

日本大学生産工学部, 都立高専* (学) 鈴木 秀治, (正) 金井 昌邦, (正) 三森 照彦*

目的: 廃水処理としての電解法の研究開発が進められているが, 電解時の陽極の酸化問題に対する基本的な解明はせよもすると顧みられていない。前回の本講演会において 電解時にハロゲンイオンの存在する場合の陽極 (Al) の消耗度とファラデーの法則との関係, 及び定電圧下の電流経時変化について述べた。電解条件は静水, 及び攪拌状態, ハロゲンイオンは 塩素 (NaCl , CaCl_2) と弗素 (NaF , NaCl) を用いた。

今回は, 流水状態での電流の経時変化, 電解時の析出物 及び陽極表面のX線回折による構造解析を試みた。

実験方法: 電解槽 (槽容量約 $100 \times 110 \times 250 \text{ mm}$) に, 陽極にAl (純度99.999%) 陰極にCu (大きさ $45 \times 50 \text{ mm}$) を各6枚 (間隔約33mm) 配列し, 定電圧電源 (500V-500mA) に接続した。各極板は直列接続とした。槽には電解液 (イオン交換水 (抵抗 $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以上) に各ハロゲン化合物の規定溶液) を定量注入ポンプ (本実験ではいずれも1/2) で流入した。電流の経時変化を測定しながらX線回折用試料を作成した。

実験結果:

I] 電流の経時変化: 1). 純水の場合は, 電流の経時変化は急速に一様に低下し, Al表面の不動酸化がわかる (Fig. 1)。2). CaCl_2 (Clとして50ppm) の場合は, 定電圧 (1V) のもとで一一定電流が流れる (Fig. 2)。Clとして20ppm 溶液の実験では, 約4時間30分ほど割合に低下した (10V-定)。40ppm 溶液では, 一定電流が流れる (10V-定)。3). CaF_2 (溶解度16%であるので20%) の場合は, Fig. 3に示す如く, 電流低下がみられるが槽内に CaF_2 10gを懸濁液にして2度目の添加後は一様に増加した。しかし この状態の電極 (Al) が一旦空気に触れると再度電流増加をみるに至るまでにはかなりの時間を要する。

II] 電解時の析出物のX線回折及びセーテ電位: 本実験についてのみ静水状態でおこなった。 CaF_2 及び CaCl_2 電解液は共にF, Clとして500ppm溶液, NaF及びNaCl電解液はF, Clとして200ppmを用いた。Table 1. に結果を示す。

III] 陽極Al表面の酸化皮膜は非常に薄いのでX線回折は不可能であるとみられる。本実験では, なるべく長時間電解を試み板状のなるべくX線回折実験を行なったが試料面は多孔性故に, X線が散乱してしまい地金のAl構造しかでてこない。この板状試料を300 μm のプレスで加圧した結果も同様にAl構造しかでなかった。(Photo 1からPhoto 4参照)。電流の経時変化の測定と試みAl板試料 (純水: Fig. 1, CaCl_2 : Fig. 2, CaF_2 : Fig. 3) をデシゲータ内で電解後表面を真鍮製ガラスでこすり, 剥離した微粉末試料を用いたデフラクトメータ分析結果をPhoto 5からPhoto 10に示す。

純水の場合はAlと $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ が, CaCl_2 の場合はAlとZnが現われる。 CaCl_2 の場合

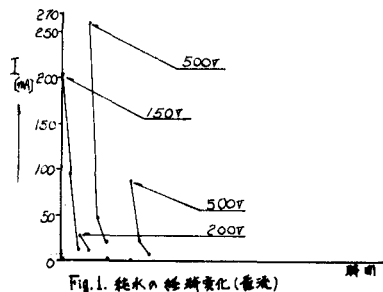


Fig. 1. 純水の電流経時変化 (電流)

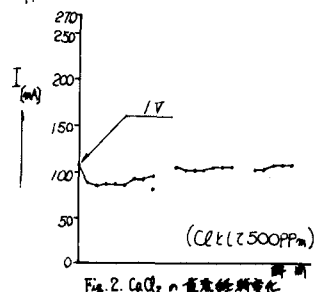


Fig. 2. CaCl_2 の電流経時変化

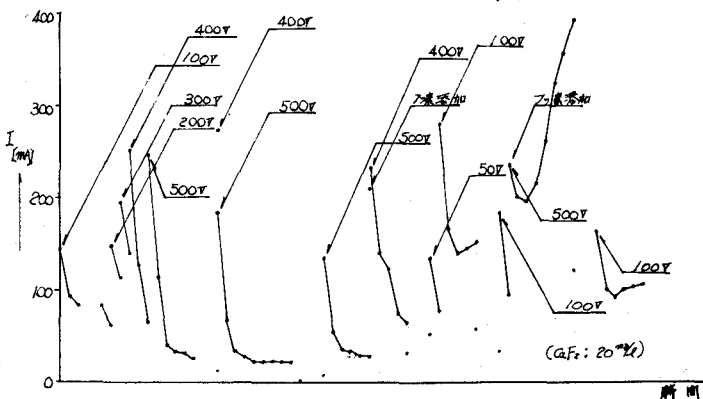


Fig. 3. CaF_2 の電流経時変化

には、ごく軽くブラッシングしただけ時に剥離した部分(オ1回ブラッシング)と、強くブラッシングして剥離する部分(オ2回ブラッシング)とに分け、更にオ1、オ2回ブラッシングの結果得られる粉末を各々微粒子(白色物)と粗粒子(薄灰黑色)とに分けた。オ1回ブラッシングの微粒子には CaF_2 と $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ 、粗粒子には Al 、 CaF_2 、 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ が、オ2回ブラッシングの微粒子には Al 、 CaF_2 、 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ が、粗粒子には Al 、 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ のZθが観察される。

考察: 1) 加圧しても粉末のオオでは地金の Al のZθしか表われない。酸化皮膜が非常に薄いこと及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ が多孔性によるものと考えられる。2) 粉末試料ではいずれの場合も Al_2O_3 のZθは見出されない。しかし下ろし水の場合は明らかに電流低下が生じていることから酸化皮膜の生成が起きている。3) CaF_2 の場合は低濃度では、電流低下が見られるが CaF_2 を20g添加後一様に増初した時奥で粉末試料を作成した。X線回折の結果は Al_2O_3 のZθは認められないが地金の Al 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ のZθが観察される。4) CaF_2 の場合のオ一回及びオ二回のブラッシング試料のX線回折の特徴は、 CaF_2 のZθが認められ、やはり Al 基盤内にもど侵入していることが判り、電流の増加の要因と考えられる。5) 粉末試料は通電後デジタ内で乾燥後作成するために電解時の Al 表面では Al 基盤内にもど CaF_2 の形で侵入しているかは定かではない。電流増加現象は、電解時に遊離 F^- イオンが Al^{3+} イオンを引き出す作用をし

抵抗体
となり
ないも
のと考
えられ
る。

6) 従っ
て、今
後の課
題は湿
潤状態
でのX
線回折
と試み
上記の
点を明
らかに
したい
。

Table I. 電解時析出物のX線回折ピーク電位

電解液	X線回折	ピーク電位			
		平均値	中央値	最大値	最小値
CaF_2	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	19.280°	17.12°	22.17°	17.09°
CaCl_2	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	832.625	898.97	993.14	614.80
NaF	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	79.366	80.73	97.86	63.61
NaCl	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	477.721	477.67	562.43	392.64

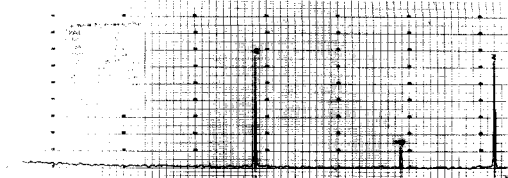


Photo 1. 標準試料 Al (加圧: Count Full Scale (C.F.S.): 1000 c.p.s.)



Photo 6. CaCl_2 の粉末試料 (C.F.S. 1000 c.p.s.)

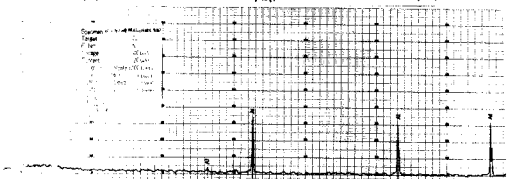


Photo 2. 純水での Al (加圧: C.F.S. 1000 c.p.s.)



Photo 7. CaF_2 のオ一回ブラッシング 微粒子 (C.F.S. 500 c.p.s.)

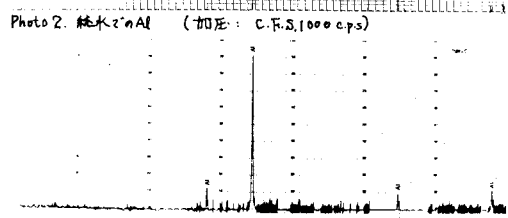


Photo 3. CaCl_2 での Al (加圧: C.F.S. 2000 c.p.s.)

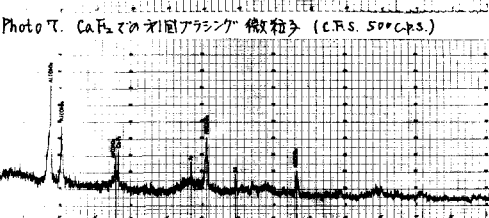


Photo 8. CaF_2 のオ一回ブラッシング 粗粒子 (C.F.S. 250 c.p.s.)

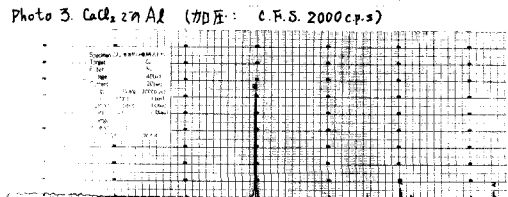


Photo 4. CaF_2 での Al (加圧: C.F.S. 2000 c.p.s.)

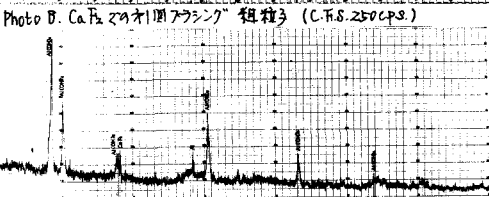


Photo 9. CaF_2 のオ二回ブラッシング 微粒子 (C.F.S. 250 c.p.s.)

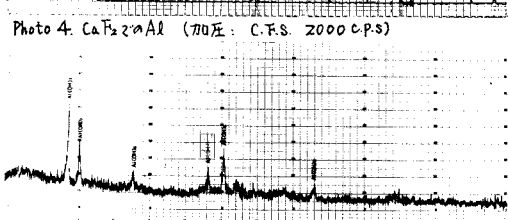


Photo 5. 純水での粉末試料 (C.F.S. 250 c.p.s.)

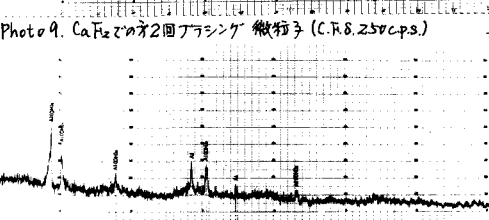


Photo 10. CaF_2 のオ二回ブラッシング 粗粒子 (C.F.S. 250 c.p.s.)