

電気浸透脱水法における電極材料の評価に関する基礎的研究

吉田 裕志・石川 律子*・糸井 康彦

Fundamental Study on Estimation of Electrode Material for Electroosmotic Dewatering

Hiroshi Yoshida, Ritsuko Ishikawa*, and Yasuhiko Itoi

固液系混合物の電気浸透脱水法では脱水試料を挟む電極間に電場を印加するため、電極材料は電解の影響を受ける。また、電極と試料との相互作用から電極材料によっては対象物試料の汚染を生じたり、脱水分離液の清澄性などに影響を与える。したがって、本方法の実用化においては、電極材料の選定は安全性や環境問題の見地からも大変重要な問題である。

本研究では、製紙用白色粘土を脱水試料の構成粒子として使用し、電極として一般的な耐食性材料を含めた数種類の市販の電極用材料を用いて電気浸透脱水実験を行い、通電後の電極材料の表面分析、脱水分離液の溶液分析、および試料粒子の粉体特性などの測定によって電極材料の基本的評価を行った。その結果、実験範囲内ではステンレスや炭素材料が実用性において比較的適当であり、脱水処理目的に応じて使用すべきであることを明らかにした。

緒 言

電気浸透脱水においては、脱水に伴って電極と脱水試料との電気的接触抵抗の顕著な増加が脱水の進行を阻害する大きな要因となる^{1,2)}が、これに影響を与えるのが電極材料自体であり、電極材料と脱水対象試料との相互作用であると考えられる。また、電極材料によっては対象物試料の汚染を生じたり、脱水分離液の清澄性などに影響を与えることも考えられる。

電気浸透脱水に関する研究室や実験室規模の基礎的実験では電極材料として電気化学的に安定な白金が容易に用いられるが、白金は高価な材料であるため実装置で使用することはほとんど困難である。したがって、本脱水法の実用化のためには、脱水速度や到達含水率に注目するだけでなく、電極材料の選定が極めて重要な問題となる。

電気浸透脱水の実用化における応用方法は概略2つの方法に大別できる³⁾。1つは脱水対象物の中にさまざまな方法で電極を固定して電場を印加する固定電極法といえる方式⁴⁻⁶⁾であり、他方は電極に回転ドラムやベルトなどの機械類を利用した稼働電極法と呼べる

もの⁷⁻¹⁰⁾である。脱水対象物や処理目的に応じていずれかの方法を取るにせよ、装置構造や運転操作に基づく技術的視点から電極材料の選定を行うだけではなく、脱水対象物の汚染や水処理環境への影響などの安全性、また特にその経済性が考慮されなければならないであろう。近年、国内において主に上・下水汚泥を対象にして実用されつつある電気浸透脱水装置^{8,9)}は後者の方式に属しているが、開発企業はノウハウ(know-how)の関係から電極材料の詳細や脱水分離液の性状などの測定データについては明らかにしない場合が多い。また、電極材料についての報告も数少なく^{5,6,11,12)}、実験的背景が明らかにされている研究はほとんど見られないのが現状である。

本研究では、製紙用白色粘土を脱水対象試料の構成粒子として使用し、電極用材料としては容易に入手できる市販の耐食性材料を含めた数種類の材料を用いて回分式装置で電気浸透脱水実験を行い、電場印加による通電後の電極材料の固体表面分析および脱水分離液の溶液分析の測定、また、試料粒子と電極材料との相互作用の影響を調べるために脱水後の粉体粒子の比表面積測定などから実用性に対する電極材料の基本的評

* 平成8年度物質工学科卒業生(現 大昌電子(株))

価を行った。

1. 電極反応

湿潤粒子充填層を挟む電極間に直流電場を加えると、粒子層中の水の電気分解によって陰陽の各電極において、中性溶液中では以下のような電気化学的反応が起こることによって電流が流れる。すなわち、陽(+)極では次のような酸化反応によって酸素ガスが発生する。



また、陰極(-)においては次の還元反応により水素ガスが発生する。



したがって、陽極、陰極での電極反応は異なり、陽極近傍は酸性、陰極近傍はアルカリ性雰囲気になるため、陰陽の各電極材料はそれぞれ別個に考慮されなければならないが、特に酸化腐食が起こりやすい陽極の方が電極材料として問題を有するといえよう。

なお、試料粘土粒子からの水中への種々の溶解成分(イオン)が電極反応においてどのような影響を及ぼすか、これを推測することは極めて困難である。また、それぞれの電極における反応から生ずる水素イオン(H^+)や水酸基イオン(OH^-)が脱水の進行する湿潤粒子層内で起こす現象や作用についても大変複雑であると推察される。

2. 実験および測定

2.1 電気浸透脱水実験装置および方法

電気浸透脱水実験には、Fig. 1に示すような回分式装置を使用した。装置は主に絶縁性のアクリル樹脂で出来ており、円筒状の脱水試料充填槽、圧縮圧力用ピストン、上下一対の濾材(濾紙)および電極から成る。上部および下部電極間の湿潤粒子試料層は電極との接触が良好に維持されるようにピストンによって圧縮荷重圧力が加えられると同時に電場が印加され、電気浸透作用によって試料層は下方へ脱水分離される。

実験試料には製紙用白色粘土(商品名:ジークライト)の粉体粒子を脱イオン水と攪拌混合し、固体濃度4.9 wt%に調製したものを使用した。これを脱水槽に充填し、圧縮用ピストンによって一定荷重圧力を充填試料に加えて上下両排水面から圧搾脱水し、予め含水率の様な湿潤粒子層を調整した。その後荷重圧力を維持した状態で、粒子層の上下両電極間に定電圧条件下で直流電場を印加し、電気浸透脱水実験を行った。なお、電極の極性は粒子のゼータ電位の極性から上部

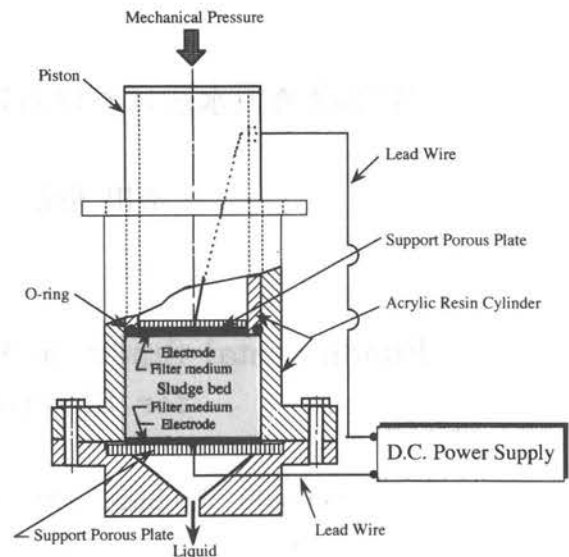


Fig.1 Batch-type experimental apparatus for electroosmotic dewatering

を陽極、下部を陰極とした。

電極材料には、一般に市販されている銅金網(線径0.22 mm, 32 mesh)、ステンレス金網(オーステナイト型, 線径0.22 mm, 30 mesh)、チタン金網(線径0.3 mm, 30 mesh)、耐食性合金材料のインコネル板(厚さ0.2 mm)を、また、一般黒鉛材料板(厚さ3 mm、日本カーボン(株)製 EGF-262)、炭素繊維複合材料板(厚さ2 mm、日本カーボン(株)製 CCM-190C)の6種類のものを使用した。なお、比較のための基準として白金板も使用した。インコネル板および白金板は穴空き多孔板に加工して用いた。

2.2 電極固体表面および脱水分離液の分析測定

電気浸透脱水実験後、すなわち通電後の電極材料の固体表面の分析には、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析装置、また薄膜X線回折装置を用いた。なお、実験に供しない電極材料の固体表面分析測定も同様に行い、比較検討することから電極材料の評価を行った。また、脱水分離液の溶液分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置、pHメーター、そして電導度計を使用して分析測定を行なった。

2.3 粉体粒子の比表面積測定

試料粒子と電極材料との相互作用の影響を調べるために脱水後の粉体粒子の比表面積を流動式比表面積自動測定装置(マイクロメリティックス社、フローソープII2300)を使用して粒度測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 定電圧操作による電気浸透脱水実験における電流の経時変化

電気浸透脱水実験は定電圧操作で行ったので、脱水の進行に伴う試料層の電気的抵抗変化によって試料中を流れる電流は時間の経過とともに変化するようになる。Fig.2には電極材料を変えたときの電流値の経時変化を示した。図の縦軸の電流値 I/I_0 は、測定誤差を考慮して、脱水時間 t における電流の値 I を初期値 I_0 で割って無次元化して表したものである。図の結果より、炭素電極（一般黒鉛材料電極）を除いて、いずれの電極材料においても実験開始初期に一旦電流値が急増し、その後脱水の進行とともに減少する傾向があることがわかる。そして、試料層の電気的抵抗および電極と試料との電気的接触抵抗が著しく増大すること

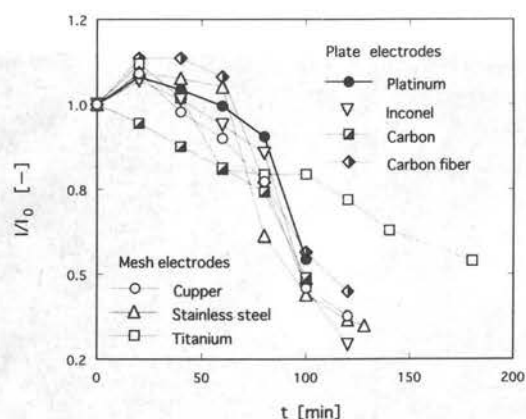


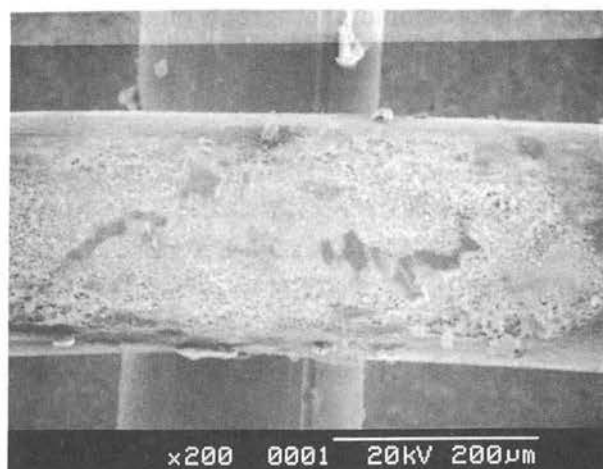
Fig.2 Time variations of dimensionless electric current with various electrode materials

によって電流値は極めて小さくなり、脱水が終了するようになる。この実験初期における電流値の増加は通電による電極の溶解などに起因するものと考えられるので、この点からは炭素電極が適当な材料と推察することができる。また、チタン電極の場合は他の材料に比べて、脱水時間の経過に伴う電流値の減少速度は比較的小さく、電気的接触抵抗の増加を抑制する傾向があることが示唆された。

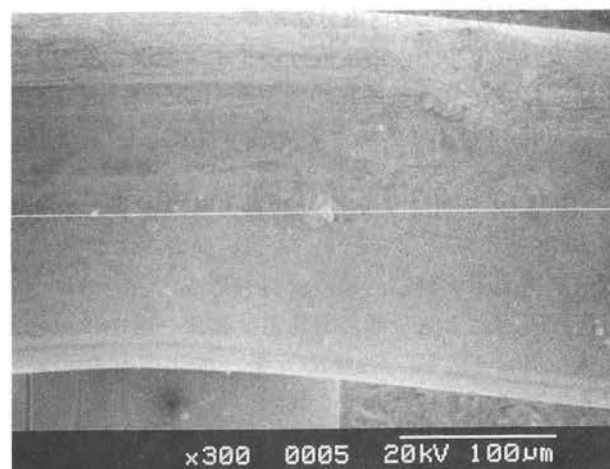
3.2 電極材料の表面分析結果

脱水実験後に使用した電極材料の陰陽の電極について、走査型電子顕微鏡（SEM）による材料表面の観察と顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分析装置（EDX）による材料表面上の元素分析、また、薄膜X線回折装置（XRD）による電極材料表面近傍の元素分析によって定性的分析測定を行った。

Fig. 3 (a), (b)は銅金網を用いた場合の陰陽両極の電極表面のSEM写真である。銅電極の場合、陰極に対して陽極の損傷が顕著であることがわかる。チタン電極についてもほぼ同様な結果が得られた。Fig. 4 (a), (b)はステンレス金網状電極の場合である。写真からわかるように、ステンレスの場合は陽極での損傷も比較的小さいことが認められた。また、多孔性板状材料を用いた白金電極および炭素電極の場合、陰陽両極ともSEM写真の結果はほぼ同じで変化はほとんど起こらないことが確認された。しかし、炭素繊維複合材料の場合は陽極の方が線状繊維の損傷が顕著に見られた。また、Fig. 5は耐食性合金のインコネル板状材料を使用した場合の陽極のSEM写真の結果であるが、

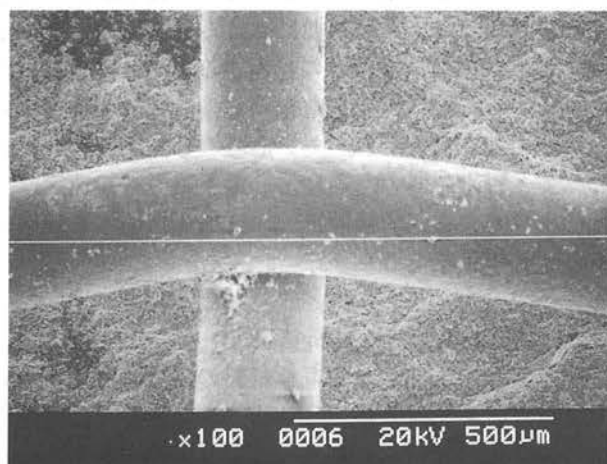


(a) Anode

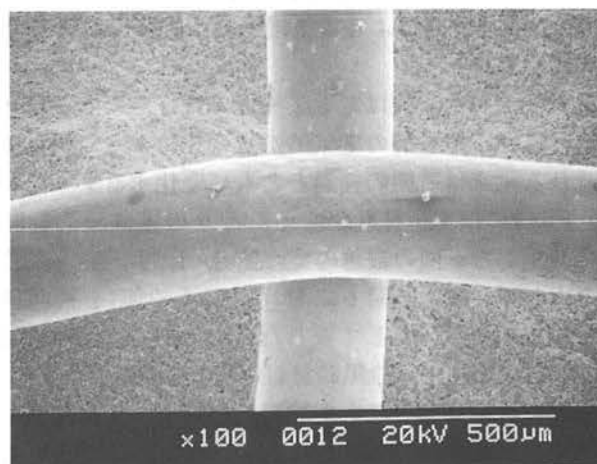


(b) Cathode

Fig.3 Microscopic photographs of copper electrodes by SEM after experiment



(a) Anode



(b) Cathode

Fig.4 Microscopic photographs of stainless-steel electrodes by SEM after experiment

平滑な表面を示した陰極に対して、陽極は写真のように表面全体に無数の細かい亀裂が入り、損傷を受けることがわかった。

EMAXおよびXRDによる電極材料の陰陽両電極の元素分析結果からは特に変化は認められなかった。なお、XRDの測定において酸化物の検出は困難であった。以上の結果を表に整理したものがTable 1である。表において、EMAXによる分析で検出された元素記号の中で、電極材料成分以外の元素は付着試料中成分であると推察される。

顕微鏡観察およびX線解析の以上のような結果からは、白金を除くとステンレスおよび炭素材料が電極として適当であると考えられる。

3.3 脱水分離液の溶液分析結果

脱水分離液中への溶出成分のイオン濃度の分析測定を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) を用いて行った。また、pHメーターおよび電導度計による溶液分析を行った。

Table 2に使用した各電極材料の通電前後の脱水分離液のICP分析結果を示す。なお、通電前の脱水利は電気浸透脱水実験前の調整試料を形成するために行った圧搾脱水による分離液である。また、表中に示した元素以外にAl, Fe, Ca等の元素が検出されたがいずれも極微量であったのでこれらの数値については示していない。表中の数値はイオン濃度であり、電極材料には依存せずにKイオンおよびNaイオン濃度が高いことがわかる。一般に粘土はその構造に由来して粒子表面に陽イオンを吸着している。したがって、上記の

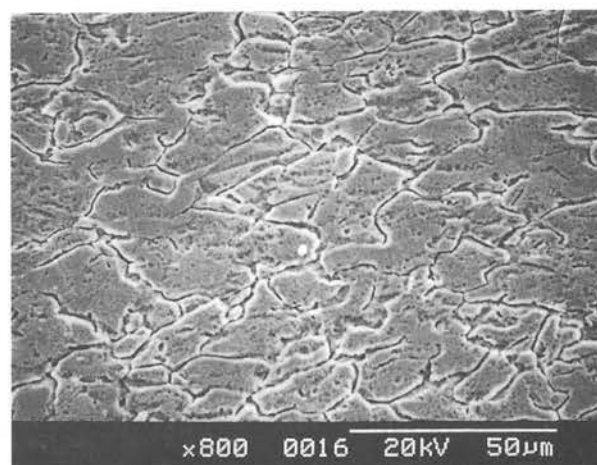


Fig.5 Microscopic photograph of inconel anode electrode by SEM after experiment

イオンは実験試料の粘土粒子からの溶出成分であると考えられるが、Naイオンについては各電極材料とも通電後に濃度が増加していることがわかる。また、他の微量濃度のイオンも炭素材料の場合を除いて全般的には通電後増加する傾向が見られる。しかし、炭素電極を用いたときの通電前後の微量成分のイオン種濃度は逆に減少する傾向を示し、しかもその濃度変化は大きいことがわかる。これは、使用した電極の中で炭素板だけが多孔質材料で、また板厚が大きかったことから、材料表面や空隙などにイオンが吸着されたためであると推測できる。この点からは炭素電極が適当であ

Table 1 Experimental results of electrode materials measured by Scanning electron microscope (SEM), Energy microanalyzer of X-ray (EMAX), and X-ray diffractometer for thin films (XRD)

Materials	Electrode	SEM	EMAX	XRD
Platinum	Anode	○	Pt, Si	Pt
	Cathode	○	Pt	Pt
Copper	Anode	●	Cu, Si	Cu
	Cathode	○	Cu, Si	Cu
Stainless steel	Anode	○	Cr, Fe, Ni, Mn, Si, Al	Cr, Fe, Ni, Mn
	Cathode	○	Cr, Fe, Ni, Mn, Si	Cr, Fe, Ni, Mn
Titanium	Anode	●	Ti, Si, Al	Ti
	Cathode	●	Ti, Si, Al	Ti
Inconel	Anode	●	Cr, Fe, Ni, Si	Cr, Fe, Ni
	Cathode	○	Cr, Fe, Ni	Cr, Fe, Ni
Carbon	Anode	○	C, Si	C
	Cathode	○	C, Si, Ca	C
Carbon fiber	Anode	●	C, Si, Ca, Al	C
	Cathode	○	C, Si	C

(Notice) ● : Recognition of corrosion, ○ : Almost no corrosion

Table 2 Experimental results of drained water measured by Inductively coupled plasma radiation spectrometer (ICP)

Materials	Experiment	Si	K	Ti	Mg	Na	C
Platinum	Before	0.814	9380	0.009	1.060	744.0	
	After	1.180	≥10000	0.039	0.050	775.5	
Copper	Before	1.880	≥10000	0.006	1.725	1071.0	
	After	1.775	≥10000	0.040	1.500	1430.0	
Stainless steel	Before	0.434	≥10000	0.059	1.180	1091.0	
	After	1.745	≥10000	0.003	1.660	1360.0	
Titanium	Before	0.014	8165	0.043	0.017	678.0	
	After	0.161	8300	0.033	0.004	797.0	
Inconel	Before	0.540	≥10000	0.022	0.539	1230.0	
	After	1.383	≥10000	0.039	1.515	3135.0	
Carbon	Before	1.290	9930	0.199	0.985	747.5	23.6
	After	0.030	≥10000	0.037	0.374	796.0	21.7
Carbon fiber	Before	0.015	8300	0.032	0.034	763.5	30.1
	After	0.390	≥10000	0.034	0.010	846.0	32.1

(Notice) Before ; Before dewatering experiment, After ; After dewatering experiment
Unit of numerical values ; parts per million (ppm)

ると示唆されるが、表中のCの測定値に示されるように、炭素繊維材料と同様に、炭素の微細粒子が脱水液中に溶存するようになることは液の清澄性の見地からは大きな欠点となる。なお、他の電極材料については材料成分が液中に特に目立って検出されることはなかった。

Table 3には脱水分離液のpHと電導度 λ の通電前後の測定結果を示した。これらの結果からは電極材料の種類によって特に明確な傾向は見られなかったが、全体としては通電後にpH値が増加する傾向を示す材料があり、また、電導度の値は炭素繊維材料以外は通電前後でほとんど変化していないことが認められる。

3.4 固体粒子の比表面積測定結果

電気浸透脱水による電極材料と固体試料粒子との相互作用を調べるために、脱水実験後に生成する湿潤ケーキ中の粉体粒子の単位質量当りの比表面積 S_w を流動式ガス吸着法で測定した。4種類の電極材料を用いた場合についての測定結果を実験に供しない原試料の測定値とともにTable 4に示す。表において、電気化学的に安定な白金の場合の値が最も小さく、これを測定誤差と考えると、他の電極材料の測定値は原試料を基準として約10%の誤差範囲内にあり、実験前後で大きな変化はないものと考えられる。

結 言

製紙用白色粘土を脱水対象試料粒子として使用し、電極用材料としては市販の銅、ステンレス、チタン、インコネル、炭素（一般黒鉛）、炭素繊維複合材料を用いて電気浸透脱水実験を行い、実験後の電極材料の固体表面分析、脱水分離液の溶液分析、および粉体粒子の比表面積測定などから実用性に対する電極材料の評価を経済性も含めて総合的に行ったところ、実験範囲内ではステンレスおよび炭素材料が概ね適当であることがわかった。

ステンレスや炭素は材料として比較的安価である。しかし、炭素材料は脆弱な性質を有している。したがって、前述の稼働電極法による電気浸透脱水ではステンレス材料が、固定電極法ではステンレスおよびカーボン材料が実用的であるといえる。なお、ステンレスと炭素の複合材料が今後検討すべき電極材料として期待できるものと推察される。

[謝辞] 本研究は、平成8年度文部省特定研究経費の援助によるもので、ここに付記して謝意を表します。

Table 3 Experimental results of drained water measured by pH-meter and Electro-conductivity meter

Materials	Experiment	pH [—]	λ [S/m]
Platinum	Before	7.93	86.2
	After	7.66	78.8
Copper	Before	7.76	92.4
	After	7.65	69.7
Stainless steel	Before	7.83	98.3
	After	7.79	79.6
Titanium	Before	7.91	91.4
	After	8.99	90.6
Inconel	Before	7.73	10.7
	After	7.72	83.8
Carbon	Before	7.35	10.1
	After	8.59	10.1
Carbon fiber	Before	7.89	94.2
	After	10.80	97.6

(Notice) Before ; Before dewatering experiment
After ; After dewatering experiment

Table 4 Experimental results of solid particles in dewatered cake measured by Automatic surface area analyzer

Materials (Electrode)	S_w [m ² /kg]
Original particles	2792
Cake (Platinum)	2494
Cake (Copper)	2744
Cake (Stainless steel)	2527
Cake (Inconel)	2748

上記研究経費の申請研究題目の選考採択に携わっていただいた本校教職員の方々に厚くお礼申し上げますとともに、ここに慎んでその研究結果をご報告致します。また、炭素材料電極を提供していただいた日本カーボン株式会社にも感謝申し上げます。

使用記号

I = electric current at t [A]
I₀ = initial value of I [A]

pH = potential of hydrogen [-]
 S_w = specific surface area of particles [m^2/kg]
 t = dewatering time [min]
 λ = specific electric conductivity [S/m]

引用文献

- 1) Yoshida, H., T. Shinkawa and H. Yukawa: J. Chem. Eng. Japan, 18, 337 (1985)
- 2) Yoshida, H.: Drying Technology, 11, 787 (1993)
- 3) Danish, L. A.: Report for the Canadian Electrical Association, 716 U 629, p. 71, New Brunswick Research and Productivity Council, Canada (1989)
- 4) Sprute, R. H. and D. J. Kelsh: World Congress I of Chemical Engineering, 4, 142 (1981)
- 5) Lockhart, N. C.: Colloids and Surfaces, 6, 253 (1983)
- 6) H. S. Muralidhara (ed.): "Advances in Solid-Liquid Separation", p. 241, Battelle Press (1986)
- 7) 山口, 新井, 松下: 用水と廃水, 28, 370 (1986)
- 8) 富士電機(株): 技術資料およびカタログ (No. K907) (1987)
- 9) 神鋼パンテック(株): 技術資料およびカタログ (No. 8701-4) (1987)
- 10) Kondoh, S. and M. Hiraoka: Wat. Sci. Tech., 12, 259 (1990)
- 11) Sunderand, J. G. and C. L. Cacicedo: U. K. Patent, No. 1414564 (1975)
- 12) An article in Water Quality International, No. 2, p. 30 (1990)

小山工業高等専門学校 物質工学科

E-mail address : yoshida@oyama-ct.ac.jp

(受理年月日 1997年 9 月30日)