クロレート槽の陽極気泡について

横　山　辰　雄
西　部　慶　一

Anode Gas Bubbles and the Escape of Chlorine in a Chlorate Cell.

Tatsuo YOKOYAMA
Keiichi NISHIBE

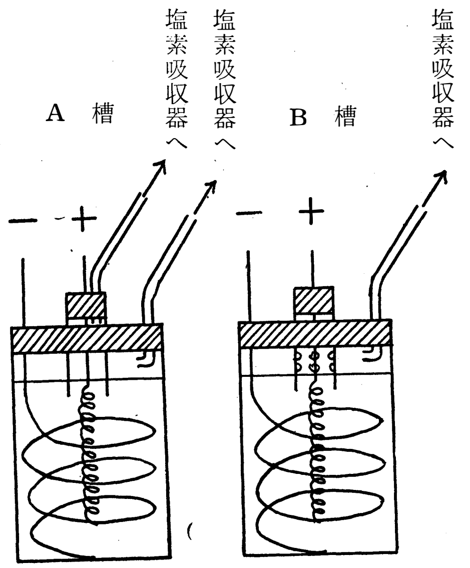
Escape of chlorine in chlorate cell consists of the following three portions, that is, (a) the portion carried to the surface of the bath by the oxygen bubbles formed at the anode, (b) the portion carried to the surface of the bath by the hydrogen bubbles formed at the cathode, (c) the portion evaporated from the surface of the bath. Experiments to determine whether (a) is larger or smaller compared with (b) + (c) in a special experimental cell were conducted.

1. 緒　　言

別報[1)]において横山は，電解槽の構造その他の条件によっては陽極から槽内空間への塩素逸散はかなりあるのだが浴大部上面で吸収が起るため結局槽外への塩素逸散はあまりないという場合もあるかも知れぬという旨を述べた。これに関する実験等を報告する。

2. 実験装置及び操作

要点図の如きA槽及びB槽で電解を行い塩素逸散を測った。



電解槽はガラス製円筒容器で電極は直径1 mmの白金線をらせんにしたものである。陽極はそのままで常に同じ形が保たれるが陰極は細いガラス棒の支柱を所々にとりつけて常に同じ形が保たれる様にした（図には省く)。A槽では陽極に発生したガス（気泡）は上部のガス捕集用ガラス管に入り槽外へ導かれ塩素吸収器へ行く。陽極ガス以外のガスは別の塩素吸収器へ導かれる。B槽では陽極に発生したガスは一旦は上部のガラス管内に入るが，そのガラス管には図の如く上部に孔が穿ってあるのでその孔から槽内空間に出て陰極よりのガス及び浴上面から揮発（もし揮発があるものならば）したものと一緒になって塩素吸収器へ行く。A槽とB槽との相違は陽極ガス捕集管の孔及び陽極ガスを塩素吸収器に導く管の有無だけであって，その他の点は全く同じである。説明の便宜上図には2ケの槽を作成した様に記したが，実は槽は2ケあった訳では

なく，ガラス槽は１ケ，電極も１対であって，A槽として用いる時とB槽として用いる時とで陽極ガス捕集管をとりかえたのである。図には省いたが温度計もとりつけてある。両極間隔約6 cm，計算上陽極表面積約25cm²，陰極表面積約57cm²である。

今，陽極から槽内空間への塩素逸散即ち陽極気泡中に含まれて浴上面へ運び出されたものの量をV_+，陰極から槽内空間への逸散をV_-，浴上面からの揮発をV_lと記せば，A槽ではV_+とV_l+V_-とを別々に測定し，B槽では$V_++V_l+V_-$を測定した事になる。

液量は2 lである。槽と直列に入れた抵抗を加減して一定電流（5 amp）に保つ。槽は30.0°Cの定温水槽に入れたが電解により浴温は32.5～32.7°Cとなる。塩素吸収剤はNaOH水溶液。塩素逸散は電流効率に換算した。浴の当初組成を何種類かに変じ，各種類についてA槽の電解とB槽の電解を比較した。当初組成にHClOもNaClOも含まぬものは液を多量に製しその一部をA槽に一部をB槽に用いたがHClOとNaClOとを含むものは放置すると組成が変って行く故そのつど製した。調製の要領は別報[2)]に準ずる。但し本実験では液に2g/lの$K_2Cr_2O_7$を含ませたが液のHClOとNaClOの分析は$K_2Cr_2O_7$添加前の液につき行った。それは$K_2Cr_2O_7$が共存すると分析が厄介になり誤差が入り易くなるからである。分析用試料採取直後に$K_2Cr_2O_7$を溶かし直ちに電解を開始する。（分析は試料採取後直ちには行い得ずかなり経ってから行わねばならぬ事もあるので分析試料には採取後直ちに濃度既知の稀NaOH溶液を一定量加えHClOをNaClOに変じておいてから分析する事にした）。なるべく同一組成の液を調製しようとしたが若干の差異を生じた。併しこの差異は後記結論に影響する程のものではないと考える。

3. 実験結果

多くの実験を行ったが結果は大同小異である。主要なものを表―1乃至表―3―2に示す。

表―1

当初浴組成：1 lにつきNaCl 4モル，$K_2Cr_2O_7$ 2 g

時間	いわゆる塩素逸散〔電流効率（%）に換算〕 電解槽A 陽極	電解槽A 陰極と上面	電解槽B 両極と上面
1 hr	2.67	0.018	1.22
次の1 hr	0.093	0.001	0.016
次の3 hr	0.012	0.001	0.005
平均	0.560	0.0044	0.250

表―2

当初浴組成：1 lにつきNaCl 2モル，$NaClO_3$ 2モル，$K_2Cr_2O_7$ 2 g

時間	いわゆる塩素逸散〔電流効率（%）に換算〕 電解槽A 陽極	電解槽A 陰極と上面	電解槽B 両極と上面
1 hr	2.92	0.008	1.47
次の1 hr	0.339	0.002	0.006
次の3 hr	0.006	0.001	0.005
平均	0.655	0.0026	0.298

表—3—1

当初浴組成：1lにつき $NaCl$ 2モル，$NaClO_3$ 2モル，
$NaClO$ $4.70 \cdot 10^{-2}$モル，$HClO$ $1.02 \cdot 10^{-2}$モル，$K_2Cr_2O_7$ 2g

時　間	いわゆる塩素逸散〔電流効率（%）に換算〕 電解槽A	
	陽　極	陰極と上面
1hr	0.176	0.024
次の1hr	0.041	0.024
次の3hr	0.014	0.014
平　均	0.0518	0.018

表—3—2

当初浴組成：1lにつき $NaCl$ 2モル，$NaClO_3$ 2モル，
$NaClO$ $4.67 \cdot 10^{-2}$モル，$HClO$ $0.914 \cdot 10^{-2}$モル，$K_2Cr_2O_7$ 2g

時　間	いわゆる塩素逸散〔電流効率（%）に換算〕 電解槽B
	両極と上面
1hr	0.041
次の1hr	0.021
次の3hr	0.014
平　均	0.021

4. 考　　察

A槽では陽極よりの逸散が陰極及び浴上面からの 逸散の合計より概ね著しく大である。尤もその差は時間の経過につれ縮まって行く。表—1及び表—2では最初の1hrでは V_+ は $V_- + V_l$ の数百倍あり最後の3hrでも数倍乃至十数倍である。斯くの如き経過を辿るのは，これらの場合は電解開始時陽極に発生する気泡は殆ど純 Cl_2 泡であり，時の経過につれ陰極より OH^- が来て Cl_2 と反応するため Cl_2 の気体としての発生は減じ，一方 ClO^- の生成，その放電の増加により陽極気泡主成分は O_2 となり Cl_2 含量を減じるのであろう。表—3の如く最初より ClO^- の存在する場合はV_+ と $V_- + V_l$ の比は初期においてもそれ程大でない。併しやはり或程度大である。（なお，詳細は省くが，陽極気泡は全部完全に上の ガス捕集管の中に入るのではなくて，一部分は補集管外に出るのではないかと 思われる節がある。従って真の$V_+/(V_- + V_l)$ は上に得られたものより大なのではないかと疑われるのである）。長時間電解した場合両者の比が何所に落ちつくかは暫くおき，数時間では上の如くである。B槽の $V_+ + V_- + V_l$ はA槽の V_+ に比すればかなり小である。この事はB槽においても V_+ が大だが浴上面で吸収が起ったのだと解されるのである。陽極上部のガラス管はその下部がすこし浴中に浸るのみであるからこのガラス管が無くても B槽の電解の状況は このガラス管のある時と同様で大差はなく結局陽極上部にガラス管等をつけぬ場合でも 陽極よりの逸散が 主で浴上面では吸収が起る(少くとも当分の間は)であろう。上記結果は $V_+ + V_- + V_l$ の測定値から直ちに V_+ が小だとする事の不可なるを示すものではあるが，上記実験槽は実用槽とは 種々の点で大きな差があり 上記結果がそのまま 実用槽に適用できるものでない事は勿論である。併し実用と全く無関係という訳ではない。外部から通風の無い場合，槽外に出る気体の組成は 浴大部と平衡に達していたと見られた[3)]。斯る場合は上面で揮発があったか吸収があったかは実用上の見地からは 問うに足りぬかも知れぬ。併し外部から 通風のある場合には次の如き事が考えられる。通風は浴上面で揮発のある場合（甲）はこれを増し，吸収のある場合（乙）はこれを減ずる。簡単のため Cl_2 のみについて言え

ば通風のある時は，Cl_2（液相）$\rightleftarrows Cl_2$（気相）が，甲の場合は無通風時より速かに右に進まねばならず乙の場合は無通風時より緩かに左に進めばよい。揮発または吸収による浴上面の Cl_2 濃度の変化は化学反応，拡散等により償われる。無通風時は遅滞なく償われても通風が大になるにつれ，甲の場合は補償が間に合わなくなるが乙の場合はそういう事がない。尤も乙の場合も通風が甚だ大になると吸収でなく揮発が起り，更に通風が大になればついにはやはり補償が間に合わなくなるがそれは大分さきの話である。即ち無通風時上面で揮発があるか吸収があるかは広く考えれば実用とも無関係ではないと思われる。

5. 結　　言

一般的に言えば V_+ の大小や V_l の正負は槽の構造や成分の分布等により影響され一概には言えないであろう。（陽極陰極間の間隔は殊に大きく影響するであろう）。もし浴上面組成が均一であり，陽極気泡も陰極気泡も浴上面に達した時既にこれと平衡に達しているとするならば V_+ と V_- の比は酸素及び水素の発生量で定まる事になる。（而して外部より通風が無ければ $V_l = 0$）。

（本報告の一部は昭和34年10月電気化学協会中部支部北陸地方大会で講演）

文　　献

1） 横山：電化，**29**，632（昭和36年）
2） 横山，西部：本誌，**12**，51（昭和36年）
3） 今川：電化，**25**，607（昭和32年）

（昭和36年11月30日受付）