

日本大学 生産工学部
都市工学

正会員 金井昌邦
〇 三森昭彦

1. 目的

廃水処理法として電気分解法が用いられたのは、歴史的には古い。しかし電解時に陽極に生成する酸化物質による電流低下のために、一時顧みられなかった。その後、酸化物質に対する対策として、多くの人々によって種々の試みがなされている。当グループは、一般廃水処理法として、有機化合物を用いる有機化合物電解法の研究開発を進めている。今回は、主として電解時の陽極に対するハロゲンの作用の特にF、Clの経時変化を顕微鏡観察等により述べるものである。

2. 実験

純水(イオン交換樹脂による)を用い、ハロゲン濃度の500ppmを原液とした。ハロゲン化合物は、 CaCl_2 の1ℓビーカー5ヶと CaF_2 の1ℓビーカー5ヶを直列に接続し、3日後、5日後、7日後、9日後、11日後と各々の試料を1ヶづつはした。但し、印加電圧は、76Vから72V、電流は途中変化し約3mA(初日)→9mA(3日後)→7mA(5日後)→2mA(7日後)→58mA(9日後)→25mA(最終日)であった。

極板は、陽極にAl板、陰極にCu板を次の前処理を行って用いた。Al板およびCu板を重クロム酸濃液に10分間浸漬し、純水で洗浄した。また、Al板は、更にリン酸(35%)・フクロム酸(Cr_6)として20%(98℃)に5分間浸漬した後水で洗浄した。そして水で洗浄後のAl板、Cu板をデシケーター中で乾燥(12時間)後、厚み、質量の測定および顕微鏡観察

表-1. 実験結果: Al板の厚みと質量の経時変化

ハロゲン化合物	項目	電解時間(日)	3	5	7	9	11
CaCl_2	厚み	水洗浄後	0.996 ¹	0.991 ⁷	0.994 ²	0.989 ⁸	0.998 ⁰
		リン酸・フクロム酸濃液洗浄後	0.999 ⁰	0.979 ⁰	0.985 ⁴	0.981 ⁰	1.001 ⁰
	質量	水洗浄後	0.988 ³	0.972 ⁸	0.967 ⁵	0.965 ⁸	0.950 ⁹
		リン酸・フクロム酸濃液洗浄後	0.987 ⁸	0.972 ³	0.966 ⁷	0.965 ⁰	0.949 ⁷
CaF_2	厚み	水洗浄後	0.983 ⁵	—	0.988 ⁴	1.292 ³	1.164 ⁷
		リン酸・フクロム酸濃液洗浄後	0.986 ⁹	0.986 ⁹	0.976 ⁸	1.029 ⁶	1.027 ⁹
	質量	水洗浄後	0.988 ⁴	0.973 ⁹	0.968 ⁴	0.995 ⁴	0.981 ⁷
		リン酸・フクロム酸濃液洗浄後	0.987 ⁴	0.971 ⁷	0.965 ⁸	0.976 ⁹	0.966 ²

注) 但し、表中の値は、電解時のAlの厚さおよび質量を1.とした比の値。

図-1. Al板の厚みの経時変化

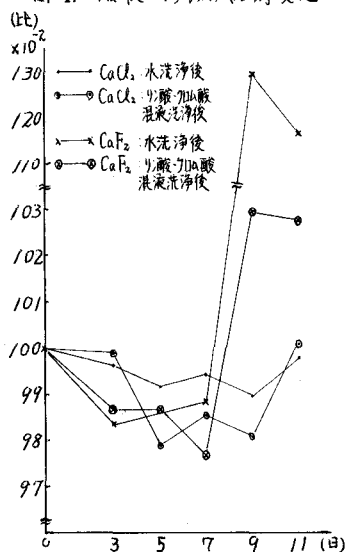
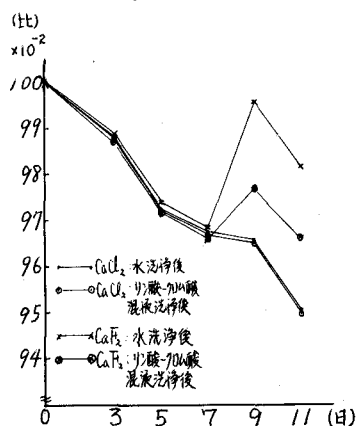


図-2. Al板の質量の経時変化



し、初期データ(厚み約0.41mm、質量約72gr)とした。尚、表-1の処理後のデータは、電解後のAl板を純水で洗浄しデシケータ中で12時間乾燥し、測定および観察した後、再度リン酸-クロム酸混液および水洗浄後測定および観察した。図-1、および図-2は、表-1をグラフに表わしたものである。

3. 結果 1) 厚みの経時変化 CaCl_2 の

場合: 9日迄は一樣に減少しているが、その後は逆に増加の傾向を示している。 CaF_2 の場合

7日迄は一樣に減少しているが、その後は逆に増加している。この増加量は CaCl_2 に比して大きい。

2) 質量の経時変化 CaCl_2 の場合: 電解時間の経過と共に一樣に減少傾向を示している。また、水洗浄後およびリン酸-クロム酸混液水洗浄後の質量変化は微小である。 CaF_2 の場合: 7日迄は CaCl_2 の場合と同じ傾向をとっているが、9日以後は増加し、水洗浄後とリン酸-クロム酸混液水洗浄後の質量変化も無視できない。この傾向は、厚みの経時変化に比例している。

4. 総括

1) CaCl_2 の場合の厚みと質量は、7日迄は比例(減少)しているが、電解時間が長くなると、厚みは増す傾向に対し、質量は一樣に減少の傾向を示している。この傾向は、 CaF_2 の場合にもあてはまる。

2) CaF_2 の場合、9日の時点で厚みは初期の値以上になるが、質量は増加しても初期の値以下である。これは、マイクロメータによる測定誤差、Al板の場所による不均一さ、および電解時に発生する白色の綿状の析出物(水酸化アルミ、その他と思われる)がAl板への附着によるものと思われる。特に、この影響は CaF_2 の場合に顕著で、写真-1、および写真-2を比較することにより明らかである。

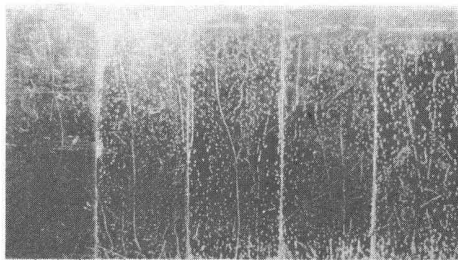
3) 写真-1は CaCl_2 の場合であるが、電解時間経過と共にAl板への白色綿状附着物は多くなる(但し CaF_2 の場合に比して極く少量)が、水洗浄で始めに脱落するのに対し、 CaF_2 の場合は水洗浄では始めに落ちず、リン酸-クロム酸混液水洗浄後でも脱落しない。従ってこの白色綿状析出物は、単なる酸化物とはいえない。

4) Cl^- と F^- との陽極(Al)への作用の顕著な相違は、写真-1と写真-2との比較から明らかである。 Cl^- の場合は、電解時間経過と共にAl溶出後の跡は初期の板工の傷に沿って深くえぐられるように進み、またその断面積は大きくなるのに対し、 F^- の場合は、深さ、断面積の変化よりも溶出の跡が板工に一樣に分布することである。

5) また、 CaF_2 の場合は、前者と比較して、白色綿状の析出物がAl板工を覆い、厚みの減少を防止している。尚、この附着物の性質については、目下調査中である。

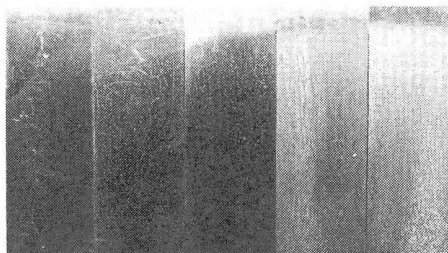
6) Cl^- の場合は、極板が角および縁の消耗度が大きく、かつ脆弱となる。

写真-1. CaCl_2 の場合のAl表面の経時変化(リン酸-クロム酸混液水洗浄後)



i) 0日後 ii) 5日後 iii) 7日後 iv) 9日後 v) 11日後

写真-2. CaF_2 の場合のAl表面の経時変化(リン酸-クロム酸混液水洗浄後)



i) 0日後 ii) 5日後 iii) 7日後 iv) 9日後 v) 11日後