

水銀法食塩電解における黒鉛陽極の形状 実用化テストについて

矢 守 勝 二
鑑 江 隆 二
友 森 恒 彦

Shape of Graphite-Anodes for Chlor-Alkali Electrolysis
by Mercury Process
Testing for Practical Use

Katsuji Yamori

Ryuji Kanko

Tsunehiko Tomomori

In a previous paper,¹⁾ we concluded from the test in a 3KA experimental cell that, with respect to cell voltage, multi-holes type electrode is most suitable for horizontal mercury cells at high current densities (above 60 A/dm²), while practical shape must be decided from economical standpoints, such as transition of cell voltage, processing cost, graphite consumption, etc.

We therefore tested on these points with grooves type and multi-holes type graphite anode in TOSO I type commercial cells. The testing results at 32-38KA(53-63A/dm²) are summarized as follows:

(1) The cell voltage was 0.1-0.2V lower with the multi-holes type than with the grooves type, during 40 days operation at 53A/dm².

(2) The current efficiency was 2-4% higher with the multi-holes type than with the grooves types.

(3) The graphite consumption of the multi-holes type (3-4mm spacing) was 20-30% higher than that of the grooves type.

1. ま え が き

前報¹⁾では3,000A容量の小型実験ソウにより加工形状の異なる8種類の黒鉛電極の陽極電位、端子電圧の測定を行なった結果、水平式水銀電解ソウの黒鉛陽極としては高電流密度(60A/dm²以上)において多孔板型のものが電圧の面から見て最もすぐれているという結論を得た。

しかし、黒鉛陽極の最適な加工形状は実用化する場合

には電圧の面からばかりでなく電圧の経時変化、加工費原単位の面から総合的に判断すべきである。本報ではこれらの点について実装置(東曹I型電解ソウ)を用いて電圧の経時変化、極間距離と電流効率の関係、黒鉛の消耗量の測定を行なった結果について報告する。

2. 実 験 方 法

〔1〕 実験装置

本実験はすべて当社第一水銀電解工場の運転系列に

ある東曹 I 型電解ソウ (陰極底板有効寸法, 幅 0.65m, 長さ10m) のうち5ソウを用いて行なった。Fig. 1 に東曹 I 型電解ソウの概略図, Fig. 2 に本実験に用いた黒鉛陽極の形状を示す。黒鉛はメーカーによりその特性が若干

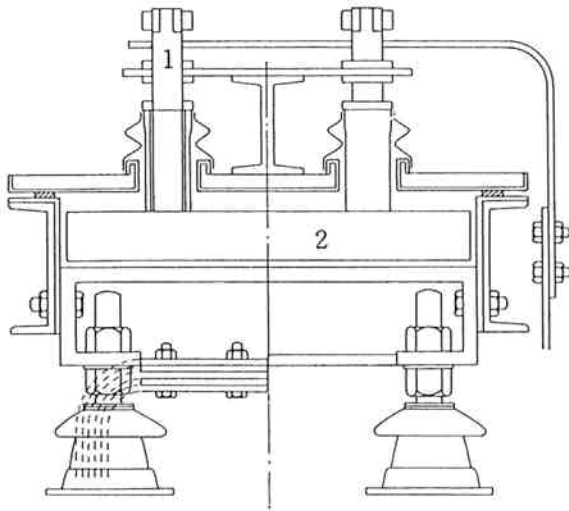


Fig. 1 Cross section of TOSO I type cell

- 1: Anode stem
2: Graphite anode

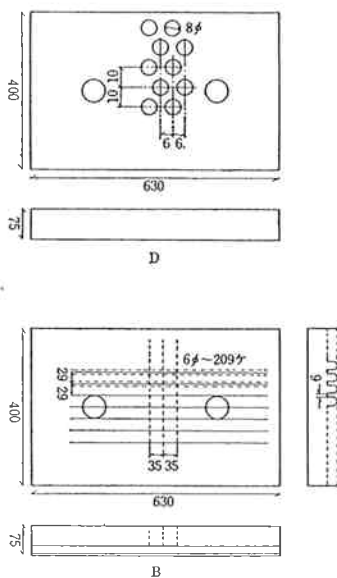


Fig. 2 Shape of graphite anode

- B: Grooves type
D: Multi-holes type

異なるので, 前報の実験で用いた代表的な形状であるくし型 (B型) および多孔板型 (D型) の加工をK社, T社 2社の製品に行い, 1ソウ当り24枚組み入れた。なお多孔板型においては消耗量の結果を短期間で得るために

穴のピッチをできるだけ小さくした。

〔2〕実験方法

第一水銀電解工場の通電電流は最高38K A, 電流密度 (陽極) $63\text{A}/\text{dm}^2$ であるが, 生産の都合で測定期間中には 32KA , 電流密度 $53\text{A}/\text{dm}^2$ の運転も行なわれた。供給塩水は NaCl 308 g/l, pH 4, 温度 65°C であり, 食塩分解率15~20%にてすべての測定を行なった。したがって電解ソウより排出される淡塩水は NaCl 255~265 g/l pH 2.3~2.5, 温度 $80\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であった。アマルガム中のナトリウム濃度は各ソウで若干異なるが, 0.1~0.2%であった。

電ソウ電圧の測定は横河電機製可動コイル型直流電圧計 (レンジ5 V, 0.5級) にて電ソウ間の連絡ブスバーを含む電圧を電解ソウの入口側 (塩水, 水銀の) および出口側 (解コウ塔側) にて行ない, これらの平均値をその電解ソウの電ソウ電圧の代表値とした。極間距離の調節は電流分布計または黒鉛陽極の支持ナットのネジ山ピッチを基準にした短絡法により行なった。

3. 実験結果および考察

〔1〕電ソウ電圧の経時変化

約40日間にわたり電ソウ電圧の経時変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。測定期間中の極間調節は電流分布計を主体に, 5~7日のピッチで現場作業員が行なった。極間調節法が短絡法でないため極間距離は各ソウ一定でなく, くし型と多孔板型との電圧差にはバラツキがある

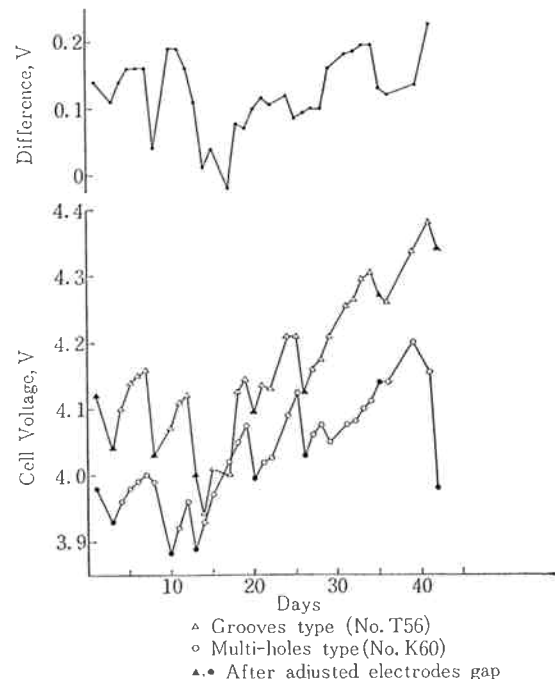


Fig. 3 Transition of cell voltage (1)

が多孔板型がくし型より電流密度 53 A/dm^2 にて平均 0.12V 低い電圧で操業できたと見なせよう。いっぽう、

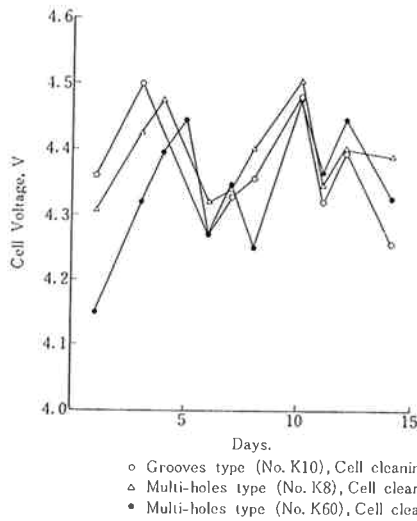


Fig. 4 Transition of cell voltage (2)
Electrodes gap adjusted in 0.31cm on 1st, 6th, 8th, 11th, and 14th day.

短絡法により極間距離 0.31cm にして約 2 週間の電ソウ電圧の経時変化を見たのが Fig. 4 であるが、電ソウ整備後の経過日数、極間調節日によって黒鉛陽極の傾き、導電棒ネジ穴油処理部の消耗おくれにより突起の生成などがあって同一形状の陽極でも電解ソウよっての電圧には差がある。いずれにしても、このような突起の生成による電圧の上昇をなくするためには油処理部のガス抜加工に留意する必要がある。

〔2〕極間距離と電ソウ電圧、電流効率の関係

電解ソウの操業上、電ソウ電圧を低下させるためには極間調節を厳密に行なってなるべく極間距離を小さくすることが望ましい。岡田ら²⁾や杉野³⁾は極間が一定の距離以下になると塩素の還元による副反応が起り、電圧の異常低下ならびに電流効率の低下が起ることを報告している。前報において述べたように、生成した塩素ガス気ほうの電極面のしゃへい効果および電極附近の液本体への分散率ならびに気ほうの大きさが黒鉛陽極の加工形状により異なることより、上に述べた現象は加工形状によって差があると考えられる。くし型および多孔板型電極について極間距離と電ソウ電圧、電流効率の関係を求めた結果を Fig. 5 に示す。電流効率の算出は実装置においては精度が悪くなるが、本実験では解コウ塔より流出するカセイソーダ溶液を一定容量(約 220l)の容器に受け、これが満液になるに要した時間および溶液の濃度の分析値より 100% カセイソーダの生産量を求め、これに解コウ用水および洗滌水のカセイソーダ入出量の補正を行なって電流効率を求めた。

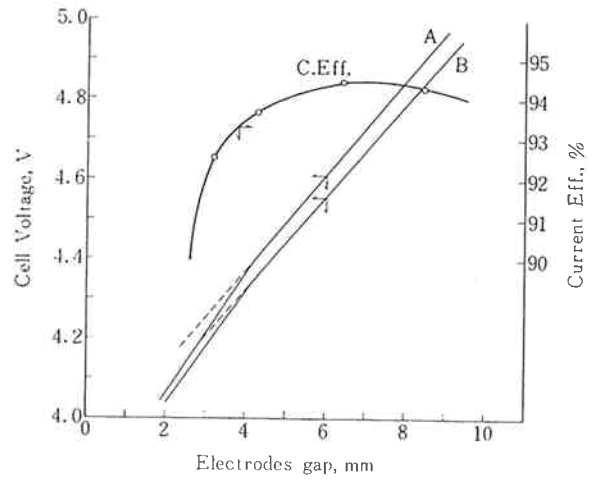


Fig. 5-1 Electrodes gap vs. cell voltage and current efficiency (Grooves type at 32KA.)
A : Cell voltage at inlet
B : Cell voltage at outlet

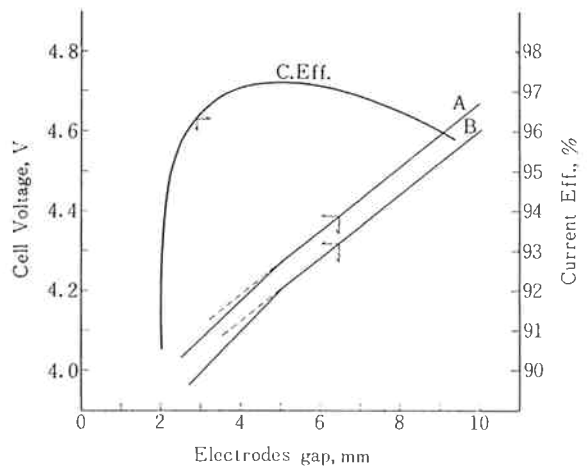


Fig. 5-2 Electrodes gap vs. cell voltage and current efficiency (Multi-holes type at 32KA.)
A : Cell voltage at inlet
B : Cell voltage at outlet

黒鉛陽極の形状によって差はあるが、電流効率はある極間距離のところで最大値となる。極間距離が小さい範囲では電圧の異常低下が認められ、副反応が起って電流効率は急激に低下している。いっぽう、極間距離が大きい範囲でもゆるやかではあるが電流効率の低下が起っている。これは電圧の上昇による温度上昇に原因があるように思われるが、この点については改めて検討する必要がある。

また、これらの関係から電力原単位が最小となる極間距離いわゆる杉野³⁾が定義した最経済極間距離 d_{opt} を

求めることができる。Table 1にくし型および多孔板型についての計算例を示す。同じくし型電極でも新しい状

態では, dopt. は 0.35~0.4cm, かなり消耗した状態では dopt. は0.3~0.35cmと異なる。電流効率はいずれの

Table 1 Economical electrodes gap

Electrodes gap cm	Grooves type				Multi-holes type			
	Cell voltage V	Current eff. %	Power index*		Cell voltage V	Current eff. %	Power index*	
			(1)	(2)			(1)	(2)
0.20					3.90	92	4.24	103
0.25	4.13	89	4.65	101	3.95	95.7	4.12	100
0.30	4.21	91	4.62	100	4.00	96.4	4.15	101
0.35	4.28	93	4.60	100	4.05	96.9	4.18	102
0.40	4.36	93.5	4.66	101	4.10	97.1	4.22	102
0.45	4.43	93.9	4.72	102	4.15	97.2	4.27	104
0.50	4.49	94.1	4.77	104	4.20	97.1	4.32	105
0.60	4.61	94.3	4.89	106	4.28	97.2	4.41	107
0.70	4.73	94.5	5.01	109	4.36	96.9	4.5	109
0.80	4.84	94.4	5.13	113	4.44	96.5	4.6	112

* Power Index (1) = (Cell voltage/Current eff.) × 100

状態でも 92.5~94% であった。多孔板型では使用状態に関係なく dopt. は 0.25~0.3cm で, 電流効率は96~97%であった。

[3] 黒鉛陽極の消耗

黒鉛の消耗量は温度, 食塩分解率, pH, 硫酸根濃度の函数として表わすことができる⁴⁾。また黒鉛の材質によっても異なる。多孔板型電極は [1], [2] 項で述べたように電圧, 電流効率の点ではくし型よりすぐれているが消耗量の点では劣ることが考えられる。

通電電気量 KAh と黒鉛陽極の消耗厚さの関係をメーカー別, 形状別に測定した結果を Fig. 6 に示す。消耗の傾向として, 電極が厚い時には消耗速度は小さいがある時点を過ぎると加速的に増大する。なお, 本実験に用いた多孔板型電極は加工限界まで穴あけしたためにくし型の60~70%の通電量で使用を終り, 取り替えた。

電極は平均厚さ 30mm で廃きするものとして100%カセイソーダ1t当りの黒鉛原単位を求めた結果がTable. 2である。

Table 2 Graphite consumption

NaCl Convesion rate : 20%

Grooves type		Multi-holes type	
No.	Consumption kg/t-NaOH	No.	Consumption kg/t-NaOH
K10	3.83	K10	3.23
T 8	4.27	T 3	2.82
T56	3.71	T56	3.00

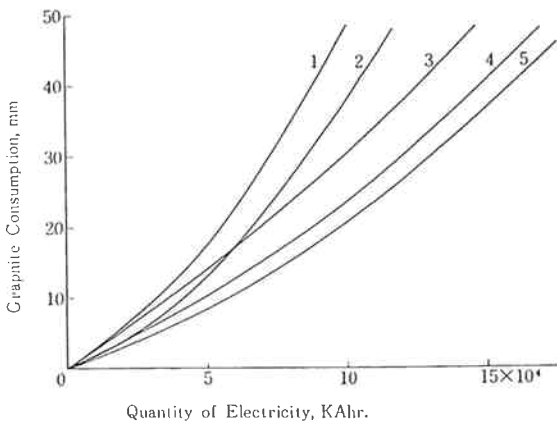


Fig. 6 Graphite consumption

- 1 : Multi-holes type, No. K60
- 2 : Multi-holes type, No. T58
- 3 : Grooves type, No. K10
- 4 : Grooves type, No. T56
- 5 : Grooves type, No. T3

電解ソウ内には温度および食塩濃度の分布があるため位置によって黒鉛陽極の消耗量に差がある。Fig. 7 に電解ソウ内の位置による消耗量の推移を示す。位置による消耗量の差は多孔板型の方がくし型に比べて小さい。これは前者が塩水の浸せき度, 温度, 食塩濃度の影響が少なく, 電極間の電流分布が良好であるためと考えられる。

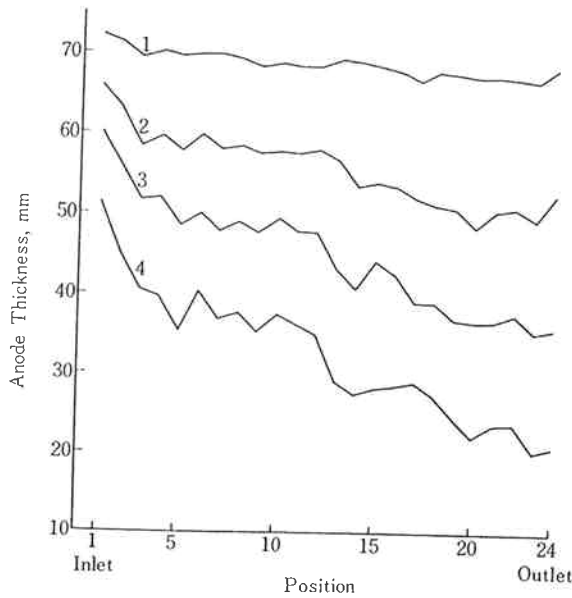


Fig. 7-1 Transition of anode thickness
(Grooves type, No. T3)
1 : 4.167×10^4 KAhr.
2 : 9.536×10^4 KAhr.
3 : 1.289×10^5 KAhr.
4 : 1.770×10^5 KAhr.

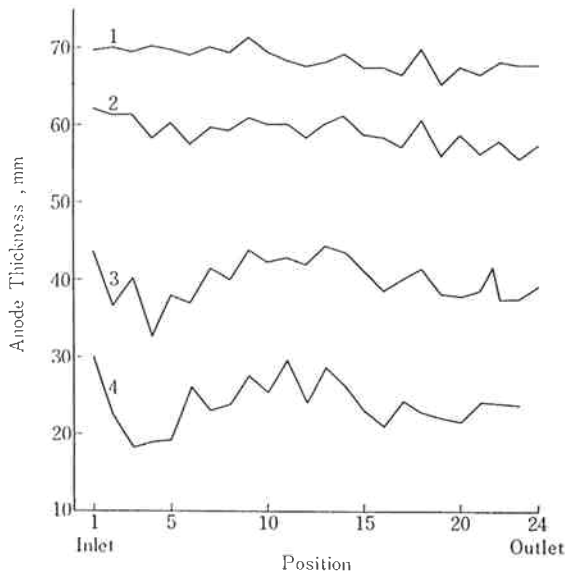


Fig. 7-2 Transition of anode thickness
(Multi-holes type, No. K8)
1 : 2.432×10^4 KAhr.
2 : 4.787×10^4 KAhr.
3 : 7.196×10^4 KAhr.
4 : 9.227×10^4 KAhr.

[4] 電ソウ電圧一般式

小型試験ソウにおける陽極電位、端子電圧の測定結果および東曹I型電解ソウにおける実用化テストの結果をもとにして、東曹型電解ソウにくし型電極、多孔板型電

極を使用した場合の電ソウ電圧一般式を求めてみる。

(1) 理論分解電圧

杉野³⁾は理論分解電圧を食塩濃度、温度、アマルガム濃度の関数式として表わしている。

$$E_{theo.} = 3.371 - (3.98 + 3.97 \log a_{\pm NaCl} - 2.65C - 1.98 \log C) \cdot 10^{-4} T \dots \dots \dots (1)$$

但し $E_{theo.}$: 理論分解電圧 (V)

$a_{\pm NaCl}$: 水溶液中の食塩の平均活量

C : アマルガム濃度 (重量%)

T : 絶対温度 (°K)

実用範囲である食塩分解率15% (平均 NaCl 濃度 = 285g/l, $a_{\pm NaCl} = 5.0$) および 20% (平均 NaCl 濃度 = 277 g/l, $a_{\pm NaCl} = 4.75$), アマルガム濃度, C=0.15%, 電ソウ温度 $t = 60 \sim 90^\circ C$ において理論分解電圧 $E_{theo.}$ は温度 t の一次式にて表わせる。

分解率15%において

$$E_{theo.} = 3.157 - 0.0008t \dots \dots \dots (2)$$

分解率20%において

$$E_{theo.} = 3.153 - 0.0008t \dots \dots \dots (3)$$

(2) 陰極過電圧

杉野³⁾はアマルガム濃度0.2%, 温度 $40 \sim 80^\circ C$, 食塩濃度304~306 g/l において陰極過電圧の実測を行ない次の近似式を得ている。

$$E_{\pi-} = 0.01 + 0.002D_A \dots \dots \dots (4)$$

但し $E_{\pi-}$: 陰極過電圧 (V)

D_A : 陽極電流密度 (A/dm^2)

いっぽう、われわれは前報の小型実験ソウにおいてアマルガム濃度0.005~0.2%, 温度 $60 \sim 70^\circ C$ において次の実験式を得た。

$$E_{\pi-} = 0.005 + 0.0017 D_A \dots \dots \dots (5)$$

本実験の精度を考慮して陰極過電圧として(4)式を採用する。

(3) 陽極過電圧

陽極過電圧は黒鉛陽極の形状、材質、測定方法により差があり、一般式で表わすことは困難である。前報でも述べたように、ルギン毛管による電極電位の測定より求めた値は端子電圧より求めた値より低い値を得たので、端子電圧を基準にして求めた「あわの抵抗を含む塩素過電圧」の近似式を用いることにする。

電ソウ温度 $t = 60 \sim 70^\circ C$, 電流密度 $D_A = 40 \sim 80 A/dm^2$ の範囲において陽極過電圧 $E_{\pi+}$ (V)は

くし型電極において

$$E_{\pi+} = 0.545 + 0.0125 D_A - 0.008t \dots\dots(6)$$

多孔板型電極において

$$E_{\pi+} = 0.578 + 0.0082 D_A - 0.0082t \dots\dots(7)$$

(4) 塩水抵抗による電圧降下

杉野³⁾は食塩溶液の比抵抗 r_s (ohm·cm) を次の近似式にて表わしている。

$$r_s = 11.59 - 4.55 \log t - 0.004 M \dots\dots(8)$$

但し M : 食塩濃度 (g/l)

上式より食塩分解率20%における塩水抵抗による電圧降下 $E_{sol.}$ (V) は温度 $t=60\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で次式により近似できる。

$$E_{sol.} = (0.0401 - 0.00027t) \cdot d \cdot D_A \dots\dots(9)$$

但し d : 極間距離 (cm)

(5) 導体, 接触抵抗による電圧降下

導体の設計条件により異なり, 電解ソウ固有の値である。東曹IV型電解ソウの場合の導体, 接触抵抗による電圧降下 E_{ohm} (V) は次式で表わせる。

$$E_{ohm} = 0.0023 D_A \dots\dots(10)$$

(6) 電ソウ電圧一般式

(1)~(5)項の一般式を加算することにより東ソウ型電解ソウ電圧 E (V) は

$$E = E_{theor.} + E_{\pi+} + E_{\pi-} + E_{sol.} + E_{ohm} \dots\dots(11)$$

くし型電極の場合

Table 3 Economical comparison of graphite-anode type

NaCl conversion rate : 20%
 Cell temperature : 80°C
 Electrodes gap : 0.3cm
 Power cost : 3.5 ¥/kwhr
 Efficiency of rectifier : 97%

Item	Grooves	Multi-holes	Difference
Graphite consumption* kg/t-NaOH	2.91	3.71	0.8 kg/t-NaOH 200¥/t-NaOH
Processing cost ¥/kg	65	100	180 ¥/t-NaOH

Cell voltage V			
$D_A=60\text{A}/\text{dm}^2$	4.35	4.12	0.13 V
$D_A=80\text{A}/\text{dm}^2$	4.80	4.49	0.31 V
Current eff. %	94	96	2%
A. C Power kwh/t-NaOH			
$D_A=60\text{A}/\text{dm}^2$	3.200	2.970	230kwhr/t-NaOH 805 ¥/t-NaOH
$D_A=80\text{A}/\text{dm}^2$	3.520	3.220	300kwhr/t-NaOH 1,050 ¥/t-NaOH
Manufacturing cost			
$D_A=60\text{A}/\text{dm}^2$			425 ¥/t-NaOH
$D_A=80\text{A}/\text{dm}^2$			670 ¥/t-NaOH

*Thickness of graphite anode=75mm

$$E = 3.712 + 0.0168D_A - 0.0088t + (0.0401 - 0.00027t) \cdot d \cdot D_A \dots\dots(12)$$

多孔板型電極の場合

$$E = 3.745 + 0.0125 D_A - 0.0088t + (0.0401 - 0.00027t) \cdot d \cdot D_A \dots\dots(13)$$

[5] 加工形状の経済比較

[2] ~ [4] で得られた結果にもとずき, くし型および多孔板型電極を使用した場合の簡単な経済比較を行なった例を **Table 3** に要約して示す。なお多孔板型はみぞ型より電流効率が高いので同一の設備では後者が製品の生産量が大きい, これによる利益は **Table 3** では見えていない。

4. むすび

くし型および多孔板型電極について東ソウI型電解ソウにおいて実用化テストを行なった結果は次の通りである。

(1) 電ソウ電圧の経時変化で, 電流密度 $53 \text{ A}/\text{dm}^2$ において多孔板型がくし型より $0.1\sim 0.2\text{V}$ 低い電圧で操業できた。

(2) 黒鉛陽極の消耗量はガス抜き穴間のスペースが $3\sim 4\text{mm}$ では多孔板型がくし型より $20\sim 30\%$ 大きい。したがって多孔板型ではガス抜き穴間のスペースが $5\sim 6\text{mm}$ のものが実用的であろう。

(3) 多孔板型ではガスの放散が良いため極間距離をくし型より小さくしても電流効率の低下は起らない。また電効率は多孔板型がくし型より $2\sim 4\%$ 大きい。

(4) 実用範囲において多孔板型、くし型電極を使用した場合の電ソウ電圧式を求め、両者の経済比較を行なった。

以上の実用化テストの結果にもとづき設計した黒鉛陽極を東曹VI型電解ソウに採用し、現在 200KA にて操業している。

なお、多孔板型黒鉛電極については実用新案出願中である。

終りに本実験を行なうにあたり御協力下さった第二製造部長付藤井康弘君に謝意を表します。

文 献

- 1) 矢守, 鑑江, 友森; “電気化学誌” 投稿中。
- 2) 岡田, 吉沢, 白神; “電気化学” 22, 531, (1954).
- 3) 杉野; “水銀法食塩電解に関する研究”, 日本ソーダ工業会, (1958).
- 4) 小山, 矢守, 井上; “東洋曹達研究報告” 10, 80. (1966).