

フッ素電解槽の運転

1963年3月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果の報告のため、つぎの3種の刊行物を、それぞれの通しナンバーを付して、不定期に発行しております。

- | | | |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001-3999 |
| 2. 調査報告 | 総説、展望、紹介などを含め、研究の成果、調査の結果をまとめたもの | JAERI 4001-5999 |
| 3. 資料 | 研究成果の普及、開発状況の紹介、施設共同利用の手引など | JAERI 6001-6999 |

これらの刊行物に関する版權、複写のお問合せは、日本原子力研究所図書館
あてお申し越しください。

なお、上記3種の報告は、日本原子力研究所生活協同組合（茨城県那珂郡東海村）で実費頒布をいたしております。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the non-periodical reports with the following classification number.

1. **JAERI 1001-3999** Research Reports.
2. **JAERI 4001-5999** Survey Reports and Reviews.
3. **JAERI 6001-6999** Information and Guiding Booklets.

Any inquiries concernig copyright and reprint of the above mentioned reports should be addressed to the TECHNICAL LIBRARY of the Institute. (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Nakagun, Ibaraki-ken, Japan)

フッ素電解槽の運転

要 旨

フッ素化剤の1つとしてフッ素ガスを使用するため Harshaw Chemical Co. から市販されている 50 A の小型電解槽を購入して使用しているが、安定に運転が行なわれるまでに種々の障害を経験した。そのなかで特に厄介な問題は槽内での爆発であり、このために電解液が飛散して電解槽の蓋に取付けられた液面指示用のプローブの電気絶縁を悪くして用をなさなくなり、また時にはガス取出口に飛散した電解液が固化して電解を不可能にする。これら爆発の原因を調べ、陽極室あるいは陰極室の液より上で起るガス爆発と、陽極室液中で起る液中爆発の3種類の存在することを確認した。液中の爆発は電解液中に含まれる微量の水分が原因であると推定される。

これら爆発現象、および他の障害を考慮に入れて電解槽の材料、構造について数カ所改良した。また電解効率の測定を行ない、電圧、電流との関係を示した。特に陽極効果が起り電解電圧が高くなると、電解効率がかなり低下することがわかった。

1962 年 12 月

日本原子力研究所 化学部 物理化学研究室

岩 崎 又 衛

Operation of the fluorine cell

Summary

The 50 A Harshaw Fluorine Cell used and its operation are described. The few improvements were necessitated before attaining the satisfactory operation. Among other problems, the occurrence of an explosion in the cell was most serious. Splashed electrolyte was deposited on the insulating packing of the electrolyte level indicating probe, making it impossible to work as a detector of the protective circuit. Splashed electrolyte sometimes was also deposited in the outlet piping, completely plugging the outlet.

The results of the investigation performed to determine the location of explosions in the cell showed that there were three types of explosion, three in the anode gas chamber, in the cathode gas chamber, and those in the anode electrolyte. The last were supposed to occur due to the presence of moisture in the electrolyte. The relationship between the conditions of the cell operation and the current efficiency was determined.

Dec. 1962

MATAE IWASAKI

Division of Chemistry

Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1 緒 論	1
2 電解槽の型の種類と特徴	2
3 Harshaw 小型電解槽	6
3.1 電解槽の構造	6
3.2 陽 極	7
3.3 電解浴面の位置の指示と無水フッ酸の供給	8
4 Harshaw 電解槽運転中の障害および改良	11
4.1 電解槽内の爆発	11
4.2 電解液中の水分の除去	11
4.3 その他の改良点	13
5 電解槽の運転操作	15
6 陽極の分極現象	16
7 発生フッ素ガスの精製および電解効率の測定	17
7.1 フッ素ガスの精製	17
7.2 電解効率の測定	17
7.3 電解電流, 電解電圧, 電解効率の測定結果	19
8 結 び	20
参 考 文 献	20

Contents

1 Introduction	1
2 Classification of the fluorine cells and the characteristics of each type	2
3 Harshaw small fluorine cell	6
3.1 Structure of the cell	6
3.2 Anode electrode	7
3.3 Indication of the electrolyte level and addition of anhydrous hydrofluoric acid	8
4 Troubles in the operation of the cell and the modification of the cell	11
4.1 Explosion in the cell	11
4.2 Removal of the moisture in the electrolyte	11
4.3 The other modification	13
5 Operating procedure of the fluorine cell	15
6 Polarization on the anode electrode	16
7 Purification of the generated fluorine gas and operating data of a Harshaw cell	17
7.1 Purification of the fluorine gas	17
7.2 Measurement of current efficiency	17
7.3 Results of the cell voltage, current and current efficiency measurement	19
8 Conclusion	20
References	20

1 緒

論

フッ素ガスの電解による発生については、熔融塩電解のため温度が $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲であること、陽極において発生するフッ素ガスの反応性が高いため取扱いに危険が伴うこと、材料に制限があること、などの理由からわが国においては、いまだに手輕に使用されるにいたっていない。

電解槽を運転することそのものがかなりの経験と技術を必要とし、そのフッ素を用いてさらに他の実験をおこなうということはますます困難を伴う。

当実験室は、Harshaw Chemical Co. から市販されている 50 A max. の実験室向きの電解槽を購入し、運転を行ないながら種々改良を加え、しだいに運転の

負担を少なくできるようになっている。その間 BrF_3 , BrF_5 の製造条件、タングステンフッ化、ウラン化合物のフッ化などの実験に必要なフッ素ガスを供給してきた。電解に伴う技術的な問題をくわしく解説した報告は非常に少ない。電解槽の構造、材質については、すでに多くの報告がある。Harshaw 電解槽の構造および材料も陽極の材質を除いては特に変わった部分はない。

このような意味から電解槽の運転についての技術的な問題に主眼をおいて筆者らの Harshaw の小型電解槽における経験を記述した。

2 電解槽の型の種類とその特徴

電解液は無水フッ酸にフッ化カリを溶解させたものを用いるが、その濃度により電解液の融点および無水フッ酸の蒸気圧が変る¹⁾。(Fig. 1 参照) 電解槽・電極などの電解液による腐食および無水フッ酸の蒸気圧などを考慮にいれて、電解液組成として $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ および、 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 付近の組成が実用化されている。前者がいわゆる中温法、後者が高温法である。それぞれの特徴を TABLE 1 に示した。後述するように、フッ素電解には電解液中の水分が種々の障害を起すので、比較的吸湿性の少ない安定な $\text{KF} \cdot \text{HF}$ を使用する高温法が小規模かつ実験室的な発生にはよいと思われる。しかし、Fig. 1 を見てもわかるように、無水フッ酸の蒸気圧はその付近で両側に急激な立ち上りを示し

ており、電解液の組成の微小変化により電解条件の変化が激しい。また、高温であるため温度の制御がむず

TABLE 1 Characteristics of medium and high temperature fluorine cell

	Medium temperature cell	High temperature cell
Electrolyte	$\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ Hygroscopic	$\text{KF} \cdot \text{HF}$ Stable
Electrolyte temperature	$75 \sim 120^\circ\text{C}$	$220 \sim 300^\circ\text{C}$
Anode	Amorphous carbon	Graphite

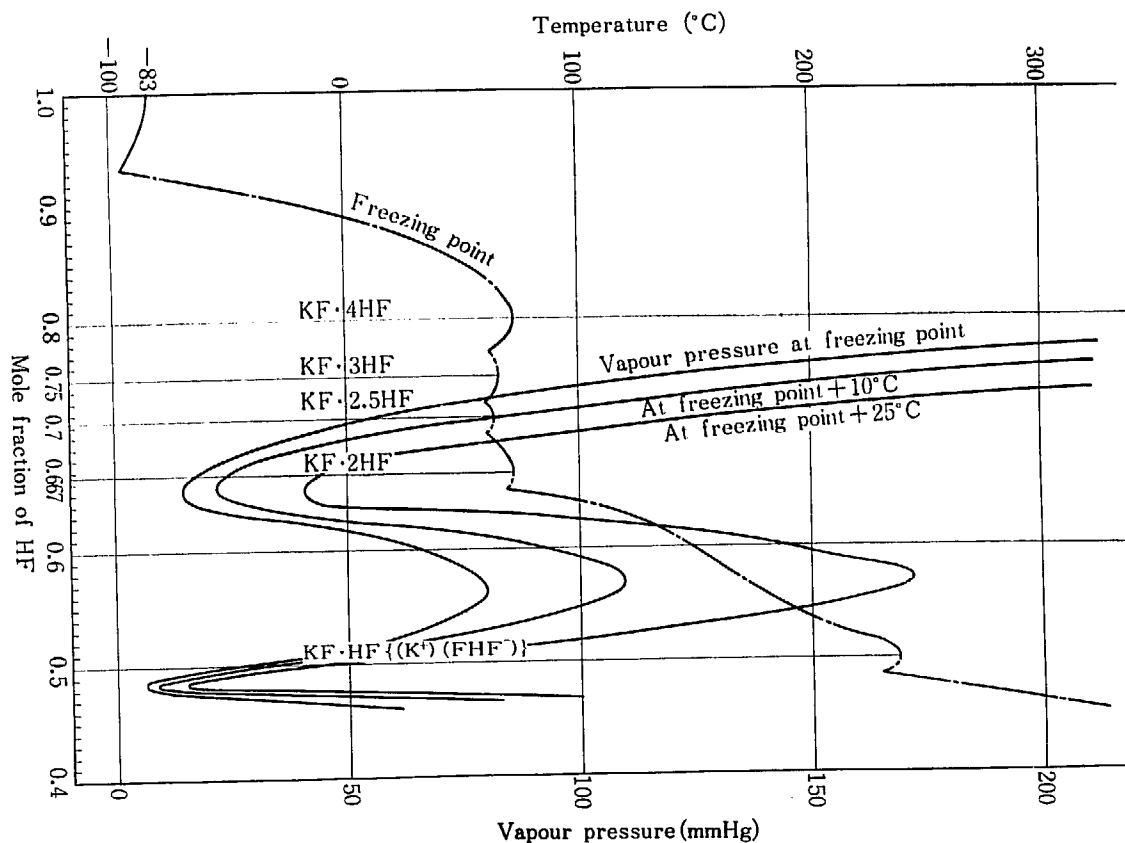


Fig. 1. Freezing point of the system $\text{KF} \cdot \text{HF}$ and the partial pressure of HF for the system (by G. H. CADY)

かしくなる。このような理由から実験室においてもかなり長期にわたり継続的に発生させたいときは中温法が安定に運転できると思われる。また、TABLE 2^{2) 3) 4)}

(次ページ) にフッ素電解槽の歴史的なうつり変わりを示した。TABLE 2 からわかるように材料の問題を解決することが大きな要素をしめており、最近の大容量のものは、電解槽はモネル、陽極はカーボン（非晶質炭素または未黒鉛化炭素質と呼ばれるもの）、陰極はスチール、陽極その他の電氣的な絶縁にはテフロンを

用いる中温法になっている。

当実験室では Harshaw Chemical Co. から市販されている小型電解槽⁵⁾ を数カ所改造して用いているが、電解槽は鉄、陽極はカーボンに銅を滲透させたものを用いている。この陽極は機械的に強く、使用条件の一定でない実験室的規模の用途に適していると思われる。しかし、大容量のものには費用の点で適当でなくなる。

TABLE 2 Characteristics of fluorine cells

Name	Year	Electrolyte	Temperature °C.	Vessel	Electrodes		Current. amp.	Volts	Current efficiency, %	Diaphragm	Anode insulation	Cell type
					Anode	Cathode						
MOISSAN	1886	KHF ₂ in HF	-15	Pt-Ir	Pt or Pt-Ir	Pt or Pt-Ir	3.5-4.5	50	30	—	Fluorspar	U-tube
RUFF	1899	KF in HF	-15	Copper	Platinum	Platinum	2-7	40-66	30	—	—	—
POULENC	1900	HF	-15	Copper	Platinum	Copper	—	—	—	Copper	—	—
GALLO	1910	HF	-15	Platinum	Platinum	Platinum	—	—	Very low	—	—	—
ARGO	1919	KF, HF	225-250	Cu, later graphite	Graphite	Copper	10	12-15	70	Copper	Fluorspar	Pot
RUFF	1920	KF, 1.8HF	240	Copper	Graphite	Copper	9-10	14-16	—	—	—	—
MEYER	1920	KF, HF	240-250	Graphite	Graphite	Graphite	10-15	10	68-75	—	—	—
SIMONS	1924	KF, HF	200-220	Copper	Graphite	Copper	10-15	10-20	70	Copper	Portland cement	Pot
LEBEAU	1925	KF, 3HF	55	Copper	Nickel	Copper	—	—	Very good	Copper connected to anode	—	—
RANCROFT	1929	KF, HF	220-300	Magnesium	Graphite	Magnesium	5-6	—	30	Magnesium	Portland cement	Pot
FREDENHAGEN	1929	KF, 1.6HF	160-250	Copper	Graphite	Copper	30	10	92-98	—	—	—
JONES	1929	KF, HF	220-300	Magnesium	Graphite	Magnesium	5-6	—	30	Magnesium	Portland cement	Pot
v. WARTENBERG	1930-40	KF, 3HF	70	Copper	Nickel	Copper	6	—	76	—	—	—
DENNIS	1931	KF, HF	230-280	Copper	Graphite	Graphite	5-10	12-18	75	—	Bakelite cement	V-tube
Du PONT	1932	KF in HF	50	Nickel	Pt, Ni, Cu	Ni, Fe, Cu, Mg	—	—	—	—	—	—
DENBIGH	1934	KF, HF	220	Copper	Graphite	Copper	15	—	80	Copper	—	—
BODENSTEIN	1935	KF, HF	250	Elektron	Graphite	Silver	—	—	75-80	—	—	—
MILLER	1935	KF, HF	250	Nickel	Graphite	Graphite	5	18-20	61-89	—	Cement of fluorspar and sodium silicate	U-tube
CALCOTT	1936	KF, 6.7HF	30	Iron	Nickel	—	—	—	—	—	—	—
HENNE	1938	KF, 3HF	70-100	Copper	Graphite	Graphite	—	—	—	—	Portland cement	V-tube

Name	Year	Electrolyte	Temperature °C.	Vessel	Electrodes		Current amp.	Volts	Current efficiency, %	Diaphragm	Anode insulation	Cell type
					Anode	Cathode						
LEVERKUSEN	1940—42	KF, 2.5HF	70—85	Elektron	Hard carbon	Elektron	2000	11—13	75—85	None	Alumina rubber	Pot
FALKENHAGEN	1940—42	KF, HF	240—250	Elektron	Graphite	Silver	2000	6.0—6.5	95	Elektron bell	Alumina rubber	Pot
CADY	1942	KF, 2HF	75—100	Iron	Ni or graphite	Iron	2—20	6—20	75	Copper	Portland cement	Pot
SCHUMB (M. I. T.)	1946	KF, 1.8HF	90—100	Iron	Carbon	Iron	40	7.5—8.0	—	Steel skirt	Teflon + CaF ₂ or portland cement	Pot
HOOKE (Murray)	1946	KF, 2HF	95—110	Steel	Carbon	Steel	2000	9	90—95	Steel screen	Teflon + CaF ₂	Pot
HARSHAW (Pinkston)	1946	KF, 2HF, 1.0—1.5% LiF	95—115	Steel	Carbon im- pregnated with copp- er rod 状	Steel	1000	9	95	Monel (8 Mesh) screen	Teflon + CaF ₂	Pot
Du PONT (Downing)	1946	KF, 2HF, 2% LiF	80—120	Steel	Carbon and nickel	Steel	1500	8.5—1.3	90	Monel screen	Teflon + CaF ₂	Pot
PENNSALT (Gall)	1946	KF, 1.93HF 500lb	100—110	Steel	GA carbon	Iron	250	9—10	95	None	Iron-phos- phate cement	Pot
FOWLER (Johns Hopkins)	1946	KF, HF	260—310	Monel	Carbon	Monel	600	6—8	90—95	Monel skirt and Monel gage	Teflon + mica	Pot
CARBIDE and CARBON	—	KF, 2HF	100—105	Welded Monel	Carbon and GAA grade YAA "	Steel	3500 —4000	8—10	90—95	Monel screen (6 Mesh)	Teflon + Rubber	—
—	—	—	—	—	Carbon YBD grade	Steel	400 —6000	8—9 final 12V	97%	Monel screen (6 Mesh)	—	—

3 Harshaw 小型電解槽

3.1 電解槽の構造

これは 1945 年 *Ind. Eng. Chem.*⁵⁾ に最初紹介されたものであり、性能は仕様書によれば⁶⁾ TABLE 3 のようである。全体の図を Fig. 2, 3 に、主要部品の図を

Fig. 4~10 に示す。Fig. 2, 3 に示すように、全体は円筒形で同心円型に配置されており、一番外側はガラスウールの保温剤の層があり、その中は温水ジャケットになっていてゴムパッキンを介して底にベルジャー型のヒーターが2箇、側面にサーモスタットとダイヤ

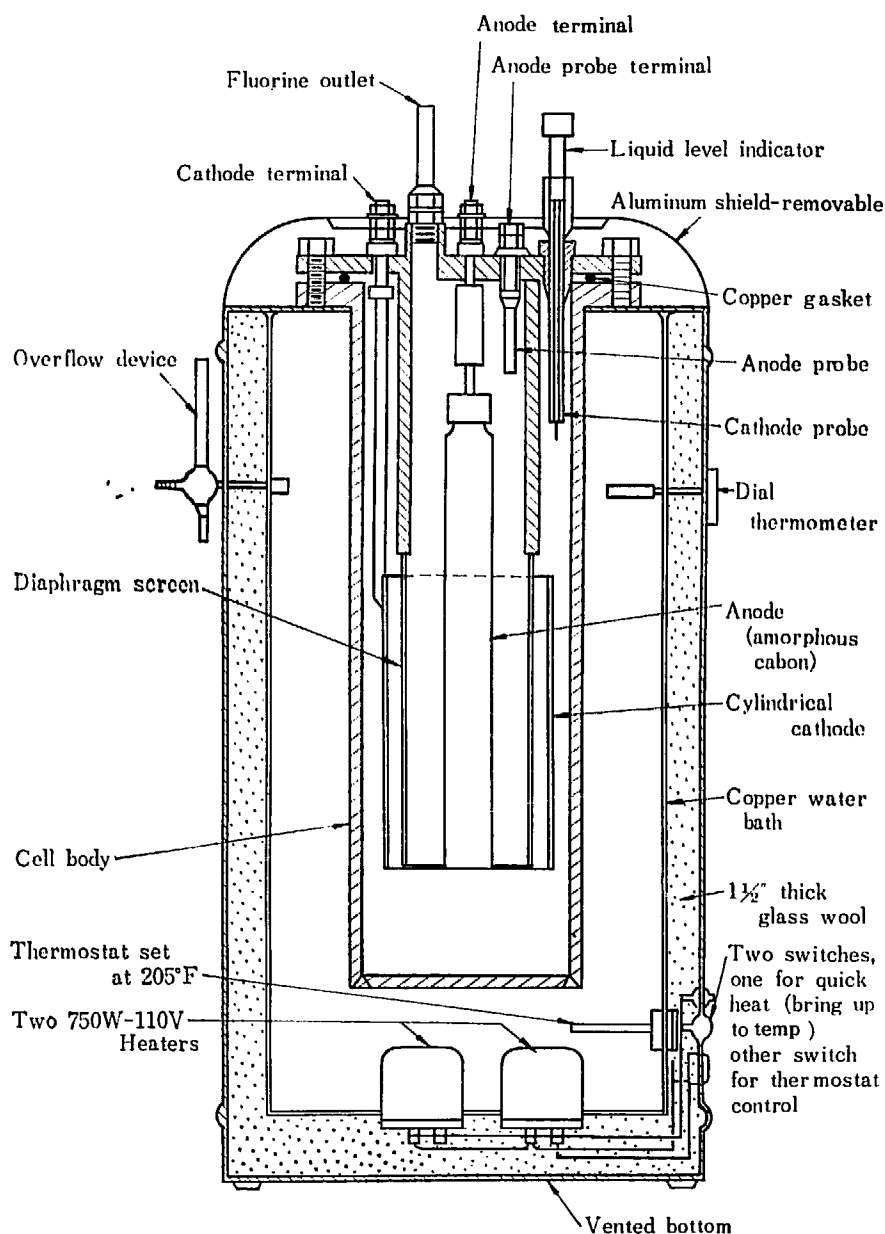


Fig. 2 Harshaw fluorine cell

TABLE 3 Operating characteristics of Harshaw fluorine cell

Max. load current	50 A
Max. current density on anode	18 A/dm ²
Composition of electrolyte	KF · 2 HF with 1.5% LiF
Total weight of electrolyte	8.6 kg
Electrolyte temperature	96°C
HF concentration	38~41%

ル式の温度計が取付けてある。電解槽は直接温水につける。電解槽は鉄製のセル本体と蓋部からなり、その間は銅製円型パッキングにより気密を保っている。パッキングのつきめは銀ロウづけであり、なめらかではなく、気密性が悪い。蓋の下部には Fig. 4 に示すよ

うに、外側からスチール製陰極、モネル製ネットの隔膜(8メッシュ, ASG # 16 使用), カーボン陽極と同心円状に配置されている。陰極は3本の棒により, 陽極はカーボン電極に一端を埋込まれた銅の棒により, いずれもボルトナット式に取付けられている。蓋部との絶縁は同じくテフロン系のパッキングによっている。

3.2 陽 極

陽極は Fig. 5 にその寸法を示した。本体にはニッケルメッキがほどこされている。前述のように銅を滲透させてあるため機械的にも強く重量も大きい。陽極本体のみの重量は約 780 g であり, カーボンの比重を2と仮定すると, Fig. 5 の寸法から計算してカーボンのみの重量は 560 g, 差引き約 220 g が銅の重量である。

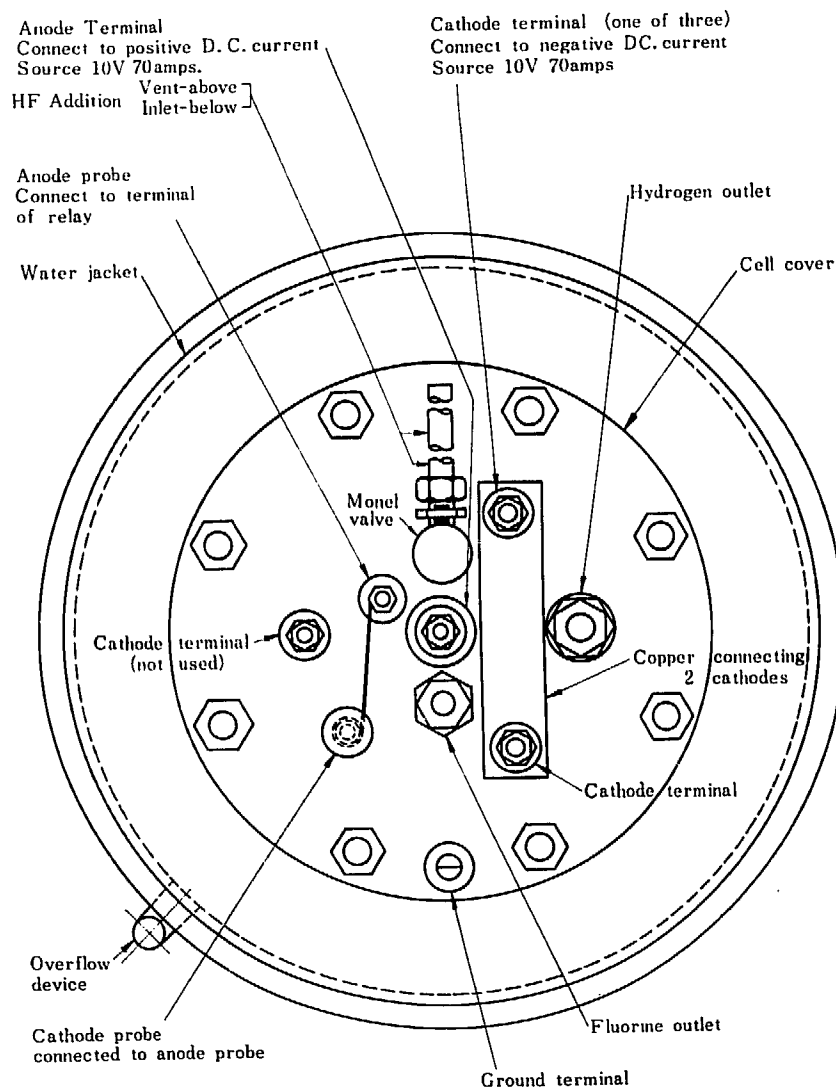


Fig. 3 Harshaw fluorine cell top view

3.3 電解浴面の位置の指示と無水フッ酸の供給

陰極室および陽極室の液面を指示するため、電気的なプローブが各室に1箇所ずつ蓋から垂直に下に挿入されている。陰極室プローブは無水フッ酸供給時の液面調節もかねていて、Fig. 10 に示すように、ネジにより真中の銅棒を上下し、フッ酸濃度を Low-High のマークの間に保ちながら電解を行なう。そのときフッ酸の濃度に次のようになる。

HF (%) in electrolyte	Position
38.6	Low
39.3	Medium
40.0	High

無水フッ酸の供給系は Fig. 11 に示した。最初 Vent Valve を閉じて無水フッ酸をポンペより供給し、陰極室のプローブを High の位置にセットしておく、

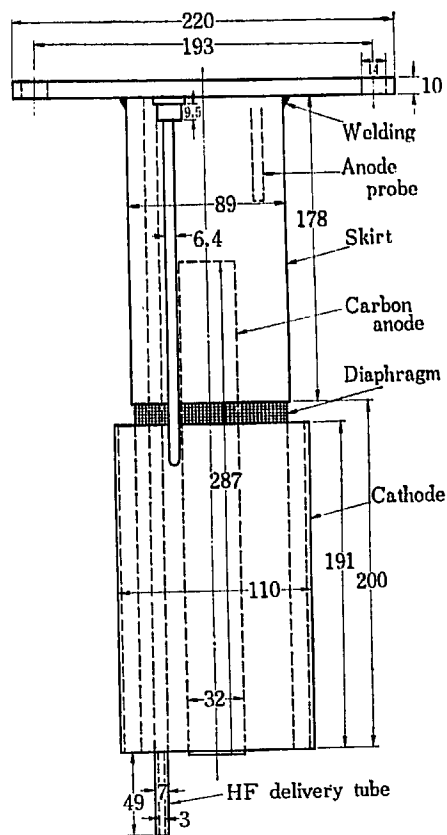


Fig. 4 Inside view of Harshaw fluorine cell

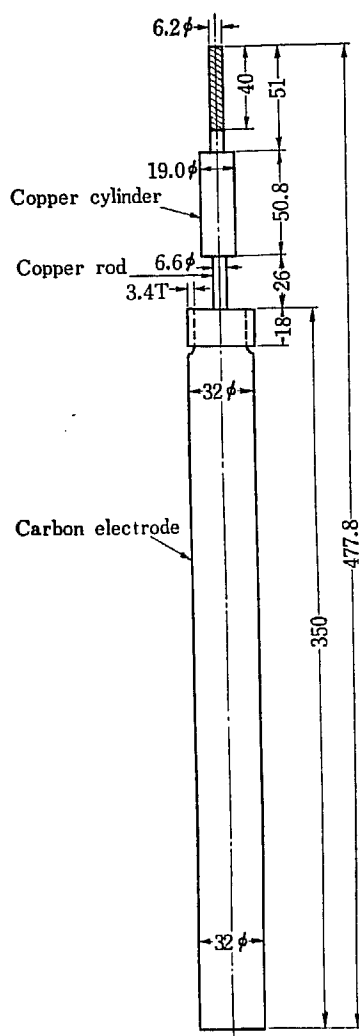


Fig. 5 Carbon anode

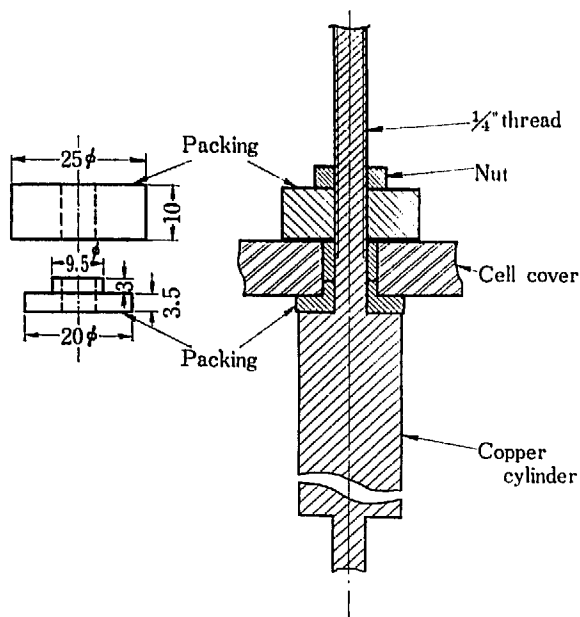


Fig. 6 Arrangement of mechanical seals on the anode terminal

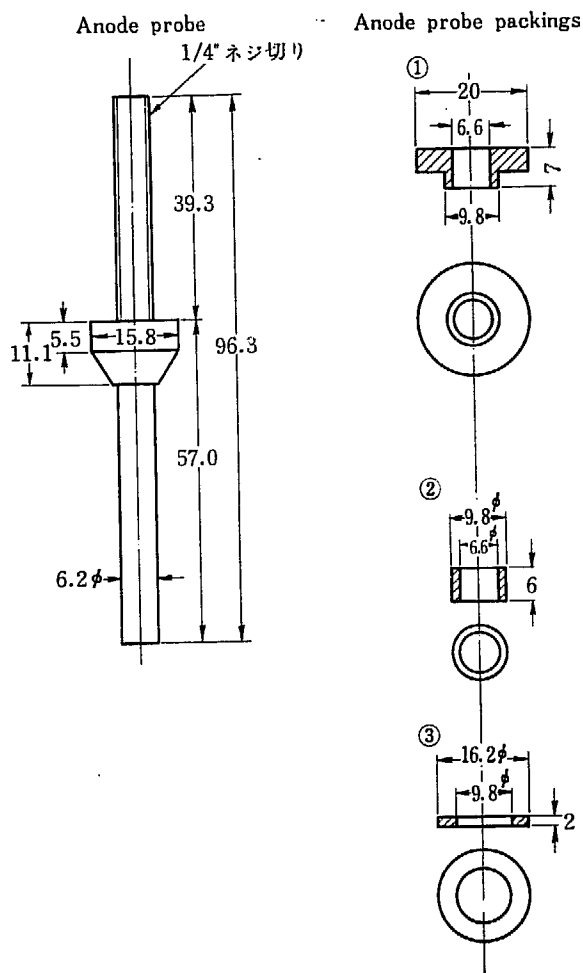


Fig. 7 Harshaw anode probe

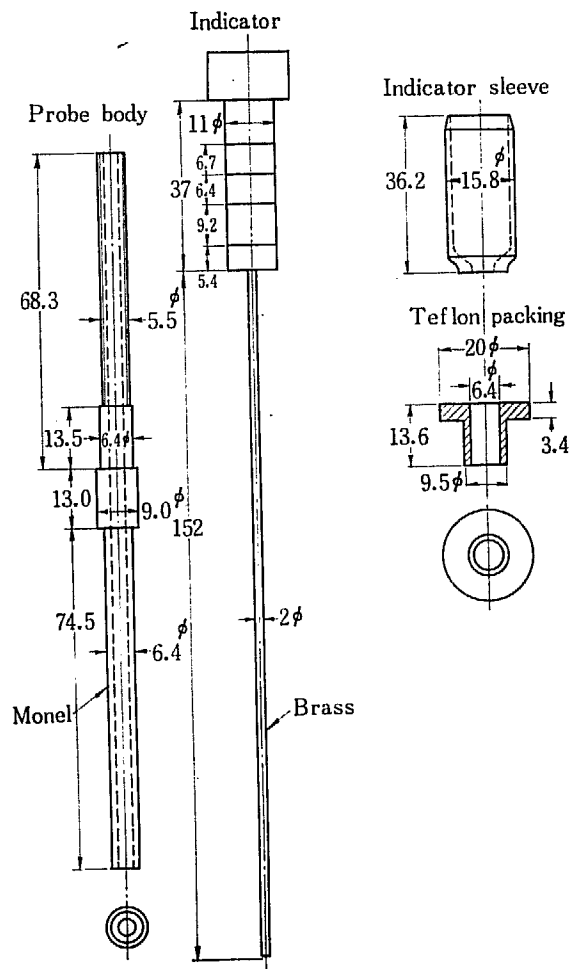


Fig. 9 Harshaw cathode probe

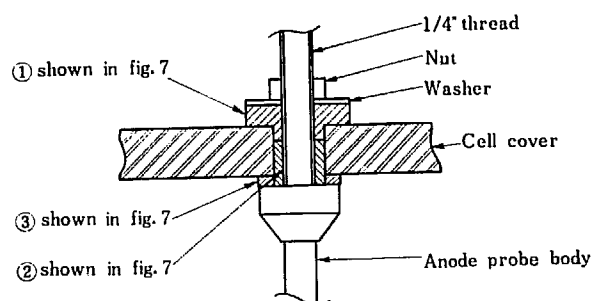


Fig. 8 Arrangements of the seal on the anode probe (Harshaw type)

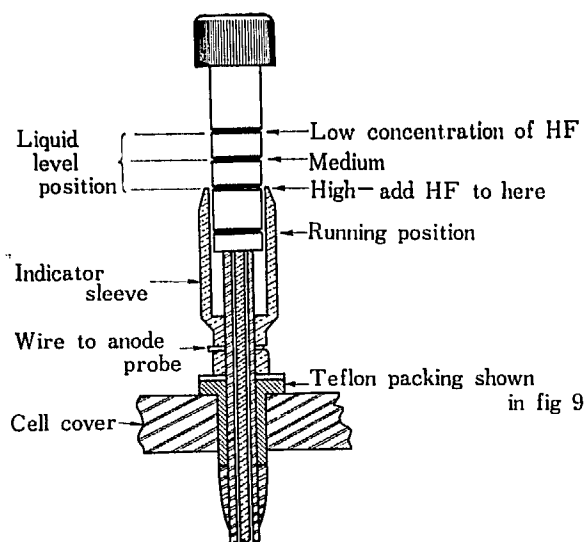


Fig. 10 Arrangement of seal on the cathode probe and liquid level indicator

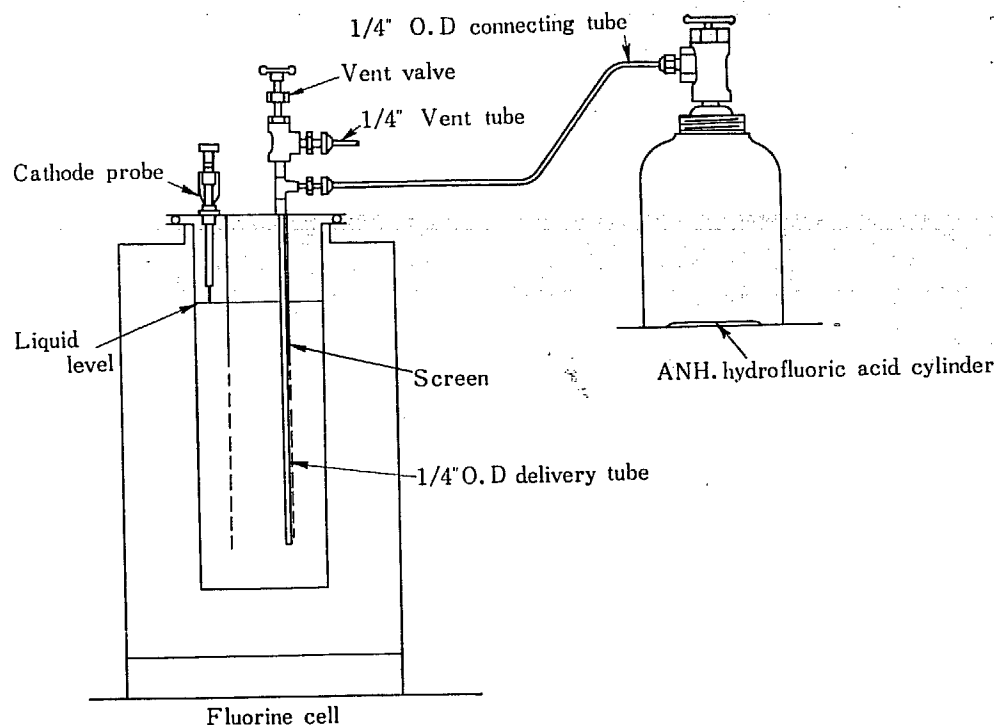


Fig. 11 Hydrogen fluoride addition system

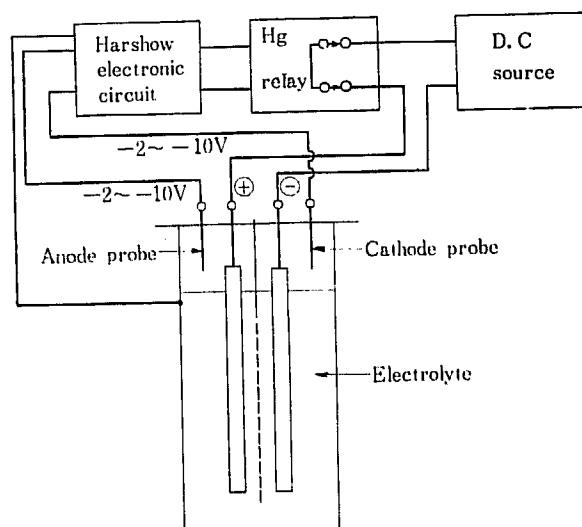


Fig. 12 Wiring diagram for fluorine cell

液面がこのレベルに達するとブザーが鳴るから、そのとき無水フッ酸の供給を止めればよい。最後に Vent Valve を開放しておく。Vent Valve を開いておかないと内部の無水フッ酸が吸収され溶融塩がバルブ内に上昇して凝固する。

電解槽の電気系統の配線略図を Fig. 12 に示す。陽極室または陰極室の液面がおおのこのプローブに接触すると、電解電流が切れると同時にブザーが鳴るようになっている。

4 Harshaw 小型電解槽運転中の障害および改良

電解槽の運転中に種々の障害を経験したが、特に重大な障害は、電解中に起る電解槽内の爆発である。電解槽は十分爆発に耐えるが、電解液が飛散して液面調節用プローブに付着し、蓋とプローブとの絶縁を悪くする。時には飛散した電解液が発生ガスの取出しパイプ内に凝固し、いずれの場合も、電解を続けることはできない。また、電極表面におけるクラッキング音を発する小爆発により表面の凹凸がはなはだしくなり、陽極効果に影響をおよぼすようである。

以上の障害をのぞくため、まず爆発の原因を調べ、その結果をもとにして種々の改良を行なった。

4.1 電解槽内の爆発

電解中には陽極よりフッ素ガス、陰極より水素ガスが発生するが、フッ素ガスは微量の水分により、また、水素ガスは空気中の酸素と爆鳴気を作り、爆発を起す。

また、液面の平衡が破れるとフッ素ガスと水素ガスとの混合により爆発を起す。以上のように、爆発の原因と考えられるものに色々あるが、これをさらに詳しく調べるために、Harshaw の electronic circuit

(Fig. 12 参照) の代りに Fig. 13 に示すロック回路を作り、爆発が陽極室、陰極室のいずれに起ったかを区別できるようにした。すなわち、陽極室、陰極室の各液面上にてガス爆発が起ると考えると、そのとき反対側の液面を押上げてその室のプローブが短絡し、それをブザーおよびランプにて指示すると同時にもう一つのプローブの機能をロックする。

このようにして爆発時最初に液面と接触したプローブが確認され、陽極室、陰極室の液面上部のどちらで爆発が起ったか区別できる。

その結果、爆発は陽極室、陰極室各上部のガス爆発の外に、次節にのべるような観察により陽極室液中でも爆発が起ることが判明した。特に、陽極室液中の爆発は予測されなかったものである。

以上の事実は各爆発音および爆発後の液の飛び具合からも確認された。爆発音と爆発位置の関係は TABLE

TABLE 4 Characteristics of sound in explosion

Location of explosion		Characteristics of sound
Anode chamber	in electrolyte	low pitched tone
	in gas phase	intermediate tone
Cathode chamber	in electrolyte	————
	in gas phase	high pitched tone

4 に示した。低音の爆発は電解電圧を 4.5 V~5.0 V まで上昇させてフッ素ガスが発生しはじめたころに起り、電解液が飛散してプローブを汚すが、中間音、高温の爆発の場合には液が飛散することなく、プローブは汚れない。低音の爆発が液中で起り、液を飛散させかつ音が液に吸収されると考えるとこのことを説明できる。また液の上部の爆発の原因は、ほとんど操作の誤りであることが認められている。たとえば、液面のアンバランス、バルブ操作の誤り、電解槽内の空気のパーズ不足などに起因している。これに対して液中の爆発は電解液中の微量の水分に原因があるものと推定される。フッ素ガスを水に吹き込むと、ある一定時間後に爆発を起すことが認められるが、このような事実からも、水が原因であることが類推できる。そして、予備電解を長時間行なって、水分をある程度除去した場合には、この液中の爆発は起らなくなる。

4.2 電解液中の水分の除去

KF・2HF の電解液は非常に吸湿性であり、この水分を除去する手段としては、フッ素発生電圧以下の電解電圧において長時間予備電解しなければならないが、このときの電流は 0.5 A 程度しか得られず、その除去速度は非常におそい。一方外部からは電解槽の蓋のパッキング部分のリークを通しての水分と、無水フッ酸供給時に無水フッ酸に含有されている水分とが入りこんでくる。

蓋のパッキングは Harshaw では断面が円型の銅リ

ングを用いており、そのつぎめは銀ロウ付けでなめらかでなく気密性に疑問がある。すなわち、まわりの温水浴の水蒸気はパッキンのすぐ外側まできており、水分が凝縮して電解槽内部からの無水フッ酸蒸気と一緒にパッキン外側のフランジ部分をかなり深く腐食していることが認められた。すなわち、パッキンの不完全なことで外部の温水浴が水であることが欠点となっているので、温水浴は底のベルジャー型の電熱器を取はずし（パッキンにゴムを用いているので）投入型の電熱器に変え、カネクロールを熱媒体として加熱するようにし、また銅パッキンはフッ素ゴムパッキンに変更した。電解槽内の外側の室は陰極室になっているので、フッ素ガスと接触することなく、フッ素ゴムパッキンで十分である。

電解電圧が 4~4.5 V に達すると液中爆発を起す場合、そのときの電解液中の水分をカールフィッシャー法により測定すると 0.4% 程度である。カールフィッシャー法による測定は、電解液を数グラムを採取し、メノー乳鉢で手早く粉末にし、メタノール中に分散させて測定した。

また、大阪金属 K. K. 製の無水フッ酸中の水分は 0.3% (大阪金属 K. K. 分析結果) である。電解液量は 8.5 kg であるから、この水分を完全に除去するには、電解電流 0.4 A として約 250 時間必要である。しかしながら、実際には 70 時間で爆発は起らなくなった。

70hr $\times$ 0.4A=28Ahr の電気量が水電解にのみ使用されたと仮定すると、その間の電解された水の量から水分含有量は 0.29% に減少していることになる。また最終電解電圧は 0.4 A にて 4.5 V まで上昇した。

4.3 その他の改良点

爆発の結果、陽極室のプロープが電解液により汚染した場合、従来の型であると Fig. 8 に示すように、プロープにパッキン押えになっているコマ状の出っばりがついているため、これを上に抜くことができず、抜くためには蓋をはずさねばならなかった。これを上から直接取れるように Fig. 14 に示すように改良した。すなわち Fig. 7 に示されたプロープ中間のコマ状の突出部分を取除き、蓋へのプロープの取付け部分は陰極室、陽極室とも、同じ型にした (Fig. 10 参照)。したがって、テフロンパッキンも同じ型となる。テフロンパッキンは次第に侵され絶縁が悪くなるが、数カ月間は使用できるので特に不都合はない。3 カ月使用後のものは Fig. 15 の写真に示すようにテフロンパッキンの長さが短くなっている。陽極室、陰極室

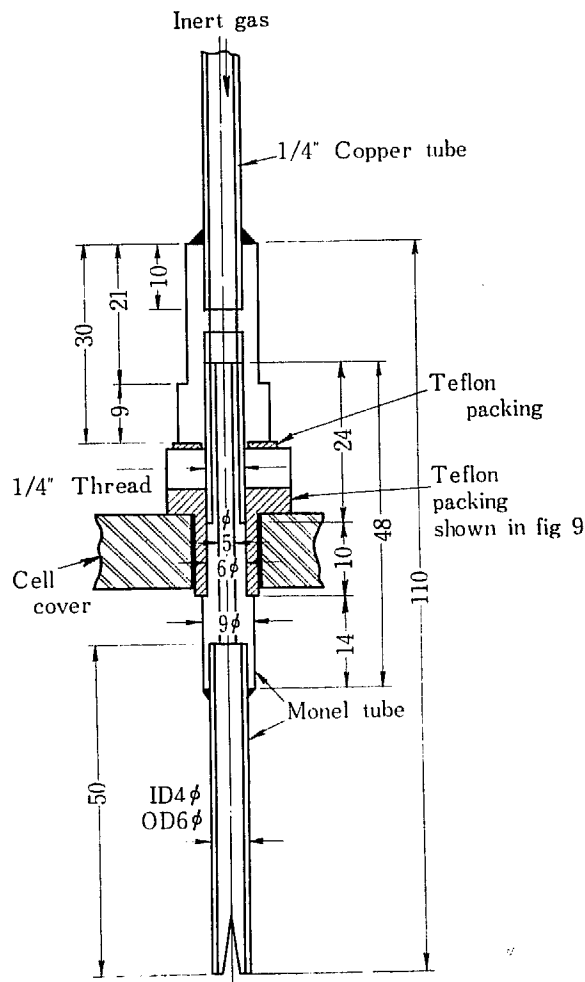


Fig. 14 Improved anode probe

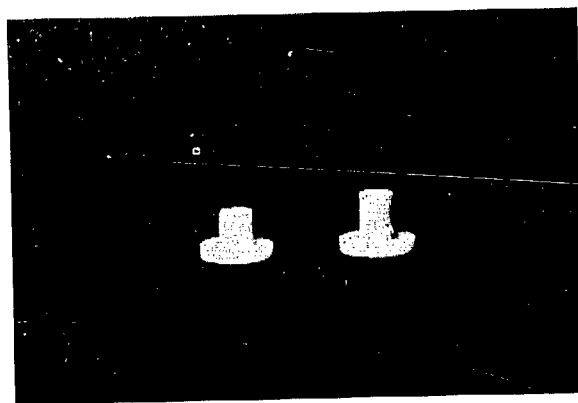


Fig. 15 Corrosion of teflon of cathode and anode probe

Right: before use

Left: after use for three months

の各プロープパッキンは共に同じ程度に侵されるところからフッ素ガスよりもむしろフッ酸蒸気が原因していると思われる。

また陽極プロープを中空にし、そこから直接不活性ガスを吹き込んで、陽極室のガスを追出すのに便利よ

くした。(Fig. 14 参照) また陽極室、陰極室のガス出口の配管の間を半透なダイフロン製のU字管で結び、圧力指示の液体として、フッ素ガスにかなりの耐久力のあるダイフロイル#3を用い、両室間の圧力差を見られるようにした。フッ素ガスを利用するときの配

管が長くなり圧力損失が大きくなると、両室間の圧力のバランスがくずれてフッ素ガスと水素ガスが接触する恐れが起ってくるから、この傾向を見るためである。

5 電 解 槽 の 運 転 操 作

当面の運転の目的は、できるだけ純粋なフッ素ガスを安全、かつすみやかに発生させ、これをフッ素化剤として用うることである。ここでは、当研究室において経験的に採用した電解準備操作を簡単にまとめた。

電解をはじめる前におこなう操作を順に列記する。

(1) 液面のレベルを陰極室プローブで確かめ、必要なら、無水フッ酸の供給をおこなう。無水フッ酸は吸湿性であるから、供給管は十分乾燥しなければならない。

(2) 不活性ガスで両極室内の空気をパージする。これは特に陰極室の水素が爆鳴気を作らぬようにするためである。パージは 10 l/hr 位の流量で約 1 時間おこなっている。パージを長く続け過ぎると、電解液から無水フッ酸が蒸発して液の組成が変わるので注意を要

する。

(3) 予備電解をおこない電解液中の水分を除去する。当研究室では、予備電解中に爆発を起さないようにするため、電解電流を 0.4 A 一定に保っておこなっている。電解電圧が徐々に上昇して 4.5~4.7 V の一定値まで上昇したならば、予備電解は十分おこなわれたことになる。Fig. 20 を見るとわかるように、フッ素ガス発生は 4.5 V 付近からはじまっている。

(4) 0.5 A/5 分位の割合で階段状に電流を上昇させて所定の電流値に達せしめる。このとき、途中でクラッキング音がする場合は、直ちに電流を下げて、さらに予備電解をおこなう方が陽極のためによいようである。理想的には、常時予備電解が続けられているべきである。

6 陽 極 の 分 極 現 象

フッ素ガス電解発生中の最も厄介な問題は陽極の分極現象である。しかし、最近になってかなりその原因が明らかになってきた。すなわち電解中に陽極表面には徐々に絶縁性のカーボンフッ化物の皮膜が生成するといわれてきたが⁷⁾、この皮膜が電解質の濡れを減少させその結果さらに発生フッ素ガスの皮膜により陽極が覆われ⁸⁾、この両者の絶縁皮膜により陽極効果が起る。

電極面の濡れを増加させるのはコロイド状の LiF ⁹⁾ が効果がある。しかしながら、電極面にカーボンフッ化物が徐々に生成するのを防ぐことはできない。そして実効電極面積の減少と共に電流密度が上昇し、それと同時に局部的に電極面温度が上昇して、加速度的にカーボンフッ化物の生成がおこなわれる。

分極が起りはじめた場合の応急手段としては、できるだけ徐々に電解電圧を上昇させ、40 V~50 V に達せしめると、突然抵抗が破壊されて元の電圧に戻る。しかし一度分極が起った後は完全に元に戻ることはなく、分極を起しやすい状態となり、電解電圧もつねに高くなりがちで不安定である。これは絶縁破壊により一部の皮膜は脱落しても大部分は残っており、再び上記の絶縁皮膜の生成が急速におこなわれるためと思われる。分極中の電解効率は後述するように非常に低下していることがわかった。すなわち、かなりの電流が陽極のフッ化反応に消費されているものと思われる。

温度条件は異なるが、氷晶石-アルミナ熔融塩の電解の場合にも陽極効果の発生中は CF_4 の大量生成が認められており¹⁰⁾、同じような現象と思われる。

陽極効果を防ぐためにはフッ化物の絶縁皮膜の生成を抑えねばならない。

これに対する効果ある手段は現在ないが、固体のフッ化物をガス状にまでフッ化させるような反応を促進すること、また気体の脱離を良くするために良い添加剤を考えることが、今後の問題と思われる。

電流密度を下げて用いるのは消極的な方法ではあるが、効果のあることは明らかであり、研究室などで安定なフッ素源として発生させるときには良い。一旦、陽極効果の起った場合は、電極の表面処理を処理し、表面のフッ化物の皮膜を完全に取除くことが必要となる。

Harshaw の陽極の耐久時間は 50,000 Ahr 以上と称せられるが¹⁰⁾、無水フッ酸の電解液中の濃度が42%以上となると急速にその寿命は低下する⁹⁾。当研究室で最初に使用した電極が約 500 Ahr 使用したのち、急速に劣化して分極現象を示したのは操作上の誤りでフッ酸濃度が増加したこと、および数十回の小爆発を陽極付近の液中にてくりかえしたことが原因と考えられる。しかしながら、カーボン陽極に銅を滲透させた陽極も機械的には強いが、分極現象に対してはあまり効果は認められないようである。

7 発生フッ素ガスの精製および電解効率の測定

7.1 フッ素ガスの精製

陽極室から発生するフッ素ガスには無水フッ酸が 5～15% 含まれている。これを除くために 2 箇を直列に接続したコールドトラップ（ドライアイス・トリクレン系約 -80°C ）とフッ化ソーダペレット吸収管（ 100°C ）によりフッ酸を完全に除去する（Fig. 16, 17, 18

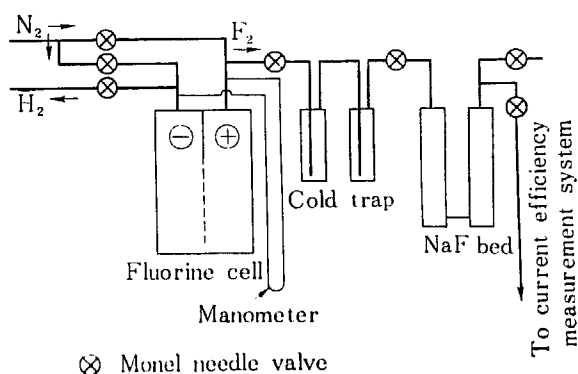


Fig. 16 General arrangement of fluorine cell and hydrogen fluoride removal system

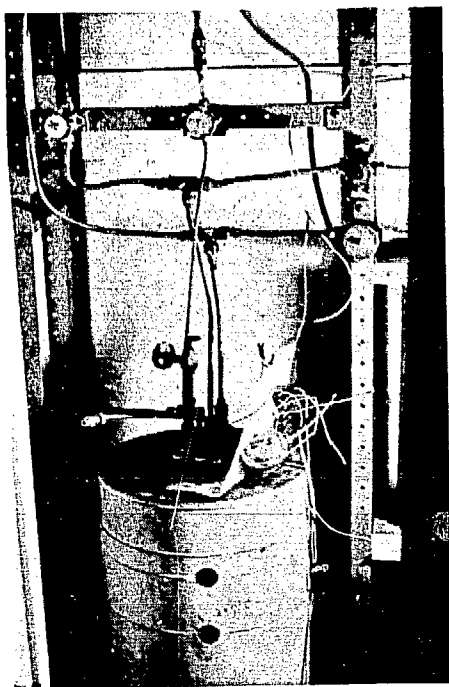


Fig. 17 Harshaw fluorine cell and piping

参照). フッ化ソーダに吸着されたフッ酸は、 400°C 以上に加熱することにより脱着される。従来の報告では、 300°C におけるフッ化ソーダ上のフッ酸の平衡蒸気圧は 900 mmHg に達し脱着温度として 300°C が採用されているが^{12), 13)}、筆者の経験では脱着速度が遅く、不完全である。使用したフッ化ソーダペレットは森山化学製のもので、直径約 6 mm の球状をしている。配管は外径 $3/8''$ の銅管を用い、接続はすべてフレアー・ニップル接続方式である。ニップルにはステンレスまたは、真鍮製のものを用いたが、後者の方が耐久力は良好である。コールドトラップは銅製で銀ロウ付けにて加工したもの、フッ化ソーダ吸収管はモネルまたはステンレス製である。バルブはモネル製のニードルバルブを用いている。

7.2 電解効率の測定

発生フッ素ガスの量を化学的に測定するのに、フッ

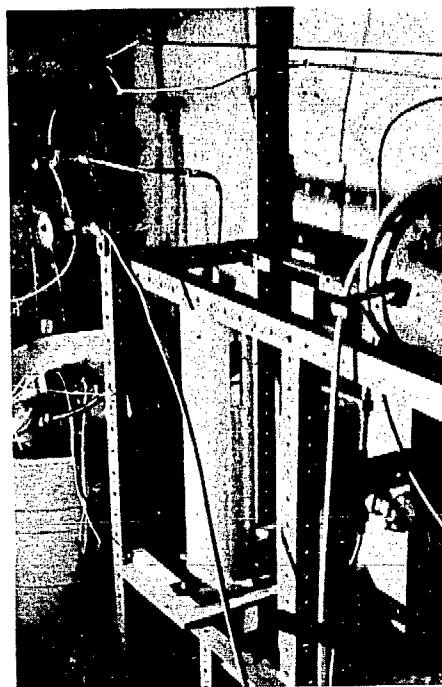
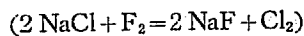


Fig. 18 Harshaw fluorine cell and cold trap for hydrogen fluoride

素ガスを直接アルカリに吹きこんで吸収する方法も考えられるが、この場合 F_2O_2 の生成が考えられ、また生成するフッ化ソーダの溶解度が小さく ($15^\circ C$ における溶解度 NaF 4 g/100 g H_2O)、管をつまらせたりする恐れが多い。

そのためフッ素ガスを $NaCl$ と反応させて、



発生した塩素ガスを吸収し分析することがおこなわれている¹⁴⁾。

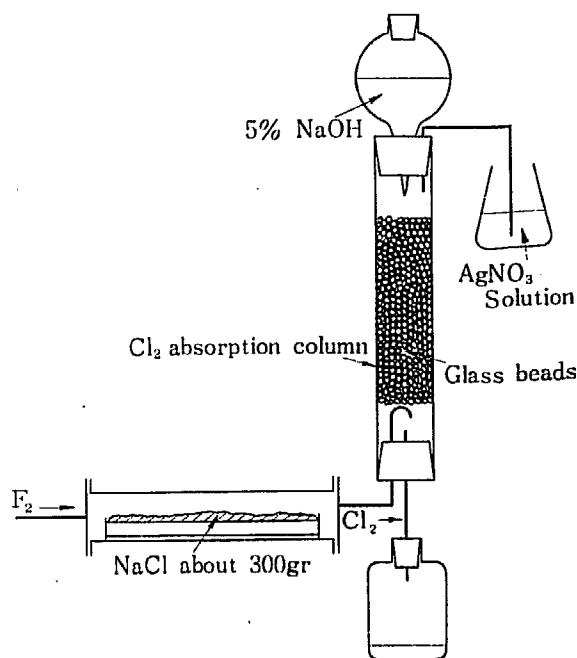


Fig. 19 Apparatus for determination of current efficiency

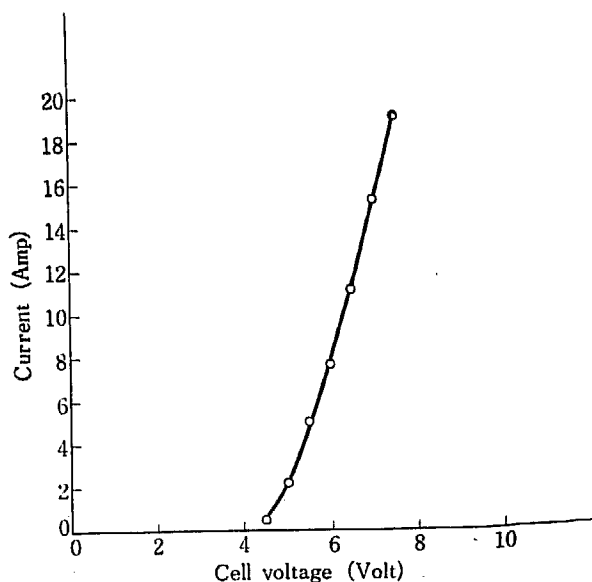


Fig. 20 Relationship between current and cell voltage

電解槽を運転させながら発生するフッ素ガスを分析する場合、 F_2 を $NaCl_2$ で Cl_2 に置換したのち、 Cl_2 を吸収液に直接吹きこむ方法をとると、圧力損失が大きく、電解槽の液面のバランスをくずすので、アルカリ液を上から散布する方式を用いた。Fig. 19 にその装置の概略を示す。 $NaCl$ とフッ素ガスとの置換反応は常温でも進むが完全ではないので、 $300^\circ C$ でおこな

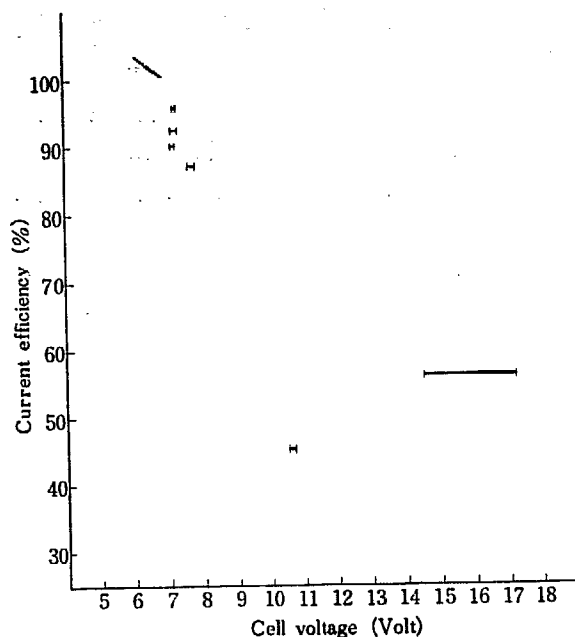


Fig. 21 Relationship between cell voltage and current efficiency
Electrolyte temperature $92 \sim 98^\circ C$ $20A \pm 0.1 A$

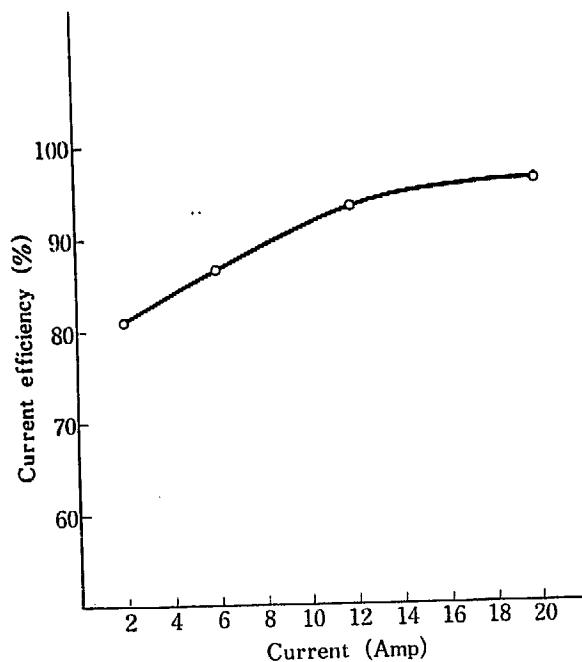


Fig. 22 Relationship between current and current efficiency

っている。NaCl ベッドはモネル製の管を用い、以後の部分はガラスの配管で十分である。塩素ガスは5% 酸性ソーダ溶液に吸収させたのち、混ざっている NaOCl 塩を硫酸酸性 (pH 2) にて、過酸化水素にて還元し、すべて NaCl 塩にしたのち硝酸銀にてクロム酸カリ指示等を用いて滴定する。

7. 3 電解電流、電解電圧、電解効率の測定結果

電解電流-電圧の正常時における関係を Fig. 20 に示す。4.5 V 付近からフッ素が発生しはじめることがよく示されている。これにより、先にのべた液中の爆発もフッ素ガスが発生しはじめたのちに起ることがわ

かる。電解電圧-電解電流および電解電圧-電解効率の関係を Fig. 21, 22 にそれぞれ示した。前述したように、分極して電解電圧が高くなると効率は低下するが、効率と電圧との間の関係はデータが少ないので明らかでない。しかし傾向として、電解電圧が上昇すれば電解効率は低下するようである。Fig. 21 で 14.5 V から 17.2 V の範囲で測定した点は電流一定のときの電圧のふらつきを示している。すなわち、陽極効果が起こって電解電圧が上昇すると、このように不安定となってくる。また電解電流と効率の関係では電流が 12 A 付近まではほぼ直線的に効率が增加していて、それ以上の電流では 96% 付近の効率に漸近してゆくようである。

8 結 び

Harshaw の小型電解槽の運転について筆者らの経験をおのべたが、フッ素ガスを発生させてこれをフッ化反応に利用することに重点を置いたために、電解に伴う諸現象については定性的な判断を下すだけにとどめ、電解をできるだけ手際よくおこなうための、技術的な問題の解決に主眼を置いた。すなわち、電解槽部品について、数カ所において部品の形状および材質の改良をおこない、良好な結果を得た。また、陽極室、陰極室の液面指示用プローブを利用してロック回路を組み、爆発現象の解析をおこなった。その結果、爆発には陽極室、陰極室上の空間で起るガス爆発と、陽極室液中の爆発の3種類存在することが判明した。液中の爆発は電解液中の微量の水分によることが予備電解の効果などの事実から推定される。電解効率の測定の結果陽極分極の際には効率が著しく低下していることが認められた。この場合、電流のかなりの部分が電極面でのカーボンのフッ素化に消費されていると思われる。

最後に、京都大学吉沢四郎教授、向坊隆先生、大島恵一先生、辻村重男副主任研究員より種々ご指導、ご助言を頂き、石川二郎氏、高橋昭氏には運転に従事して頂いた。ここに諸氏に対して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) G. H. Cady: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1431 (1934)
- 2) Kirk, Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", **6**, 660 (1951)
- 3) J. Jacobson, W. K. Henderson, T. P. Fleming, R. W. Levin, J. A. Marshall: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 878 (1955)
- 4) Joe Dykstra, B. H. Thompson, W. C. Paris: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 183 (1958)
- 5) John T. Pinkston, Jr.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 258 (1947)
- 6) Harshaw Chemical Co.: "Instruction Manual for the Harshaw Fluorine Cell"
- 7) W. Rüdorff: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe ed., "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" **1**, 231 (1959) Academic Press Inc., New York
- 8) 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎: 電気化学, **29**, 497 (1961)
- 9) 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎: 電気化学, **29**, 492 (1961)
- 10) 渡辺信淳, 石井正人: 電気化学, **29**, 364 (1961)
- 11) Harshaw Chemical Co.: Private Communication
- 12) J. Fischer: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6363 (1957)
- 13) J. F. Froning, M. K. Richards, T. W. Stricklin, S. G. Turnbull: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 275 (1947)
- 14) P. J. Elving, C. A. Horton, H. H. Willard: J. H. Simons, ed., "Fluorine Chemistry" **2**, 59 (1954) Academic Press Inc., New York