論文

黒鉛電極に関する研究(第5報)*

(食塩水電解のさいの電解板の消耗におよぼす硫酸根の濃度、液性、液温および電流密度の影響について)

岡田辰三** 吉沢四郎** 石川忠夫**

Studies on the Graphite Electrode (Fifth Report)

(The influences of sulphate ion concentration, acidity and temperature of electrolyte and anodic current density on the corrosion of anode graphite in electrolysis of sodium chloride solution by the amalgam process)

by

Shinzō OKADA, Shirō YOSHIZAWA and Tadao ISHIKAWA
(Kyoto University)

The suitable electrolytic conditions, in order to minimize the corrosion of anode graphite in electrolysis of sodium chloride solution by the amalgam process, were investigated about sulphate ion concentration, acidity, temperature of electrolyte and anodic current density.

Influence of sulphate ion concentration—No effects were found with less 3gr SO_3 per liter of brine (saturated sodium chloride solution), but the corrosion increased sharply with the concentration above 3gr SO_3 per liter, so that this value seems the limiting concentration of sulphate ion in brine.

Influence of acidity of brine—No effects were found with acidities from pH 3 to 1 N, but anode graphite corroded remarkably as the pH value increased above 3, so that it were confirmed that the pH value of brine must be kept below 3.

Influence of temperature —The least corrosion was obtained at 50 to 70°C, and a distinguished influence was observed at below room temperature. Accordingly, the temperature must be kept at from 60 to 70°C.

Influence of anodic current density—The least corrosion was obtained at anodic current density of about 25 amp. per dm^2 , and the maximum corrosion was found at 8 to 10 amp. per dm^2 . It is to be noted that distinguished influences were obtained at lower current density and temperature.

From the above results, it was concluded that the best electrolytic conditions were as follow:—

Sulphate ion concentration: below 3gr SO_3 per liter.

Acidity: from pH 3 to 1 N.

Temperature: from 60 to 70°C.

Anodic current density: from 20 to 25 amp. per dm^2 . (Received Nov. 11, 1957)

1. 緒 言

水銀法食塩水電解において、電解液中に不純物として含まれている硫酸根が、電解板(水溶液電解用人工黒鉛陽極の通称)の消耗をもたらすが、その消耗の機構が、黒鉛の六炭環網平面層構造の層面に垂直な方向に侵食されて、一酸化炭素、炭酸ガスなどとなって消

耗する純化学的な消耗であり、膨潤(網平面層への側面からの水平方向の侵食)が関与していないことについては、前報¹⁾で報告したとおりである。

本報では電解液中の硫酸根の許容含有量、ならびに電極の消耗におよぼす液温、液性、陽極電流密度の影響について検討した結果を報告する。

2. 実 験

(1) 試料黒鉛 本邦産の普通級電解板を Fig. 1

* 原稿受付 昭和32年11月8日

** 正員 京都大学工学部

Fig. 1 Test piece

Fig. 2 Electrolytic cell

に示したように、 $20 \times 30 \times 5$ mm の大きさに調製し、その表面は JIS での #46-K のグラインダーで仕上げてある。 20×5 mm の面に約 $1\phi \times 1$ mm の穴を 10 mm の間隔で 2 個作っており、Fig. 3 に示した陽極支持具の白金針にかかるようにしてある。

(2) 電解液 電解液は現場の実際の条件に近いように、飽和食塩水を使用した。硫酸根を含ませるときには、ぼう硝を添加し、液性の調節には塩酸を使用した。

(3) 実験装置 Fig. 2 に電解装置を示してある。A はホーローの容器 (径約 30 cm, 深さ約 15 cm, 容量約 10 l), B は陰極水銀の容器で、肉厚のガラス器である。C は水銀で、現場のように流動させることは困難であるから、アマルガムでのナトリウム濃度を考慮して、通電量から計算してのナトリウム理論析出量を完全に含む量の 3 倍以上を使用した。それでも、アマルガムの解こうのために電解液の pH があがろうとするので、塩酸の添加により、pH の維持をはかった。D は解こうによる水素が、陽極ガスに混入してくるのを防ぐための塩化ビニール隔壁で、これは陽極ガスの分析を行う場合への考慮である。E は pH 調節用の塩酸を滴下させるビュレットで、F は温度計である。G は陽極黒鉛片の支持具で、詳細は、Fig. 3 に示してある。H は陰極リードで、ガラス管の一方に白金が封じてあり、管内の水銀を介して電源に連絡している。白金の部分は陰極水銀中に埋められている。I は攪拌棒、J は陽極ガスを捕集するためのもので、K は陽極試片、L は液温調節のための、冷却または加温用ガラス蛇管、M は陽極ガス溜めである。陽極ガスの発生量に応じて N

Fig. 3 Supporter of test piece

のcockを開いて、M内の水を排出すると、陽極ガスは自然吸引によって、Mに集まる。

陽極の支持具はガラス製で、10 mm の間隔で 2 本の白金針を封じてあり、それに試片の穴をあわせて、ゴムバンドで動かないようにおさえる。白金針の封入された部分は、ガラス管内で水銀と接しており、電源と連絡している。

(4) 実験操作 試片の重量を精しょうの後、支持具にとりつけて、上記の電解液、すなわち、飽和食塩水および硫酸根を含んだ飽和食塩水を、温度、酸性度、電流密度など電解条件を変えて電解する。処理後の試片を一夜流水中において水洗の後、乾燥し、しょう量して重量減少を求める。

3. 実験結果および考察

(1) 硫酸根の濃度の侵食への影響 Fig. 4 は硫酸根の食塩水への混入の許容限量を検討したものである。電解条件は、液性 pH 2~3、陽極電流密度 D_A 30 A/dm²、60°C で、現場の条件に近く選んだ。なお、電解時間は 5 h である。硫酸根の濃度は SO_4 に換算して (工場では一般に、 SO_4 として表わすことにしている) 0~25 gr·SO₄/l の範囲で種々変えた。図によれば、3 gr·SO₄/l の濃度において、急激な侵食度の変化が認められる。

Fig. 4 Influence of sulphate concentration on corrosion of anode graphite

Fig. 5 Influence of pH of electrolyte on corrosion of anode graphite

食塩水の精製にあたり、 $3\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$ 以下にまで、硫酸根を除去するように心がけねばならないことがわかる。現在、現場では、 $7\sim 15\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$ の塩水を使用している。

(2) 液性の侵食への影響 Fig. 5 は電解液の pH の侵食への影響を検討したもので、硫酸根を含まない飽和食塩水を使用して、 $D_A 30\text{ A/dm}^2$ 、 60°C で 5h 処理した結果である。pH 3 以下では影響が認められない。pH 3 以上においては pH が増すに従って、侵食

が顕著になる。電解液は pH 3 以下に保たねばならないことがわかる。ただし、1 規定の酸性度をこえることはさげなければならない。硫酸根にもとづいての膨潤現象が介入してくるからである。

(3) 温度の侵食への影響 Fig. 6 は温度の影響を検討したもので、電解液として、硫酸根を含まない飽和食塩水、 $30\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$ の硫酸根を含む飽和食塩水、および $30\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$ の濃度のほう硝水溶液を使用し、pH 2~3、 $D_A 30\text{ A/dm}^2$ の処理である。電解時間は前者はそれぞれ 5h、他は 1h である。図によれば、飽和食塩水の場合、 $50\sim 70^\circ\text{C}$ において侵食が最少で、 50°C 以下および 70°C 以上では侵食が増し、常温以下では、特にいちじるしい侵食を受け、ごくわずかの温度降下も、侵食に非常に大きく影響をおよぼす。

ほう硝水溶液 ($30\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$) の場合は、カーブに最低点を持たず、低温から温度の昇るに従って、次第に侵食度が減少する。 70°C 以上においても、上の飽和食塩水の場合とは異なり、侵食度の減少が続いている。

硫酸根を $30\text{ gr}\cdot\text{SO}_3/\text{l}$ 含んだ飽和食塩水の場合には、

Fig. 6 Influence of temperature of electrolyte on corrosion of anode graphite

Fig. 7 Influence of anodic current density on corrosion of anode graphite

カーブの傾向は飽和食塩水の場合と同じであるが、凹部がゆるやかになっている。硫酸根の含有量が増すほど、ぼう硝水溶液のカーブに近づくものと考えられる。

(4) 陽極電流密度の侵食への影響 Fig. 7 は陽極電流密度と侵食との関係で、電解液には飽和食塩水、 $2.5 \text{ gr} \cdot \text{SO}_4/\text{l}$ の硫酸根を含む飽和食塩水および $30 \text{ gr} \cdot \text{SO}_4/\text{l}$ の濃度のぼう硝水溶液を使用しての、 $\text{pH } 2 \sim 3$ 、 60°C での処理で、電解時間は前2者については5h、他は1hである。

飽和食塩水の場合には、硫酸根水溶液での電解において、膨潤が低電流密度において急激な変化を示したような現象が認められる。

ぼう硝水溶液($30 \text{ gr} \cdot \text{SO}_4/\text{l}$)の場合には、陽極電流密度の増加に伴って、侵食も直線的に増加している。

$2.5 \text{ gr} \cdot \text{SO}_4/\text{l}$ の硫酸根を含んだ飽和食塩水の場合には、カーブにおいての凸部が、飽和食塩水の場合にみられるカーブのそれよりもゆるやかであり、硫酸根の増加、または塩素イオンの減少とともに、次第にぼう硝水溶液のカーブの形状に近づくものと考えられる。

上述の温度の影響においても、硫酸根を含んだ飽和

食塩水のカーブが、硫酸根を含まない飽和食塩水のカーブとぼう硝水溶液のそれとの中間の形状をとっているが興味のあることである。

以上、種々電解条件と電解板の侵食との関係を検討したが、総括してみると、次のことが言える。すなわち、水銀法食塩水電解において、電解板の消耗を最少に止める最適条件としては、

- (1) 電解液中の不純物としての硫酸根濃度は、 $3 \text{ gr} \cdot \text{SO}_4/\text{l}$ 以下であること、
- (2) 電解液の温度は $60 \sim 70^\circ\text{C}$ であること、
- (3) 陽極電流密度 D_A $20 \sim 25 \text{ A}/\text{dm}^2$ であること、
- (4) 電解液の酸性は $\text{pH } 3$ から1規定の範囲で、できるだけ酸性であることが好ましい。

4. 結 言

水銀法食塩水電解における電解板の侵食と電解条件との関係について検討して、その侵食を最少に止めるに適切な電解条件を指摘することができた。

参 考 文 献

- 1), 2), 3) 岡田, 吉沢, 石川, 材料試験, 7, 111 (1958)

変動応力のもとでのコンクリートのクリープ

[Creep of Concrete under Variable Stress. A.D. Ross. Journal of the ACI., Vol. 29, No. 9 (March 1958)]

コンクリートのクリープは鉄筋コンクリートまたはプレストレストコンクリート構造物にきわめて大きな影響をおよぼす。実際の構造物は常に変動荷重(または応力)を受けているので、コンクリートのクリープについても変動応力下の性質について知る必要がある。

これらに関する多くの実験結果が発表されているが、理論式または実験式には変動応力のもとでのコンクリートのクリープ性状を適確に表わすものはない。

現在考えられているこれら理論式または実験式には Rheological model による方法、等価弾性係数法、クリープ速度法、重ね合わせ法などによる表示があるが、いずれも長所短所の両者を持つものである。Rheological model による方法は数式表示がきわめて複雑になるため、あまり使用されていない。等価弾性係数法は従来の弾性理論解析をそのまま使用できる点ですぐれ

ているが、載荷応力を0にしたときのコンクリートのクリープは完全に回復するという実際とは異なった結果が得られ、クリープ回復ひずみを過大評価する恐れがある。クリープ速度法は重ね合わせ法と原理的には全く同じであり、等価弾性係数法による場合よりも実際に近いクリープひずみをあたえるが、載荷応力を除去したときの回復クリープひずみを表わすことは不可能である。また、計算の基礎になるクリープ係数を一般的な形であたえることは厳密にはできない。重ね合わせ法は実際のクリープ曲線を用いて、任意の変動荷重に対して重ね合わせることにより、これに対するクリープ曲線を求める方法で、等価弾性係数法、クリープ速度法と比較して実験結果ともしっかり一致する結果を得る。

著者は上記各理論を実験結果と照合している。すなわち、変動応力を任意にあたえたときのコンクリート

(22頁へつづく)