

## 特殊陽極を用いるマグネシウムの電解製錬

江 上 一 郎・細 田 正

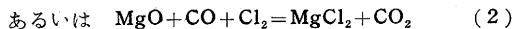
### 緒 言

金属 Mg の製錬法は電解法と還元法に大別することができるが、現在量産されている Mg は塩化物電解法によるものが多い。塩化物電解法は、MgCl<sub>2</sub> を主体とした NaCl, CaCl<sub>2</sub>, あるいは KCl 等との混合熔融塩を電解浴として電解するのであるが、この方法についても従来より種々の改良が試みられて来ている。その主な点は次の二つである。すなわち 1) 無水 MgCl<sub>2</sub> の製造, 2) 陽極発生 Cl<sub>2</sub> の利用である。

無水 MgCl<sub>2</sub> の製造には、苦汁等の含水塩を加熱脱水して無水物を作る脱水法と、マグネサイトあるいは水マグ等を塩素化して無水物を作る塩化炉法とがある。この MgCl<sub>2</sub> を作る工程は Mg 製錬上重要な部分を占め、したがってこれに対していろいろの対策が講じられて来た。

また陽極発生 Cl<sub>2</sub> を利用するためには、Cl<sub>2</sub> の回収設備を必要とし、できるだけ濃厚な状態で捕集しなければならず、その結果 Cl<sub>2</sub> の漏洩を来し、臭気の発生および器具の損傷を招く。この漏洩を防止せんとすれば稀薄な状態で回収されることとなり、十分 Cl<sub>2</sub> を利用することができなくなる。

この塩化物電解において、陽極に発生する Cl<sub>2</sub> は高温かつ発生機の状態にあるので、その反応は活発である。したがって陽極自体を (MgO+C) にて作れば、陽極に発生した Cl<sub>2</sub> は直ちにこの陽極と次のような反応を呈すると考えられる。



(1), (2) 式によって MgCl<sub>2</sub> が生成すれば、それはそのまま電解浴中に入る。すなわち陽極発生 Cl<sub>2</sub> が完全に陽極と反応すれば、電解によって消耗した MgCl<sub>2</sub> は常に上記の陽極反応によって補給されることになる。したがって外部より MgCl<sub>2</sub> を補給することなく、連続的に電解を行うことができる。もっとも蒸発あるいは酸化による損失分は補給しなければならない。

このような陽極を用いて電解を行った場合には次のような利点がある。

- 1) MgCl<sub>2</sub> の補給が少なくて済む。
- 2) したがって MgCl<sub>2</sub> 製造設備が少なくて済む。

- 3) 陽極発生 Cl<sub>2</sub> が十分利用される。
- 4) 陽極において生成した MgCl<sub>2</sub> は直ちに浴中に補給されるので熱経済上有利である。
- 5) Cl<sub>2</sub> の臭気なく、作業が容易となり、器材ならびに人件費等が節約される。

このような考えの下に、MgO を含む陽極(特殊陽極)を試作し、その陽極の性質あるいはこれを電解に応用した場合の浴組成の変化、陽極ガス組成ならびに陽極の消耗状態等につき検討するために、まず実験室的な電解を行った。

### 陽極の試作

MgO とピッチ、タールおよび黒鉛等を種々の割合に配合して加熱混合し、加圧成型して 80×8×8 mm の角型試験片を作り、約 800°C に焼成したものの電気抵抗を測定した。第 1 表にその電気抵抗と成型圧および組成との関係を示した。

第 1 表 特殊陽極の電気抵抗 (×10<sup>-2</sup> Ωcm)

組成 (MgO%)	75	63	50	38	25
成型圧 (kg/cm <sup>2</sup> )					
400	2.50	1.63	1.75	0.83	0.80
600	1.73	1.72	1.60	0.82	0.65
800	1.67	1.26	1.24	0.78	0.55
1,000	1.48	1.49	1.29	0.81	0.59

電気抵抗は MgO 含量と共に増加している。また成型圧については 600 kg/cm<sup>2</sup> 以上においてその影響は余り認められなかった。なお成型圧 400 kg/cm<sup>2</sup> 以下のものは非常に脆弱で使用に堪えなかった。

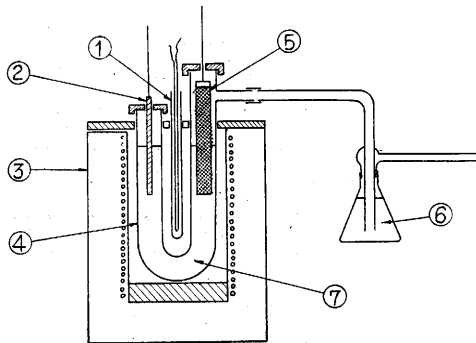
これらの特殊陽極試験片は MgO を含んでいるから、その電気抵抗は黒鉛陽極に比較して大きくなるのは当然のことであるが、上述の測定結果から見れば、これらは電極として十分使用し得る程度の電導性を有するものであることが判った。

### 電解実験

上述の試作特殊陽極を用いて電解を行った。

1) 装置および方法

電解槽として石英ガラス製のU字管を使用し、その両端をそれぞれ陽極室および陰極室とした。また陽極室には排ガス孔を設け、陽極ガスを吸引してガス中の  $Cl_2$  の量を測定した。 $Cl_2$  の定量には吸収液として KI を使用した。また電解前および電解後の浴組成をしらべ、その変化と陽極の消耗状態とより陽極反応の有無を検討した。第 1 図に U 字管電解槽を示した。また鉄坩堝を用いて同様の実験を行った。



- ① 熱電対
- ② 陰極
- ③ 加熱炉
- ④ 石英U字管
- ⑤ 特殊陽極
- ⑥ KI 溶液
- ⑦ 電解浴

第 1 図 U 字管電解槽

2) 実験結果

第 2 表に実験結果の例を示す。

第 2 表

	温度 ( $^{\circ}C$ )	電流 (A)	電圧 (V)	時間 (h)	陽極効率 (%)	浴組成 ( $MgCl_2$ %)		
						電解前	電解後	電解後 (計算値)
No. 1	770	3.4	3.0	2	0.57	30	14.2	7.9
No. 2	770	8.0	3.0	1	2.30	30	28.2	22.8

陽極ガス中には  $Cl_2$  少なく、したがって  $Cl_2$  に関する陽極電流効率の値は非常に低い。また浴組成の変化については蒸発および酸化による影響も考慮しなければならないが、その変化は少ない。なお電解後の陽極は細く多孔性孔となり、明らかに反応が進行したことを示していた。

以上の結果から特殊陽極は陽極発生  $Cl_2$  と反応して  $MgCl_2$  を生成し浴中に補給していると推定された。

200 A 電解試験

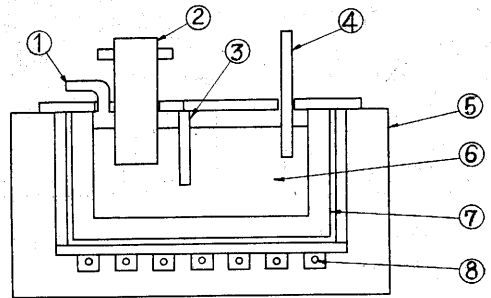
上述の電解実験は規模が小さく、長時間に亘る試験を行うことができないので、さらに規模を拡大して 200 A 容量の電解試験を行った。

1) 陽極

特殊陽極は、前述したような加圧成型法あるいは押出機による押出法等種々の方法を用いて作製したが、 $MgO$  の配合、焼成状況あるいは陽極の形状等の点よりみて、なかなか満足すべき結果を得ることができなかつた。しかしながらピッチ、タール等の結合剤の配合を多くし、これを加熱混捏してペースト状となし、適当な型に流し込むのみで成型焼成したものが十分陽極として使用し得ることが判った。

2) 装置および方法

電解槽は鉄槽に耐火煉瓦を内張りして用いた (内容積  $38 \times 18 \times 15$  cm)。電解槽には隔壁を設けて陰極室と陽極室に分け、陽極室より陽極ガスを吸引し、同時にガス分析試料を採取した。また直流のみには浴温を保持し



- ① 排ガス孔
- ② 特殊陽極
- ③ 加熱炉
- ④ 陰極
- ⑤ 隔壁
- ⑥ 電解浴
- ⑦ 電解槽
- ⑧ 発熱体

第 2 図 200 A 電解槽

難いため、加熱炉にて電解槽を外部より加熱して保温した。第 2 図に電解槽および加熱炉を示す。

試験に際しては浴分析および浴深の測定を行い、浴組成および浴量の変化をしらべ、また陽極ガスの分析を行った。浴分

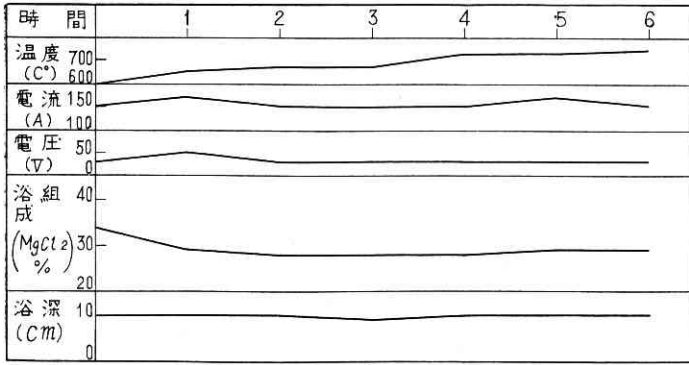
析はドータイト試薬を用いる迅速分析法<sup>(1)</sup>を用い、またガス分析はオルザットの装置にて、 $Cl_2$ 、 $CO_2$  および  $CO$  を定量した。なお特殊陽極は  $MgO$  80% ( $C$  20%)、 $12.5$  cm $\phi$ /30 cm のものを使用した。

3) 試験結果

第 3 図はその試験結果の 1 部であり、陽極ガス組成は第 3 表の通りである。

これらの結果を総合すると次のようになる。1) 浴中の  $MgCl_2$  の減少は少ない。2) 陽極ガス中に  $Cl_2$  は少なく、その大部分は  $CO$  および  $CO_2$  である。3) 浴の減少が少ない。

これらの事項から、陽極反応が極めて良く進行していることが判る。なお写真 (1) および (2) の陽極の電



第 3 図



写真 1 電解前の陽極

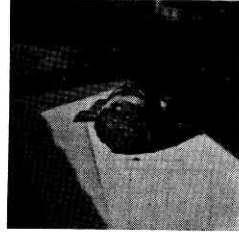


写真 2 電解後の陽極

電解前後の状態からも、陽極が明らかに反応して消耗したことが見られる。

特殊陽極およびその性質

この特殊陽極による電解製錬法においては、反応にあらずかる特殊陽極が最も重要な部分をなしているの、その作製法および性質については特に研究しなければならない。

1) 陽極の作製

200 A 試験に使用した特殊陽極は前述したようにピッチおよびタル等の結合剤を多くして作ったが、この方法によれば陽極の形状を自由にすることができ、したがって大容量の電解にも適用することができる。またこれを炉自体の温度によって焼成するならば、いわゆる自己焼成陽極となり、MgO と C を混捏して作ったペーストを陽極に補給するのみで、連続的に電解を行うことができる。

2) 陽極組成

陽極反応に最も影響を及ぼすものは陽極の組成である。陽極反応は前述したように、(1), (2) 式が考えられるが、これらの式より、電解温度 710~730°C とした場合の陽極ガス組成を理論的に求めれば、そのほとんどが CO および CO<sub>2</sub> であり、その組成は CO: 65~70, CO<sub>2</sub>: 35~30% であり、これから算出するとその陽極組成は MgO 81~82% となる。

陽極の組成が適正でなければ反応の進行は遅く、また未反応の Cl<sub>2</sub> の発生を来す結果となる。

3) 陽極原料

陽極原料たる MgO および C についても、反応進行

第 3 表  
陽極ガス組成 (%)

Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
5.6	64.6	29.8
2.3	86.9	11.8
5.9	77.2	16.9
9.0	46.4	44.6

上十分考慮しなければならない。すなわち MgO の原料たるマグネサイトあるいは水マグ等の選択またその煅焼温度等も当然反応に影響を及ぼす。同様なことは

また C についても云い得る。また原料中に含まれている CaO あるいは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等はその塩素化に陽極発生 Cl<sub>2</sub> が消費され、Cl<sub>2</sub> が完全に塩素化に消費されたとしても、陽極より補給される MgCl<sub>2</sub> は少なくなるから、浴成分として CaCl<sub>2</sub> 等を特に添加するような場合以外は、その混入を避けなければならない。

4) 電気的および機械的性質

特殊陽極の電気抵抗は消費電力に直接影響する問題であるから、その改良には特に留意しなければならない。またその機械的強度が低下すれば、陽極の脱落を来し、原料の損失となるばかりでなく、スラッジの生成となり、電流効率に影響を及ぼす結果となる。このため原料の配合、結合剤の選択、粒度等については特に研究する必要がある、以上述べた諸問題については目下研究進行中である。

結 言

以上特殊陽極について、その作製法、性質およびその電解試験ならびに今後の問題につきその概要を述べたが、これらを要約すれば次のようになる。

- 1) 特殊陽極を用いて Mg の電解製錬を効率よく行うことができる。
- 2) この方法によれば陽極には Cl<sub>2</sub> の発生がほとんどなく、CO および CO<sub>2</sub> が発生する。
- 3) 陽極より MgCl<sub>2</sub> が自動的に浴中に補給され、したがって浴中の MgCl<sub>2</sub> 組成の変化が少ない。
- 4) 特殊陽極は電解進行と共に漸次消耗する。
- 5) 消耗した特殊陽極の補給には、自己焼成陽極方式を採用することができる。

以上の諸点および初めに述べた利点から、Mg の電解製錬はこの方法によって工業的に極めて有利に行うことができると考えられる。(1958. 3. 8)

文 献

1) 江上, 岡, 武藤: 生産研究 Vol. 6. (1954) No. 1 P 22.  
江上, 細田 : 生産研究 Vol. 8. (1956) No. 1 P 20.