HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	AlCl3含有塩化物溶融塩の比電導度及び分解電圧の決定
Author(s)	近田, 昭一; 成田, 敏夫; 石川, 達雄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 135-144
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42140
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_135-144.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第143号（昭和63年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 143 (1988)

$AlCl_3$ 含有塩化物溶融塩の比電導度及び分解電圧の決定

近田昭一　成田敏夫　石川達雄

（昭和63年6月30日受理）

On the Specific Conductivity and Decomposition Voltages of Chloride Melts Containing $AlCl_3$

Shoichi KONDA, Toshio NARITA and Tatsuo ISHIKAWA

(Received June 30, 1988)

Abstract

This report includes the specific coductivity and decomposition voltages of $AlCl_3$ in a NaCl-25mol%$MgCl_2$ melt, determined by the coexistence of aluminum particle products and chlorine gas bubbles during electrolysis at 750°C.

By increasing $AlCl_3$ contents from 2 to 9 mol%$AlCl_3$ the specific conductivity decreased from 2.30 to 1.85 S/cm and the decomposition voltage decreased from 2.005 to 1.985 V. When the resistivities were obtained from the I−V curves and plotted aganist the electrode distance, at zero electrode distance they were in the range 0.008 to 0.022 ohm, not zero. This resistivity seems to be due to nuclei producing chlorine gas bubbles on graphite electrode.

With these parameters the relations between current and voltage were discussed for electrowinning of aluminum from the chloride melt containing $AlCl_3$, and the cell efficiency and the minimum energy consumption could be determined for different sizes of bipolar electrode cells.

I. 緒　　言

著者らは従来から，二重電極電解槽を用いたアルミニウムの電解採取プロセスの開発研究について実験的検討を重ねてきた[1)-5)]。これらの研究においては，透明石英管を電解槽容器として用いているので，電解槽内部の直接観察が可能であって，作動状態の急変などに対し迅速な対応が出来た。しかし，工業規模の電解槽の場合には，作動中の槽内状況を観察することは全く不可能であって，印加電流と槽電圧との関係が，作動状態の評価解析のための唯一の情報となる。また，工業電解槽の設計に際し，それを作動させた場合に得られるであろう電流～電圧関係が精度よく

金属工学科　金属工学第五講座

推定できるならば，設計段階で最適な工業電解槽の諸元を決定することが可能である。

本研究は，任意に与えられた規模の二重電極電解槽に対して，電流～電圧関係を高精度で推定する際に必要な電解浴の物性値，すなわち，電解浴の比電導度，及び塩化アルミニウムの分解電圧を，精度よく確定しようとしたものである。

2.　二重電極電解槽の等価回路と作動特性の推定

n個の反応区画数を有する二重電極電解槽において，マルチ作動領域(M領域)における印加電流 I_T と浴電圧 V_B との間にはほぼ直線関係が成立する。この関係を等価回路に基づいて適切に解析することにより，作動中の槽性能を評価することが可能である。すなわち，電解槽作動中に迅速に測定した印加電流～浴電圧特性から，操業中の印加電流が如何なる割合でそれぞれの二重電極を貫通し，目的の電極反応に関与しているかを知ることが出来る。

ここで，先ず，それに必要な等価回路を考えることにする。二重電極電解槽において，端子電極間に印加した電流 I_T の一部は，二重電極を全く貫通せずに，端子電極間でのみ電解反応に関与する。この電流を短絡電流 I_S と呼び，一方，各二重電極を貫通しながら，その都度，反応に関与する電流を有効電流 I_E と名付ける ($I_T=I_E+I_S$)。印加した全電流 I_T が如何なる割合で，I_E と I_S に分かれるかは，Fig. 1に示すM領域の等価回路において，I_E ならびに I_S 回路の電解浴抵抗(R_E, R_S) および分解電圧 (V_d) とに依存する。

このような二つの回路に電流が分流されている場合でも，全体の印加電流 I_T と浴電圧 V_B との間には，次式のような直線関係が成立する。

$$V_B=\frac{R_E\times R_S}{R_E+R_S}\times I_T+\frac{R_E+n\times R_S}{R_E+R_S}\times V_d=c\times I_T+d \quad \cdots\cdots (1)$$

二重電極電解槽の作動特性の推定は，(1)式の，電流～電圧の直線関係における勾配c，並びに切片dの値を算出することに他ならない。ここで，I_E の回路における電解浴の抵抗 R_E と，I_S の回路における電解浴の抵抗 R_S の比として，係数β($=R_E/R_S$)を定義すると，cおよびdは次式のように表すことが出来る。

$$c=R_S\times\{\beta/(1+\beta)\} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$d=\{(n+\beta)/(1+\beta)\}\times V_d \quad \cdots\cdots (3)$$

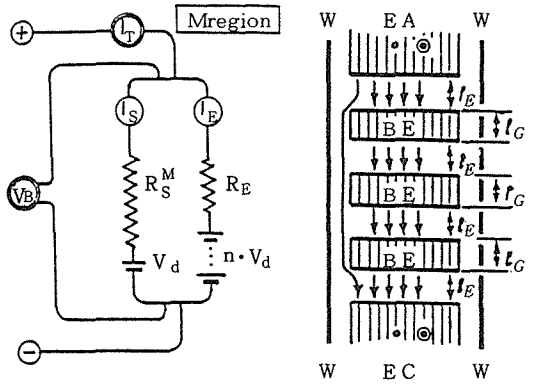

Fig. 1　Equivalent circuit of the bipolar electrode cell at multi-working state and schematic vertical section of the cell.

式中，nは反応区画数，V_d は電解浴の分解電圧である。また，I_S の回路における浴抵抗である R_Sは，以下の式により算出できる。

$$R_S=(L_S/S_S)/\varkappa \quad \cdots\cdots (4)$$

ここで，L_S は端子電極間の距離，S_S は空隙部の総断面積であって，電解槽内部の全断面積 S_T と平均の電極面積 $\bar{S}_E$ との差として与えられ，$\varkappa$は電解浴の比電導度である。また，前出の係数βは，電解槽横方向の面積比$\beta S=(S_S/\bar{S}_E)$と縦方向の距離比$\beta_L=(L_E/L_S)$との積で与えられる。ここでL_Eは，全反応区画の電極間距離の総和である。すなわち，1区画当りの極間距離を ℓ_Eとすれば，次式で与えられる。

$$L_E=n\times\ell_E \quad \cdots\cdots (5)$$

また，端子電極間距離 L_S は，個々の二重電極の厚さを ℓ_G とすれば，以下のようになる。

$$L_S=(n-1)\times\ell_G+n\times\ell_E \quad \cdots\cdots (6)$$

以上のように，二重電極電解槽のマルチ作動領域(M領域)における印加電流と浴電圧の関係，即ち，勾配cおよび切片dが推定できると，任意の印加電流に対する槽効率η_{CL} を次式によって算出することが出来る。

$$\eta_{CL}=(n+\beta)/n\times(1+\beta)-\{(n-1)/n\times(1+\beta)\}\times I_T^{SM}/I_T=(n\times I_E+I_S)/(n\times I_T) \quad \cdots\cdots (7)$$

ここで，I_T^{SM} は，当面の電解槽が二重電極電解槽として作動し始める最小の印加電流の値であって，次式によって求められる。

$$I_T^{SM}=(n\times V_d-d)/c \quad \cdots\cdots (8)$$

最終的に推定したい I_E の値は，この I_T と抵抗比係数βとを用いて，次式のように算出することが出来る。

$$I_E=(I_T-I_T^{SM})/(1+\beta) \quad \cdots\cdots (9)$$

また，(1)式によって算出した浴電圧 V_B と，(7)式により求めた槽効率η_{CL} とを用いて，次式により，任意の印加電流でアルミニウムを電解採取する際の，電力原単位Pが算出できる。

$$P(kw\cdot hr/t)=2980\times V_B/(n\times\eta_{NT}\times\eta_{CL}) \quad \cdots\cdots (10)$$

上式のη_{NT} は，電極面における正味の電流効率であって，当面の系においては，ほぼ0.9の値である。省電力の観点からは，電力原単位Pが最小になるような印加電流を選ぶことになる。

ここで，電解浴の比電導度$\varkappa$，及び浴中塩化アルミニウムの分解電圧 V_d の値が既知であるならば，(2)及び(3)式により，考えうる任意サイズの二重電極電解槽で，測定しうるであろう電流～電圧の直線関係を確定することが可能となる。以下に，この二つの物性値を測定した結果について記述する。

3. 塩化物混合溶融塩の比電導度の測定

3.1 実験装置及び方法

電解進行中の浴の電導度は，浴中に反応生成物が共存するので，これらが共存しない通常の電導度測定装置で得られる値とは異なることが考えられる。このような観点から，本研究では，実際にアルミニウム電解を行いながら，その電解槽をそのまま電導度測定装置として兼用することにより，金属アルミニウム及び塩素ガスが共存している電解浴の電導度を求めようと試みた。

溶媒塩としては，$NaCl\sim MgCl_2$(モル比3：1)を用い，これに添加する塩化アルミニウムは，市

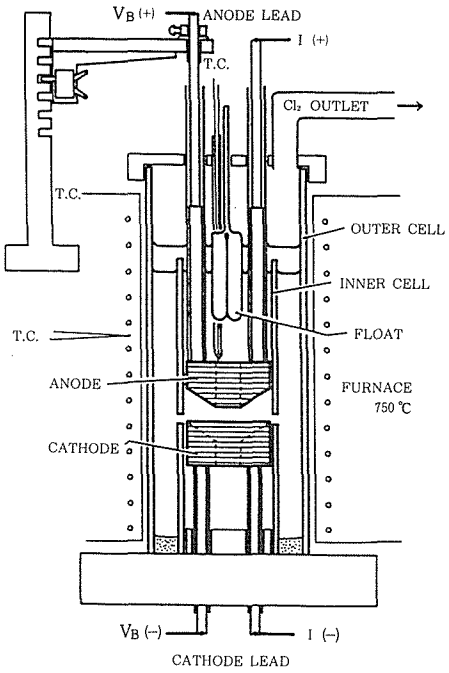

Fig. 2 Experimental cell for determining specific conductivity of the melt during electrolysis by means of the inter-electrode gap method.

販の一級試薬を，200℃付近で昇華精製したものを用いた。電解温度は750℃である。溶媒塩中に添加した一定量の塩化アルミニウムを，電解浴の精製を兼ねて，約20A の定電流電解により順次その濃度を減少させ，一定時間経過毎に，約2～9mol%の濃度範囲において，その電導度を測定した。

Fig. 2 に，使用した電導度測定用電解槽の模式図を示す。図に示すように，本装置は，透明石英製の外筒管（内径52mm）と内筒管（内径36mm）とを同心円状に配置したものであって，石英製のフロートを上下させることにより，電解浴のレベルを変えることが出来る。即ち，塩化アルミニウム濃度を順次低下させる定常定電流電解時には，フロートを電解浴中に浸漬して浴面を上昇させ，電解浴全体の攪拌を促して，濃度の均一化を計る。一方，所定濃度での電流～電圧関係測定時にはフロートを引き上げて浴面を下げ，電導に関与する浴断面積を内筒管内だけに規定する。また，この際，カーロック付の電極昇降装置を使用して，アノードの上下位置を正確に再現性よく変化させ，種々の極間距離で電流～電圧関係を測定出来るようになっている。なお，炭素質の電極は，アノード，カソード両電極ともに外径が等しく，それらの対向面は水平から30° の傾斜を有し，発生塩素ガスの排出，及び生成金属粒子の落下を促進する構造となっている。また，それぞれの電極には，電流印加用端子の他に浴電圧測定用端子を付してあるので，導体中の電圧降下を含まぬ測定値が得られる。

3．2　実験結果ならびに考察

当面の溶融塩系では，印加電流と浴電圧の間に，塩化アルミニウムの分解電圧を切片とする直線関係が成立する。Fig. 3 に，電流～電圧関係の測定例を示す。いずれの極間距離においても，

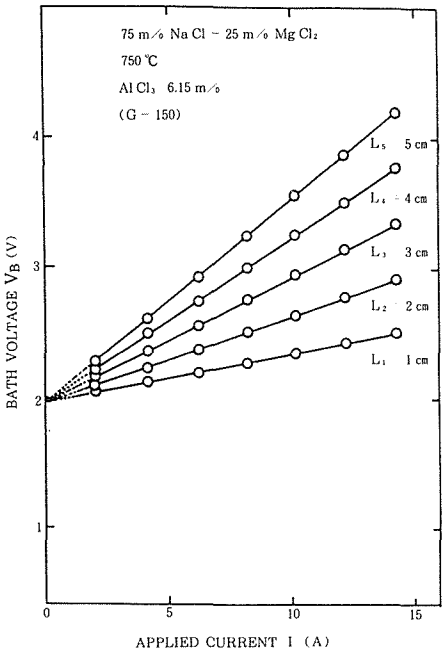

Fig. 3 Typical examples of the current-voltage relationships obtained for various inter-electrode gaps.

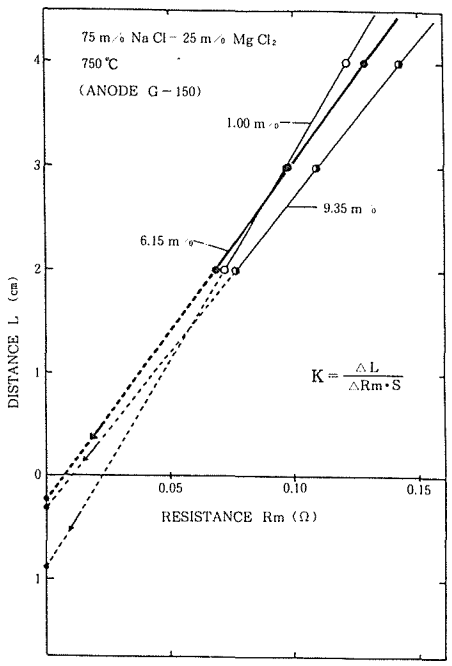

Fig. 4 Relationships between resistance of the melt and inter-electrode gap.

良い直線関係を満足している。前述のように，本実験では電極間の電導断面積を規定してあるので，電極間距離を定量的に変化させた際に得られる一連の電流～電圧関係の勾配から，電解進行中の電解浴の比電導度を算出することが出来る。即ち，これらの直線の勾配は，各電極間における電解浴の電導抵抗に相当するので，これらをそれぞれの極間距離に対してプロットしてみる。浴中塩化アルミニウム濃度が等しい条件では，Fig. 4 に示すように，良い直線関係が得られる。ここで電導断面積 S は既知，一定であるので，次式により，この直線の勾配から電解浴の比電導度 κ を確定することが出来る。

$$\kappa = (\Delta I/\Delta V) \times (\Delta L/S) = (1/\Delta R) \times (\Delta L/S) \quad \cdots\cdots (11)$$

種々の浴中塩化アルミニウム濃度において得られた，比電導度 κ の値を Fig. 5 に示す。図から明らかなように，電解浴の比電導度は，浴中塩化アルミニウム濃度の増大と共に低下する。この電導度低下の傾向は，イオン性融体の溶媒塩に分子性融体の塩化アルミニウムが加わることにより，より大きなアルミニウムクロロ錯イオンが形成され，これが電導に関与するためと理解できる。なお，これらの値は，通常の電導度測定装置と交流法を用いて測定した値と余り異ならない。従って，この溶融塩系においては，金属アルミニウム及び塩素ガスなどの共存成分の影響が少ないものと思われる。

ところで，Fig. 4 に示した電解浴抵抗と電極間距離の直線関係において，電解浴の抵抗が零になる極間距離は，いずれも負の値を取る。この実験事実は，電解時において，極間距離がその分だけ大きくなったことに相当する。この値は，塩素ガスの気泡核生成時における印加電流密度の大小，即ち，塩素ガス発生速度の如何に関わらず一定であるので，反応抵抗の一種とみなすこと

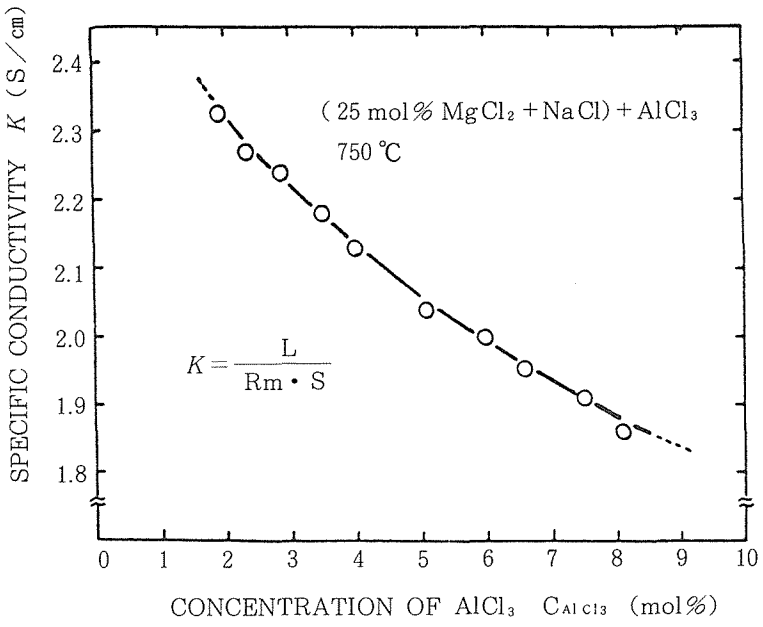

Fig. 5 Concentration dependency of specific conductivity of the chloride melt containing aluminum chloride.

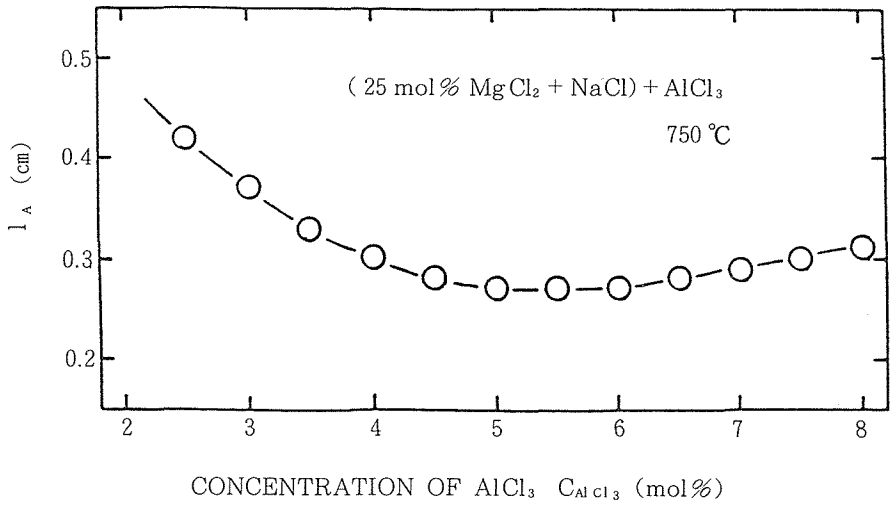

Fig. 6 Concentration dependency of additional inter-electrode gap due to the nuclei setting off chlorine gas bubbles at graphite anode surface.

が出来よう。この現象は，各種の炭素質アノードにおいても認められたけれども，グラファイト電極の場合につき，浴中塩化アルミニウム濃度依存性として算定した極間距離相当増加分をFig. 6に示す。

図から明らかなように，塩化アルミニウム濃度が5 mol%以上の領域では，約3 mm 前後の値であるが，低濃度になるにつれて大きくなり，4 mm を越える値となる。電極間距離が10mm 程度の二重電極電解槽においては無視できなくなる。この極間距離増大分の値は，アノードのガス発生に関するものであるので，ℓ_A と表す。従って，第2節に示した反応区画内の距離に関する式(5)及び(6)は，それぞれ，$L_E=n\times(\ell_E+\ell_A)$，$L_S=(n-1)\times\ell_G+n\times\ell_E+\ell_A$ と書き改める必要がある。なお，カソード面上の滞留金属粒子による極間距離減少分を ℓ_C とすれば，この値についても補正する必要がある。水平から30° 傾斜させた電極面での定常的なこの値は，3mm 程度である。

4. 塩化アルミニウムの分解電圧の測定

4．1 実 験 方 法

Fig. 7に，分解電圧を測定する際に用いた実験装置の概略図を示す。基本的な実験条件は，前節で述べた電導度測定時とほぼ同様である。電解槽容器は，内径98mm，長さ70cm の透明石英管を使用し，この内に平均外径95mm のグラファイト電極3個を，直径3 mm のアルミナ細管のスペーサにより極間20mm で積層した。これらの二重電極は，予備電解による混合溶媒塩の精製に際し，また，塩化アルミニウム添加後には，電解による浴中濃度の低下に対して，効果的に機能する。

分解電圧の測定時には，最上位の端子アノードと，その直下の二重電極カソード面との電極対を用いる。Fig. 8には，この測定電極部分の模式的拡大図を示す。ここで，特徴的な点は，これら電極面の構造であって，最上位の端子アノードの反応面に，深さ10mm，幅3 mm の溝を6条つけて，発生塩素ガス気泡の停滞を促し，塩素平衡電極としての機能を増大させた。さらに，これに対向する最上位の二重電極のカソード面にも同様の溝をつけて，生成アルミニウム粒子の蓄積を計りアルミニウム平衡電極としての機能を増大して，分解電圧の測定が容易になるように配慮した。なお，アルミニウム電極となる最上位の二重電極からも，端子アノードを貫通する形で，電流印加用及び電圧測定用の端子が外部に取り出されている。

まず，溶媒塩の電解精製のため，所謂予備電解を行った後，これに精製塩化アルミニウムを添加する。次いで，浴中塩化アルミニウム濃度が所定の値になるまで，端子電極間に通電して二重電極電解槽として作動させる。その後，上部の測定電極間のみに通電し，電流切断後の電圧変化を，コンピュータ・システムにより追跡した。この際の開回路電圧の停滞値が，浴中所定濃度における塩化アルミニウムの分解電圧に相当する。

4．2 実験結果ならびに考察

Fig. 9に，印加電流切断後の開回路電圧過渡特性の代表例を示した。図は，コンピューター計測開始5秒後に，水銀リレーにより電流を切断した後の3分間にわたる開回路電圧の過渡特性を，1秒間に180点という計測割合で追跡した結果である。図中の①は，溶媒塩の精製がまだ不十分で，塩化アルミニウムの比較的高濃度域で得られたものである。図から明らかなように，この場合の電圧変化には電流切断直後の急激な減少とともに，その後，二つの停滞領域が認められるのが特徴である。②は，溶媒塩の精製がかなり進行した時点における測定結果であって，塩化アルミニウムの濃度としては①とほぼ同一である。①の経時変化とは異なり，開回路電圧の停滞領域は一つだけ認められ，その値は，①の第一停滞電位域より約0.1V も高い値を示しており，電流切断直後の急激な減少部分も緩やかになっている。③は，さらに電解浴中，不純物濃度が十分に減少し

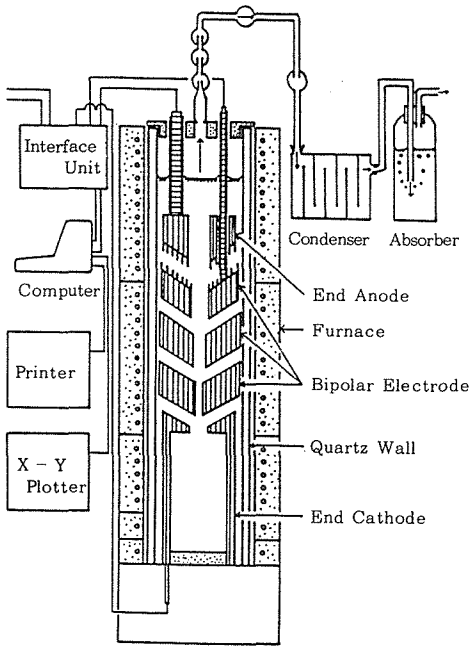

Fig. 7 Experimental apparatus for determining the decomposition voltage of aluminum chloride.

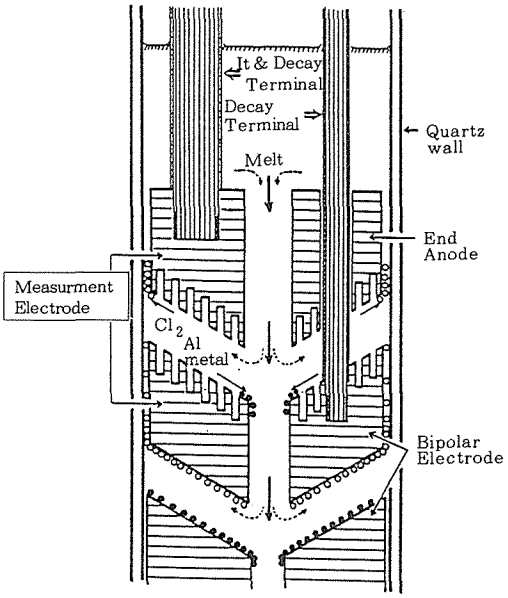

Fig. 8 Enlargement of the upper part of the cell in Fig. 7.

open circle : chlorine gas bubble evolved
closed circle : aluminum particle deposited

た時点のものであって，塩化アルミニウム濃度が比較的低い場合に得られた結果である。図からも明らかなように，電流切断直後の開回路電圧の値が極めて安定であって，3分間にわたる測定時間内では，30mV 程度のわずかな変化にとどまっている。

このように，開回路電圧の過渡特性には，電解浴の清浄度に関連して，①～③のような3つの特徴的な形態が認められる。ここで，溶媒塩の電解精製が十分に進行した後には，新たに一定量の精製塩化アルミニウム固体を添加して，同様の測定を繰り返しても，①のような過渡特性は決して再現しなかった。従って，①のような特性は，溶媒塩中の不純物によるものであるといえる。

ここで，確定すべき分解電圧の精度を更に向上させるために，電流切断後の開回路電圧の値を種々検討した。すなわち，Fig. 10は，電解浴中不純物濃度が極めて少ない条件で得られた，電流切断後30ミリ秒間の開回路電圧の経時変化を示したものである。これらの測定結果について，測定装置の応答性ならびに精度の観点から検討し，分解電圧の値として，電流切断後に現れる第一停滞電圧を採用すべきであるとの結論に達した。

以上のような観点から確定した分解電圧の値は，電解浴中の塩化アルミニウム濃度によって変化するので，Fig. 11にはその濃度依存性を示した。図中の各点は，電解浴中の不純物が充分精製除去された条件下で，塩化アルミニウム高濃度域から，順次電解により低濃度にする過程で得られた値であって，再度添加する塩化アルミニウム中の多少の不純物の如何に関せず，数 mV 以内

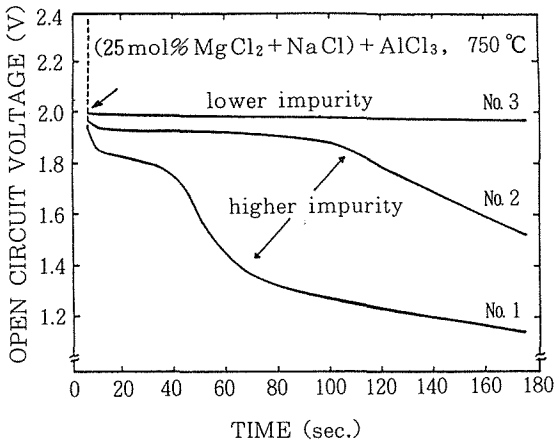

Fig. 9 Typical examples of time variation for open circuit voltage.

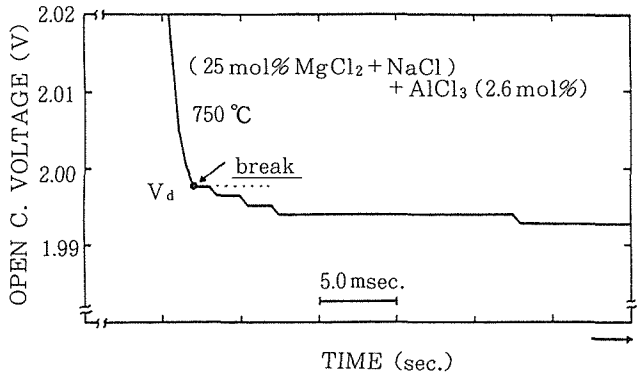

Fig. 10 Transient characteristics of open circuit voltage.

の再現性のある分解電圧の値を確定することができた。なお，この様な分解電圧の値は，第2節で述べたように，推定すべき槽作動中の浴電圧に対し，反応区画数n倍で関与してくるので，mV域までの精度が必要なのである。

5. 結　　言

以上述べて来たように，本研究では，種々の濃度で塩化アルミニウムを含む塩化物溶融塩の高温における電解条件のもとで，比電導度ならびに分解電圧の値を確定した。これらの値を用いれば，与えられた任意サイズの二重電極電解槽を実際に作動させなくとも，その作動特性，即ち，種々の印加電流に対する浴電圧の値を精度よく推定することが可能である。

さらに，この電流～電圧関係を，二重電極電解槽の等価回路に従って解析すると，特定の印加電流のもとで到達しうるアルミニウム電解採取の電力原単位を算出することも可能であるので，与えられた二重電極電解槽に対して，電力原単位が最小になる印加電流を知ることが出来る。

なお，本研究で開発した比電導度ならびに分解電圧の測定手法は，各種塩化物系にも容易に適

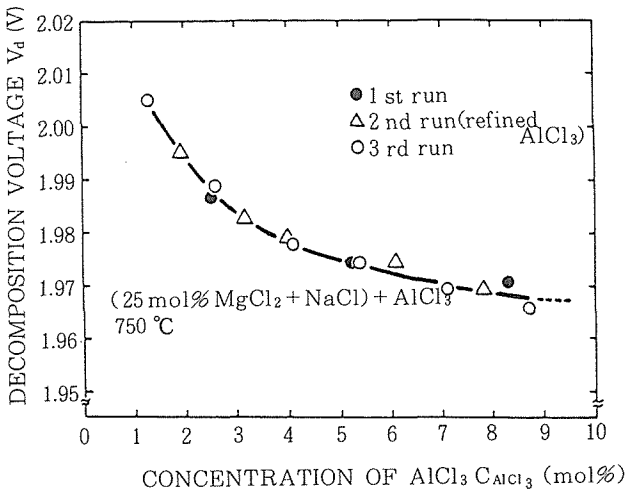

Fig. 11 Concentration dependency of decomposition voltage of aluminum chloride in the melt.

応しうるものである。本研究経費の一部として，昭和56年度および昭和57年度文部省科学研究費補助金の交付を受けた。記して，謝意を表する次第である。

参 考 文 献

1）石川達雄：溶融塩，22，(1979)，p.93
2）石川達雄，近田昭一：北海道大学工学部研究報告，(1982)，110，p.107
3）石川達雄，近田昭一：電気化学，51，(1983)，p.199
4）石川達雄：溶融塩，28，(1985)，p.197
5）石川達雄，近田昭一，成田敏夫：溶融塩，31，(1988)，p.61