陽極酸化処理工程中における発生水素の回収用隔膜の性能

松下 静夫*, 外川 靖人*, 水谷 泰**

The Performance of Diaphragms for Recovering Hydrogen Gas Generated in Anodizing of Aluminum

Shizuo MATSUSHITA*, Yasuhito TOGAWA*, Yasushi MIZUTANI**

In the anodic oxidation process of aluminum, the hydrogen gas evolved at the cathode has not been utilized so far. This work is intended to establish a method to collect the gas for its effective utilization. In order to collect efficiently the hydrogen gas the cathode room was surrounded by a net, a plastics porous filter or asbestos filter. This technique made it possible to collect more than 90% of the gas generated. At the same time, the emission of acidic mist was reduced to a greater extent. Moreover, any unfavorable effect was not found neither in anodizing process nor in the characteristics of the anodized films, although the bath voltage slightly increased at constant current process.

1. 緒 言

アルミニウムに陽極酸化処理を行う際に、陰極から発生する水素ガスは大気中に逸散するに任しているのが現状であるが、この水素を採集し有効に利用することは省エネルギーの見知から意義を有すると思われる。

筆者らはこれに関し先に報告¹⁾したごとく、ナイロン、あるいはテトロンなど合成樹脂製の網を隔膜として添付した陰極室を電解槽内に設けることによって、生成皮膜に影響を及ぼさず陰極室で発生するガスの90%以上を回収し得ると共に、二次的効果として酸ミストの発生を著しく減少せしめ得ることを明らかにした。その後隔膜としてアスベストシート、合成樹脂製多孔体を加えると共に、電解を縦吊り方式で行うなど、回収方法の実用化へ向けての検討を試みた結果、水素の回収率、回収水素中の含有酸素量などとかかわる各隔膜の特性が明らかになったので報告する。

2. 実験方法

陽極酸化処理はいうまでもなく皮膜の生成を目的とする。したがって水素回収に当たっては、作業性の阻害、生成皮膜への悪影響、収支のつぐなわないエネルギーの消費増は許されない。また回収したガスの利用面からは

純度の高いガスを高率で回収することが望まれる。本実験は次項で述べる回収機構に基づき、通常の硫酸法による電解を行い、上記の各項につき検討を加えた。

2-1 陰極室ガスの回収機構

陰極室ガスの回収方法を図1、図2に掲げ、その内容

1-anode, 2-cathode room, 3-PVC pipe, 4-diaphragm, 5-cathode (Al), 6-pneumatic trough, 7-recovery vessel, 8-pulley, 9-poise, 10-safety vessel, V-valve, P-pump.

Fig. 1 Hydrogen recovering system.

Fig. 2 Cathode room(upper) and cathode(lower).

* 製品科学研究所 (〒305 筑波郡谷田部町東1-1-4)
Industrial Products Research Institute (1-4,
Higashi-1chome, Yatabe-machi, Tsukuba-gun,
Ibaraki 305)

**京都市工業試験場 (〒601 京都市南区西九条南田町
1-2)
The Kyoto Municipal Research Institute of In-
dustry (1-2, Nishikujo Minamida-machi, Mina-
mi-ku, Kyoto 601)

の概略を述べる。陰極室は内径40mmの硬質塩化ビニール管及び、同径に成形されたポリプロピレン製の多孔体を用いた。前者の場合は図のように半面を切り欠き、その部分にテトロン製の網又は、アスベストシートを添付し、後者の場合は上部に硬質塩化ビニール管を接着した。実験に用いた隔膜の仕様は表1のとおりである。多孔体隔膜は一定粒子の樹脂を円筒型の型に入れ、適度に加熱して粒子間の溶着を行い作製したもので、一般にはフィルターとして使用される。またアスベストシートは、使用中浴中に分散するおそれがあると思われたので、300メッシュの網を両面に添付して使用した。陰極は幅50mmのアルミニウム板を図2に示すごとく陰極室内壁に沿うようにまるめ、その上端にガラス製のガス導出管を有するゴム栓を付して陰極室に差し込んだ。

電解槽は、24×27cm、深さ1.2mの合成樹脂製タンク（容量約75l）を使用した。陰極室の長さは電解槽の深さ相当とし、陽極をはさんで対面するように2本を電解槽内に設置した。この場合の陰極の有効長さは約1mである。陰極室ガスの回収容器は、つり鐘形の透明ガラス製（容量1.2l）で、回収量が読み取れるよう100mlきざみの目盛りを付したもので、これを透明ガラス製の水槽中に浮かべた。回収容器と同質量のおもりと連結し、滑車を介してバランスをとったのは、大気圧に等しい陰極室ガスを容易に回収容器内に導入するためである。安全器は実験中の引火事故を防止する目的で設けたもので、1lのウルフびんを使用した。回収容器内の陰極室ガスを外部に採り出す方法としては、回収容器に圧力を加える方法も考えられるが、この方法では陰極室へのガスの逆

注1) JISH9500に規定された陽極面積に対する陰極面積の許容限界。

流を防止する手段を講じなければならないので、ポンプ（100V 20W）による吸引方式を採用した。

2-2 電解浴及び電解条件

陽極酸化処理はJISH9500（アルミニウム及びアルミニウム合金の硫酸陽極酸化処理技術規準）に準じて行なった。電解浴の硫酸濃度は14.4W/V%，溶存アルミニウムは7.0g/lである。浴温はハンディクーラーの冷却管を直接電解浴に投入して20±1℃に保つよう制御した。ただし槽が縦長であるため、静止状態での実験では、温度分布が必ずしも均一ではなかったと考えられる。浴のかくはんは一般に行われていると同様に圧縮空気によった。陽極は幅50mm又は100mm、長さ1,200mmのたんざく形に切断した1100材を用い、長さ1,000mmを1A/dm²の電流密度で電解した。したがって陰極の片面のみを有効と見なした場合の陰極電流密度は、1A/dm²又は2A/dm²（注1）となる。

2-3 回収率の算出

陰極室ガスの回収率(H_{RC})は単位量(100ml)の陰極室ガスを採集するに要した電氣量をクーロンメータで測定し、同量の陰極室ガスを生成せしめるに必要な理論電氣量との関係から求めた。陰極室ガスには飽和の水蒸気を含むことが想定され、またガスの熱膨張に関する項も考慮する必要がある、計算式は以下の通りとした。

$$H_{RC}(\%) = (Q_{\theta} / Q_{\theta'}) \times 100$$

Q_{θ} : $\theta^{\circ}\text{C}$ の飽和水蒸気を含んだ水素ガス1lを生成するに要する理論電氣量。

$Q_{\theta'}$: $\theta^{\circ}\text{C}$ の陰極室ガス1lを回収するに要した電氣量

$$Q_{\theta} = \frac{Q}{V \cdot (1 + \alpha v \cdot \theta) \cdot p / (p - p_{\theta})}$$

Q : 1ファラデーの電氣量(A・sec)

Table 1 Types and sized of diaphragms.

Diaphragm sign	Type	Size			
		Mesh/25.4mm	Opening (μm)	Opening area(%)	Thickness (μm)
TN 10	Net (polyethylene)	100	183	50	95
TN 15		150	108	46	73
TN 20		200	81	41	91
TN 25		250	62	37	60
TN 30		300	45	32	68
AT	Sheet(asbestos)	—	—	—	400
PF 15	Filter (polypropylene)	—	150φ	65	4,000
PF 10		—	100φ	58	4,000
PF 5		—	50φ	46	4,000

Table 2 Recovery ratio of diaphragms at cathode room.

Diaphragm	Without stirring		With stirring		
	Recovery ratio (%)	O ₂ concentration (%)	Recovery ratio (%)	O ₂ concentration (%)	Bath voltage (V)
Non diaphragm	—	—	—	—	17.5
TN 10	79.2	0.74	59.4	3.29	17.7
TN 15	89.9	0.50	84.0	3.91	17.4
TN 20	96.6	0.52	92.6	4.49	17.4
TN 25	98.7	0.66	92.6	4.49	17.3
TN 30	99.4	0.63	94.2	3.57	18.0
AT	99.9	0.35	99.9	0.44	17.9

V : 標準状態における均当量の H_2 体積

αv : H_2 の等圧膨張係数 ($3,6603 \times 10^{-3}$)

θ : 回収ガスの温度 ($^{\circ}C$)

$p\theta$: $\theta^{\circ}C$ における水蒸気圧 (mmHg)

p : 標準状態の大気圧 (760mmHg)

2-4 回収ガス中の酸素濃度の測定

回収ガスに含まれる酸素の量は可能な限り少ないことが回収過程での安全性を確保する上で望まれ、同様のことが利用の面からもいえる。回収ガス中に含まれる酸素濃度は、図1に示した安全器に差し込んだ酸素センサー（ベックマン製ポーラログラフ式）で連続的に記録した。また同器内のガスを注射器で採集し、ガスクロマトグラフィによる分析を行なった。ガスクロマトグラフィにおける分析の充てん剤はモリキュラレシブであり、ヘリウムをキャリアガスとして $50^{\circ}C$ で測定した。

2-5 浴電圧及び皮膜厚さの測定

陰極室を設けることにより、陰極周辺、特に浴界面附近における浴中のガスのかさ密度は一般の場合より必然的に高くなる。その程度については、前報¹⁾においてガスの上昇速度、陰極室の長さ及び断面積並びに電流密度などの関連から得られた推定値を示したが、それによると本実験における浴界面近傍の浴中に存在するガスのしめる割合（容積）は陰極電流密度が $2A/dm^2$ の場合、約 6.5% となる。この現象により電流分布が不均一になり、ひいては皮膜厚さの不均一を来すことがあり得ると考え、試験片の縦方向中心線上の皮膜厚さをうず電流式の皮膜厚さ測定器（パーマスコープ）により測定した。また隔膜の使用並びに、陰極室ガスの集りが浴抵抗を増加させ、浴電圧の上昇を来す懸念もあるので、電解中の電圧変動を電圧-時間曲線として記録した。エネルギーの収支上から見た電圧上昇の許容限界は、単位電気量の電解で生成する水素の真発熱量が $1,086cal/Ah$ であり、単位電力の発熱量が $860cal/wh$ であることから、回収損失

がないものとして約 $1.2V$ である。

3. 実験結果と考察

3-1 テトロン網及びアスベスト隔膜

表2は網目サイズの異なるテトロン網、及びアスベストシートを隔膜とした場合の陰極室ガスの回収率、酸素濃度並びに浴電圧を示したものである。当然のことながら網目サイズの細かいほど回収率は向上する。しかしながら網目サイズと回収ガスに含まれる酸素の濃度との間には、相関性が得られなかった。

かくはん浴では回収率の低下、酸素濃度の増加が起こる。液体中に存在する気ほうは液体の表面張力の働きと周囲からの水圧により少々衝撃では細分化しないので、隔膜の網目より大きいかくはん用空気気ほうは隔膜を通過して陰極室側に移行することは考えられない。したがって回収ガスに含まれる酸素ガスは、陰極室内の電解浴中に含まれた溶存酸素が、陰極で発生した水素ガスと置換して生じたものといえる。空気かくはんによる回収率の低下は、浴の流動にともなう陰極室ガスの陽極側への移行が原因であり、酸素濃度の増加は、溶存酸素量の多い浴の陰極室内への移行が原因といえよう。アスベストシートを隔膜とした場合、網に比較し膜がち密でありかつ厚いため、かくはんによる陰極室と陽極側の浴の交換が妨げられ、全量に近い回収率と、酸素濃度の低減を示したと思われる。浴電圧については、隔膜の使用によりある程度の上昇はあり得ると想定していたが用いた電源の定電流機能の精度（2%）の関係もあって、表に見られるように想定の正しかったことの裏付けとなる結果は得られなかった。

表3は $2,500$ クロロ $/dm^2$ の電解を行なった試験片について、6箇所皮膜厚さを測定した結果を示したものである。細長い品物を縦吊りで電解した場合、一般に浴界面附近に位置する部分の皮膜は薄く、浴底附近での皮

膜は厚くなる傾向がある。本実験においても同様の傾向が見られたが、特にこの傾向が隔膜の使用によるものと断定される結果は得られなかった。アスベストシートは、表2、表3を見る限り隔膜として有効であると見られるが、これを用いたあとの電解浴にはバインダーが溶解し

Table 3 Effect of the kinds of diaphragms the uniformity of thickness of anodized film.

Diaphragm	Film thickness(μm)			Standard* deviation σ (μm)
	Max.	Min.	$\bar{X}$	
Non diaphragm	11.7	10.0	10.7	0.602
TN 10	11.8	9.2	10.7	0.945
TN 15	12.4	9.8	11.2	0.969
TN 20	12.4	9.6	10.9	0.963
TN 25	13.0	10.5	11.8	0.915
TN 30	11.8	10.5	11.2	0.424
AT	12.2	10.9	11.4	0.621

* : n = 6

Table 4 Effect of the kinds of diaphragms on the recovery of evolved gas.

Diaphragm	Current density (cathode) A/dm ²	Recovery ratio (%)	O ₂ concentration (%)	Bath voltage (V)
Non diaphragm	1 2	---	—	17.7~18.0 17.7~17.8
TN 30	1 2	91.2 94.7	3.1	17.9~18.3 17.8~18.2
PF 15	1 2	92.2 92.5	1.5	17.5~18.0 19.5~20.8
PF 10	1 2	94.4 92.8	1.2	18.5~19.0 18.5~19.0
PF 5	1 2	96.8 99.6	0.5	18.3~18.5 18.5~18.9

て脱離したと思われるアスベスト微粉により若干の濁りが見られ、長期使用での生成皮膜への影響と耐久性について不安が持たれた。

3-2 ポリプロピレン製多孔体隔膜

表4にポリプロピレン製多孔体隔膜を使用した場合の陰極室ガスの回収率、回収ガス中の酸素濃度並びに浴電圧を示す。多孔体隔膜は、アスベストシートよりさらに膜の厚さが大であるため、オープニングの比較的大きいものでも、テトロン網を使用した場合より、高い回収率と、含有酸素の低減を計り得ることがわかった。しかしながら、1 V程度の浴電圧上昇を来たと共に、図3に示すごとき生成皮膜の厚さに著しい不均一を生じた。この原因は、使用した多孔体がフィルターとして用いられるものと同様の表面性状に成形されたもので、外面の平滑さに比較し、内壁は著しい粗面を呈していたことにありと考えられる。隔膜の内面が粗であると、陰極ガスが附着しやすく、これが電気抵抗の増加要因となって浴電圧の上昇をきたしたものであり、また附着量はガス量の多い浴面に近い隔膜面ほど多いことから、電流分布の不均一に基づく皮膜厚さ

の不均衡を生じたといえよう。また多孔体を隔膜とした場合図4に示すように、電解中はば一定の時間において電圧の降下が起きたが、これは隔膜の深部に附着し成長した気泡が離脱上昇する際に上部の気泡の離脱を促進し、そのために生じた附着気ほうの一時的減少の繰り返しによるものと想定される。

前項でのべた網を添付し

たアスベストシートの場合には隔膜が網より厚くかつち密であるにもかかわらず、本項のごとき傾向が見られ

Current density : 1A/dm², 2, 400C/dm², 20°C.
Electrolyte : Free H₂SO₄ 128g/l, Al³⁺ 7g/l.

Fig. 3 Effect of the kinds of diaphragms on the uniformity of anodized films.

Current density : 1A/dm², 20°C.
Electrolyte : Free H₂SO₄ 128g/l, Al³⁺ 7g/l.

Fig. 4 Effect of the kind of diaphragms on bath voltage.

ず、また多孔体隔膜では、粒子径の密度が粗く、粗面の度合の強いものほど、浴電圧が高くなったことから、浴電圧、皮膜厚さの分布に関与するのは、隔膜の内壁の平滑度が主であり、オープンニングのサイズや、膜の厚さはそれほど関与しないと考えられる。なおテトロン網の隔膜の場合においても気泡の付着が皆無とはいえないので、結果には明確に表れなかったが、浴電圧、電流分布への影響は若干あると思われる。

3-3 回収ガスの分析

回収ガス中の酸素ガスは溶存空気から生じたとする、当然、窒素ガスの存在が考えられる。標準ガスを空気（酸素21%，窒素79%）としたガスクロマトグラフィによる分析において、300メッシュの網を隔膜とした場合、3.95%の酸素と、7.82%の窒素が、アスベスト隔膜では酸素0.99%，窒素2.99%と回収ガス中には酸素以外に窒素を含むことが確認された。酸素の窒素に対する比が空気のそれより大きいことについては、空気が水に溶解した場合、酸素35%，窒素65%で構成され、回収ガス中の濃度比がこれに依存するためと思われる。本項での酸素濃度が、酸素分析計で測定した値（表2）より幾分高目に検出されたことについては、分析法の相違に起因するものであるか、それぞれの分析操作に不手ぎわがあったためか不明であるが、結果に現れた程度の差は、水素回収の意義を根本的に覆がえすものではないと考えられる。なお一連のガスクロマトグラムには当然の結果として、陰極より発生した水素ガス、大気中に大量に存在する酸素、窒素以外のガスの存在を示すピークは見られなかった。したがって回収ガスの成分は、存在の確認された3種のガス及び水蒸気（20℃の場合2.3%）により構成されると思われる。

3-4 酸ミストの発生量

酸ミストの発生は、その発生要因である陰極室ガスが回収されたことによって著しく減少した。浴は電解中においても浴面下の陽極面の観察が可能であるほど、その透明度が保たれる。陰極室上部の空間に集められた酸ミストは、回収容器を浮かべた水そう中の水のpH値に変化のないことから、陰極室を出ることなく、落下して浴中に還元するものと思われる。酸ミストの著しい減少

は、酸ミスト防止のための施設の規模縮小あるいは撤去の可能性を有しており、水素の回収がもたらす二次的な省エネルギー効果といえよう。

4. 結 言

陽極酸化処理工程中の発生水素を有効に利用することを目的とした隔膜法による回収方法につき、皮膜への影響、エネルギーの収支あるいは回収ガスの組成など、その実用性に関係する事項を検討した結果、次のとき知見を得た。

- 1) 合成樹脂製の網を隔膜とした場合、網目の細かいほど陰極室ガスの回収率は向上し、300メッシュにおいて95%前後の回収が可能となる。回収ガス中の酸素濃度は網目のサイズにかかわらず、4%前後を示す。
- 2) アスベストシートを隔膜とすることによって、ほぼ全量の陰極室ガスの回収が可能となり、含有酸素濃度を1%以下に押えることができる。
- 3) 1), 2)における回収に必要なエネルギーは吸引ポンプ作動用のわずかな電力のみである。
- 4) 多孔体隔膜は、回収率の向上、含有酸素量の低減に有利である。ただし、消費電力の増、皮膜厚さの不均一をなくすための処置が必要である。
- 5) 回収ガスの成分は水素を主とし、少量の窒素、酸素及び水蒸気を含む。
- 6) 酸ミストの発生は、その発生因である水素ガスが回収されたことによって著しく減少する。

以上に述べたごとく、陽極酸化処理工程中に発生する水素ガスは、比較的簡易な手段を講ずることで回収可能となることが知れた。しかしながら実用を目途とした実験とはいえ、回収装置の構成材、陰極室の形態など、現場での実施にそのまま適用し得るとは考えられず、今後改良すべき余地が残っている。

（昭和54年11月、第60回、昭和56年3月、第63回本協会学術講演大会にて発表）（1981—4—21 受理）

文 献

- 1) 松下静夫，アルミニウム陽極酸化処理工程における発生水素の回収方法，製品科学研究所報告，第92号，1（1981）