着能力を有しており、この特性を利用してイオンを吸着させ、気体発生を抑制することが可能であると思われる。しかし、通常工程で製造される白炭を電極に用いた場合、この特性を十分に発揮することができない。そこで、白炭に熱処理を施す。

3.2.2 白炭の熱処理 白炭の炭素組織は炭素原子の六角形の結合分子(ベンゼン環)を基本分子として炭素平面を構成し、さらにそれが層状に積層したグラファイト結晶ではあるが、実際には完全なグラファイト結晶ではなく、高密度の炭素欠陥が存在する形を成している。この炭素欠陥の格子の働きにより、吸着が行われ、吸着量は欠陥格子の数で決まる。

また、白炭の製造過程において、白炭内部・欠陥格子には大量の酸素や窒素酸化物などの不純物が付着するため、イオンが吸着できる領域が減少し、十分な吸着能力を発揮できない。そこで吸着能力を高めるため、水素処理によりこれらの不純物の除去を行う。以下に水素処理・賦活化(この場合はイオン吸着能力を向上させること)の手順を示す。

- 1) 電気炉内で白炭を水素・窒素雰囲気中で900℃まで加熱する。
- 2) 水蒸気を混入し、2~3 h 賦活する。
- 3) 水蒸気の混入を止め、賦活を停止させた後、H₂を混入し3 h

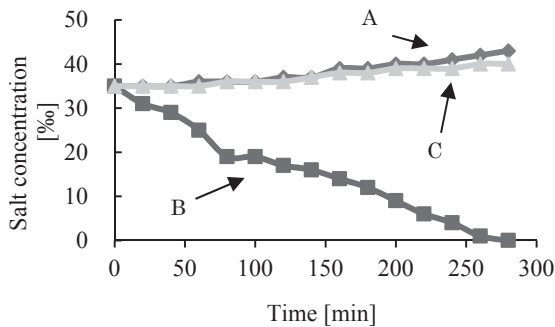
水素処理を行う。

4) H_2 の混入を止め、 N_2 雰囲気中で常温まで除冷する。

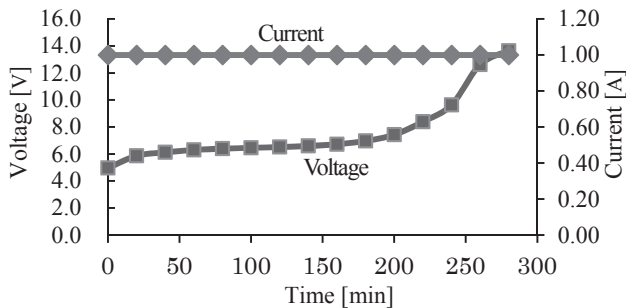
3.3 電気透析

陰極・陽極共に 3.2.3 項にて示した処理を行うことによりイオンの吸着能力を高めた白炭を電極とする。また、このシステムは最終的には太陽電池で動作させることを想定している。太陽電池は一定の日射強度のもとでは定電流源として動作する。そのため、直流安定化電源を用いた 1.0A の定電流通電による電気透析測定を行った。

Fig.3 に各槽の濃度および電極間電圧の時間推移を示す。



(a) Time variation of salt concentration in each tank



(b) Time variation of voltage and current

Fig.3 Result of desalination experiments using hard-charcoal electrodes under 1.0 A constant current condition

脱塩速度は安定しており、脱塩水濃度を 0.1 %以下までに低下できた。白炭の持つイオン吸着能力により測定開始より水素気体の発生を 1 時間、塩素気体の発生を測定終了時まで抑制することができた。気体発生の有無は目視にて行った。

3.4 透析に用いた電力の回収

3.4.1 透析装置の電池化 透析終了後に電極に吸着したイオンを再放出させることで透析装置を電池として機能させ、エネルギーを回収することについてもこれまで研究が行われ、文献⁽¹⁾などで紹介されている。

ここでは透析終了後、Fig.2 で示した実験装置から電源を取り外し、透析装置の両電極間に適当な外部抵抗（ここでは 4.7 Ω ）を接続し、生じた廃液を電解液とし、吸着させたイオンを排出

させる。これによりイオン吸着能力の有無、白炭の電池としての動作特性を検証する。Fig.4 に濃度（B 槽）および電極間電位（4.7 Ω 抵抗の両端の電位）の時間変化を示す。

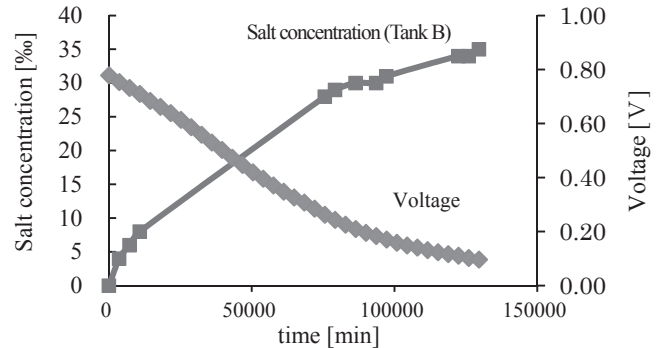


Fig.4 Time variation of salt concentration and voltage

Fig.4 に示すように、脱塩時に 35 %から 0.1 %未満に低下した B 槽の塩分濃度が、放電時には 35 %まで上昇している。

これより白炭電極はイオン吸着能力を有していたことを判断できる。吸着させたイオンを放出することで、放電がなされ、電池としての動作を確認した。

3.4.2 連続充放電による白炭電極の劣化 同一の電極で透析と放電のサイクルを繰り返すことで、白炭電極の吸着能力、および電池としての動作に劣化が生じる可能性がある。ここでは同一の白炭電極を連続して使用した場合における透析への影響や、充電放電特性に与える影響を調べる。以下に実験の流れを示す。

- 1) 電気透析：定電流 1.0 A で B 槽の濃度が 0.1 %になるまで透析を行う。
- 2) 溶液交換：B 槽の脱塩水を濃度 35 %の食塩水に交換する。
- 3) 放電：24 時間の連続放電

この 1)～3) を 1 サイクルとして、連続して 10 回の測定を行う。

Fig.5 に放電持続時間の 1 回目と 10 回目の比較結果を示す。

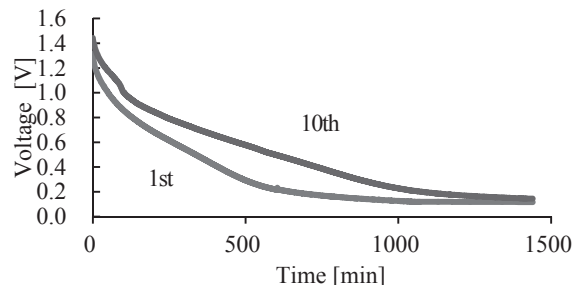


Fig.5 Deterioration of ion-absorption characteristics of electrodes by charge and discharge iteration

結果として、透析時の脱塩速度は、そのサイクル数に依らずほぼ一定であったが、サイクルを重ねていくにつれ、透析に必要な電力量の上昇、気体抑制継続時間の低下、放電電力の増大

が確認された。これは放電プロセスにおいて、電極に吸着されたイオンが完全に放出されていないことが原因として考えられる。この状態では、白炭電極に期待する効果が十分に発揮できない。そこで、吸着されたイオンを完全に放出させるため、放電終了後に装置に逆方向の電流を通電させ、強制的に残留するイオンを放出させる工程を加え、再度同様の測定を行った。その結果、白炭の連続的な使用における、透析に必要な電力の安定化、気体抑制継続時間の維持に成功した。これより、放電終了時に逆方向電流の通電は有効であり、白炭電極内部におけるイオンの残留を防止することが、白炭電極の連続的な使用に伴う性能の低下および劣化の抑制に一定の効果があることが確認された。

3.5 太陽電池を電源とする電気透析実験

3.4節までに示したこれまでの測定実験では、装置の電源には直流安定化電源を用いていた。ここでは、より実用的運用を想定し、装置の電源 (Fig.2(a)の直流電源) として太陽電池を接続して実験を行った。Table 2は実験で用いた太陽電池の仕様である。

Table 2 Specification of PV module (1000W/m ² , 25°C, A.M. 1.5)	
Cell type	Single Crystal
Maximum power output	12 W
Maximum power point voltage	16.3 V
Maximum power point current	0.75 A
Open circuit voltage	20.4 V
Short circuit current	0.80 A

測定は鳥取大学工学部電気電子工学科棟屋上で行い、太陽電池はモジュール面を南向きにし、傾斜角度を 30°にした。溶液塩分濃度の初期値は 35‰であり、電極は水素処理を施した白炭を各槽 2 本、計 4 本を使用した。測定終了の目安として、

- 1) B 槽の脱塩水濃度が 0.1‰を下回る
 - 2) 日没に近づき、太陽電池による発電が見込めなくなる
- これら 2 つの条件のうち、いずれかを満たした場合に測定を終了とする。

3.5.1 モジュール 1 枚の場合の透析実験 Table 2 の特性のモジュールを 1 枚使用しての電気透析を行った。

- ・測定日 : 2014/9/12
- ・天候 : 曇り
- ・測定時間 : 10 : 30 ~ 16:30

Fig.6 に日射強度、電流・電圧、各層の濃度の時間推移および放電特性を示す。

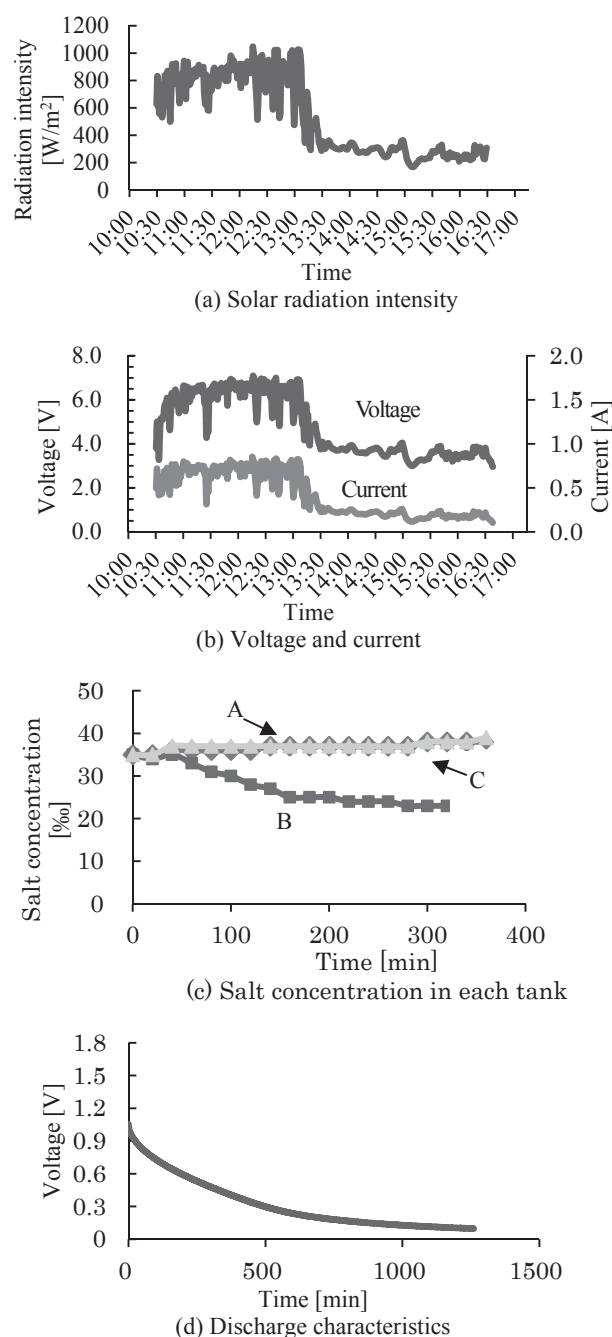


Fig.6 Results of desalination experiments using a single PV module

透析開始から360分後に透析終了条件2)を満たしたため、測定を終了した。B槽の脱塩水濃度は23‰までしか低下しなかった。これは測定当時の天候は安定しておらず、太陽電池から得られる電流が不安定かつ不十分だったことが原因として考えられる。また、放電に関しても、これまでの放電に比べ、放電開始時の電圧が低く、その値は1.05Vだった。これも透析におけるイオン移動が十分に行われておらず、電極への吸着量が少なかったためと考えられる。

3.5.2 モジュール4枚の場合の透析実験 1枚のモジュールでは電流が小さかった。そこで枚数を4枚に増やし、並列に接続することで得られる電流を増加させて実験を行った。

- ・測定日 : 2014/10/28
- ・天候 : 曇り
- ・測定時間 : 9:50~13:40

Fig.7に日射強度、電流・電圧、各槽の濃度の時間推移および放電特性を示す。

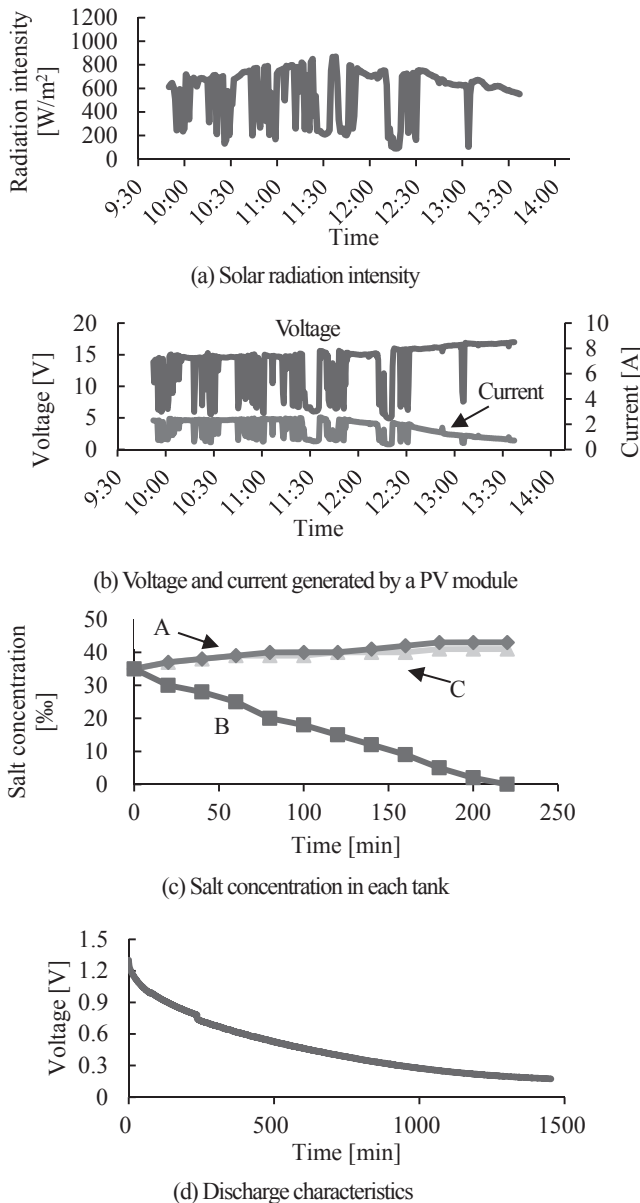


Fig.7 Results of desalination experiments using 4 PV modules (cont'd)

太陽電池を4枚使用することで、透析に必要な電流を常に供給し続けることができた。モジュール1枚の実験と比較して電流が約2倍になっている。透析装置は同じであるため、装置電極間の抵抗も前述の実験とほぼ同じであり、オームの法則に従い電極間電圧（太陽電池の出力電圧）も約2倍になった。透析装置の今回は脱塩速度が急激に上昇し、測定開始より220分で透析終了条

件1)を満たし、測定を終了した。また、急速な脱塩のために各イオンが大量に生成されたことにより、白炭電極での吸着能力を超えたため、測定開始から10~20分で気体が発生した。透析終了後の放電は通常通り行えた。これより、大量にイオンが生成されたことで白炭に吸着できなかったイオンが存在したため気体抑制がなされなかったものと考えられるが、白炭自体は正常にイオン吸着していたことが判断できる。生成されるイオン量に対して、白炭電極の吸着面積が不足していたことが原因であるので、白炭吸着面積を増大させれば、大電流による透析でのイオン量にも対応できるのではないかと予想できる。

これらの結果より、太陽電池は一定の日射のもとでは安定した定電流電源であり、本実験でも脱塩および放電が良好に行われており、太陽電池は電気透析用の電源として適していると考えられる。この節で述べた実験では日射強度の時間変化がかなりあり、日射が弱い時は電流が小さくなり、脱塩速度も遅くなる。しかし濃度の測定時間間隔が日射強度のそれよりも充分大きいので、濃度変化のグラフには測定間隔内での脱塩速度の変化は現れず、平均電流値の一定電流での脱塩を行う場合と同様の形状になる。

3.6 大電流透析時における気体発生抑制

3.5.2 項でのモジュール4枚を並列接続しての電気透析では供給電流が大きかったために急速に脱塩が進行し、大量のイオンが生成、気体の抑制がほとんど行われなかった。これは、白炭電極のイオン吸着面積の不足によるものと考えられる。

これまで用いていた白炭電極においても、すでに表面積増大のために電極にスリットを入れる処理を施していたが、スリット数の増大は電極の機械的強度の低下につながる。そこで、ここでは白炭の本数を増やし、吸着面積を増やすことで、大電流による気体発生への対応を試みる。各槽に用いる電極白炭の本数を2本から4本へ増やし、表面積を増大させることとした。この実験では電源として直流安定化電源を使用する。

測定に関しての変更した条件を以下に示す。

- ・電源 : 1.5A 定電流電源
- ・電極 : 水素処理を施した白炭を各槽4本、計8本を使用

Fig.8に各槽の濃度および電極間電圧の時間推移を示す。

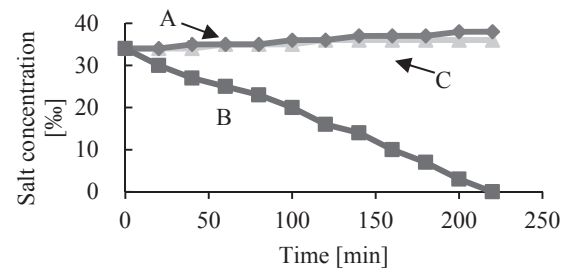
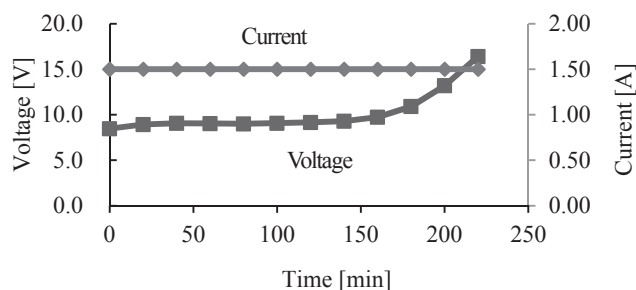


Fig.8 Result of desalination experiments using large hard-charcoal electrodes under 1.5 A constant current condition



(b) Time variation of voltage and current

Fig.8 Result of desalination experiments using large hard-charcoal electrodes under 1.5 A constant current condition (cont'd)

定電流 1.5A 通電により、脱塩速度が上昇し、220 分で B 槽の脱塩水濃度が 0.1‰に到達した。またその際の気体発生は A 槽では透析開始 30 分で細かい気泡が発生し C 槽では透析開始 180 分で極僅かな気泡を確認したが、測定終了時までその状態を維持し続けたので気体発生をほぼ抑制できたといえる。放電に関しても電極本数を増やしたことに起因する不都合は起こらなかった。これより、電極の表面積を増加させることで吸着能力も向上させることが可能であり、高速な脱塩かつ高いイオン吸着性能を発揮することができる可能性を見出した。

4. まとめ

本稿では、海水から淡水を精製することを目的とした電気透析装置を製作し、実験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 安定した脱塩速度を得るためには定電流電源を用いることが望ましい。
- 2) 水素処理を行った白炭を電極として採用することで、塩分濃度 0.1 ‰以下の水が得られ、気体の発生も抑制できる。
- 3) 透析終了後の透析装置を電池とすることができる。この「電池」は再び電気透析を行うための電源として用いることは困難であると思われるが、透析システムの制御用電源などの小電力電源としての利用が期待できる。
- 4) 太陽電池は電気透析用電源として有望である。太陽電池からの電流は日射強度により変化するが、「脱塩時間内における平均電流値」の定電流源と見なすことができる。

また、本研究では、太陽電池モジュール1枚を使用している電気透析では十分な電流を得ることができず、電流増大のためにモジュールの枚数を増やしたが、1枚のモジュールからの電流は簡易な集光装置の採用でも増大させることが可能である⁽¹²⁻¹⁴⁾。集光装置を利用することで、モジュールの面積（枚数）が小さくても電気透析を良好に行うことが可能となるものと考えられる。

今後の展開として、種々の寸法の装置および白炭電極の形状に対する適正電流値の決定、白炭のイオン吸着能力の向上、白炭電池の連続使用に伴う劣化の改善が挙げられる。また、実際にモデルを運用することを想定し、ある程度大きな発電電力の PV モジュールを電源とした装置の運転や、実際の海水を用いて

の電気透析を行い、電気透析の効率や装置への影響を観察し、実用化に至るまでの問題点などについての検討が必要である。

参考文献

- 1) E. Brauns, J. Bossaer, A study of electrodialysis operating with mixed flow mode, Separation and Purification Technology 98, 356-365 (2012)
- 2) P. Diaz, Z. Gonzalez, Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions, Desalination 344, 396-401 (2014)
- 3) G. Singh, S. Kumar and G.N. Tiwari, Design, fabrication and performance evaluation of a hybrid photovoltaic thermal (PVT) double slope active solar still, Desalination 277, 399-406 (2011)
- 4) 一般社団法人 浄水器協会ホームページ (2015 年 6 月閲覧)
<http://www.jwpa.or.jp/ro-ro-shikumi.html>
- 5) A. H. Galama, M. Saakes, et al., Seawater pre-desalination with electrodialysis, Desalination 342, 61-69 (2014)
- 6) Natasha C. Wright, Amos G. Winter V, Justification for community-scale photovoltaic-powered electrodialysis desalination systems for inland rural villages in India, Desalination 352, 82-91 (2014)
- 7) Caijuan Yan, Yasodinee Wimalasiri Kanaththage, et al., Graphene/Polyaniline nanocomposite as electrode material for membrane capacitive deionization, Desalination 344, 274-279 (2014)
- 8) K. Narimatsu, R. Nishimura, et al., Development of crop cultivation technology-Package that combines solar power and water-saving irrigation in dry land - Construction and characteristics of power generation system -, Proc. of JSES/JWEA/KSES Joint Conference, 501-504 (2012), Kitakyusyu
- 9) Y. Nakai, R. Nishimura, et al., Desalination experiments by electrodialysis using hard-charcoal electrodes and PV module, Proc. of JSES/JWEA Joint conference, 211-214 (2014), Iwaki, Fukushima
- 10) H. Yoshida, Effect of Polarities of Aromatic Compounds and Acidic Functional Groups of Carbon Surface on Adsorption, Kagaku kogaku ronbunshu 38(1), 102-109 (2012)
- 11) Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment -past, present and future (a review), Desalination 228, 10-29 (2008)
- 12) T. Kishimoto, T. Yamane and R. Nishimura, Improving the Performance of a PV module Using Non-expensive Sunlight Concentrators, J. of JSES, 29 (3), 29-34 (2002)
- 13) T. Umemori, R. Nishimura and K. Nishimori, Numerical Analysis of Power Output of PV Module with Portable Sunlight Concentrator, J. of JSES, 34 (2), 55-60 (2008)
- 14) T. Umemori, R. Nishimura and K. Nishimori, Improvement of Power Output of PV Module with Inexpensive Portable Sunlight Concentrator : Demonstration Experiment in Arid Land in Mexico, J. of JSES, 35 (1), 43-49 (2008)