

# クロレート槽の電解状況に及ぼす諸種条件の影響

横 山 辰 雄

## Influences of Some Conditions on the Electrolysis in Chlorate Cell

Tatsuo YOKOYAMA

Experiments on the influences of the current density at anode, the current concentration, and the concentration of hypochlorous acid on the electrolysis in chlorate cell had been conducted. The results were in accord with the writer's theory. Calculation about the buffer action of the chromate added to inhibit cathodic reduction was conducted.

### 1. 緒 言

若干の条件がクロレート槽の電解状況に及ぼす影響を<sup>1)</sup>実験したところ別報の推論と定性的或いは定量的に一致したので報告する。なお、陰極還元防止剤のpH緩衝作用につき計算した。

### 2. 実験及び考察

#### 実験 I 陽極電流密度及び電流濃度の影響

NaCl 200g/l,  $K_2Cr_2O_7$  2g/l の水溶液を電解して NaClO を含む溶液を製し、これに塩酸を加えて更に電解して定常状態に至らしめる。電解槽は 500ml 広口罫、液量 450ml 弱（場合により少し違う）、塩酸添加量は添加後濃度に換算して  $3.14 \cdot 10^{-2}$  mole/l（場合により僅に異なる）、陰極は平滑白金板（50mm×25mm）2枚、陽極は平滑白金板1枚で陰極の中間にある。陽極は 50mm×25mm の時と 20mm×15mm の時とある。定電流電解で、電流は 5 amp の時と 1.25amp（または 1.20amp）の時とある。温度は、電解槽を水槽中に入れ水槽水温を加減して電解浴温がほぼ 30°C で一定になる様にした。なお、この実験では電極の下端と槽底の間に若干の間隔あり、槽底にはマグネチックスターラーの攪拌子をおいて攪拌しながら電解した。電解回路には爆鳴気電量計及び水銀電量計を挿入し、電解槽から出るガスは随時ガスビュレットに捕集して酸素発生の電流効率を測った。（これらの実験は田中正三郎：電気化学実験法（第7版）（内田老鶴圃）所載に準じた）。 $K_2Cr_2O_7$  共存時の HClO の定量が困難なので  $C_{HClO}$  は測定せず  $C_{HClO} + C_{ClO^-}$  の測定に止めた。（C は添字の物質の濃度 mole/l）。陽極電流密度  $D_A$  及び電流濃度の逆数  $V/i$  を変えて実験した。（前記の如く浴容積 V はほぼ一定であり、電流 i と陽極面積を変えたのである）。定常状態に達した時の  $C_{HClO} + C_{ClO^-}$  と酸素発生の電流効率を記すと表—1 の如くである。

表—1

番 号	$D_A$ (amp/dm <sup>2</sup> )	$V/i$ (l/amp)	$C_{HClO} + C_{ClO^-}$ (mole/l)	酸素発生電流効率 (%)
1	20	0.378	0.156	7.4
2	5	0.348	0.118	10.5
3	20	0.0854	0.236	22.0
4	83	0.0872	0.375	22.2

この実験では  $C_{HClO}$  が精密でなく従って  $C_{ClO^-}$  も精密でないので 定量的結論は出せぬが次の如くは言える。1と2の比較で、 $V/i$  が同様ならば  $D_A$  の大の方が酸素発生が少い。1と3の比較で  $D_A$  が同じなら  $V/i$  の大の方が酸素発生が少い。3と4の比較では  $V/i$  がほぼ等しく  $D_A$  は4の方が大だが酸素発生の電流効率は殆ど変らぬ。併し4の  $D_A$  は  $83 \text{ amp/dm}^2$  の如く異様に高いので陽極面の温度上昇があったのかとも思われる。然りとすれば別報の  $h$  (或いは  $h$ ) が大になりそのため酸素発生の電流効率が大になるであろう。以上の結果は定性的には別報<sup>3)</sup>の推論と一致するものと言えよう。

## 実験 II HClO 濃度の影響

Iと大体同様の実験だが  $C_{HClO}$  の測定等を厳密に行った。温度は  $25^\circ\text{C}$  とした。食塩水を氷冷しながら電解して  $\text{NaClO}$  を含む液を製し、これを電解槽に所要量だけ採り  $\text{NaClO}$  を定量しこれに  $\text{HCl}$  を添加し生じた  $\text{HClO}$  を定量するため試料を採ってから  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $2 \text{ g/l}$  を添加し電解を開始する。(此度は  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を用いたのである)。  $\text{HClO}$  の実測値は添加  $\text{HCl}$  からの計算値より僅に少かった。その差は主としてはじめに  $\text{NaClO}$  を含ませるために電解した時の塩素逸散(実測)に基づくものとして説明できた。斯くして電解開始時の  $C_{HClO}$  を知る。酸性が著しくない限り  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の添加は  $C_{HClO}$  に影響せずまた塩素逸散による変化も無視してよいので後記計算の  $C_{HClO}$  にはこの値を用いた。最初の食塩水濃度を適当にして、塩酸添加後諸成分濃度合計が  $3.42$  となるようにした(塩素逸散による微小の変化は無視し、また  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  は別として)。電解が定常状態になった時、表—2の如くであった。表—2において5~7は1~4と同様マグネチックスターラーを用いたが8以下はこれを廃し、その代り極をその下端が槽底に達するまで沈め、発生ガスにより浴全体がよく攪拌される様にとり計らった。表の  $j$  は酸素発生の電流効率(今の場合これは  $\text{ClO}^-$  放電の電流効率と見てもよい)、 $Z$  は陰極還元<sup>4)</sup>の電流効率である。塩素逸散も9以下は実測したが便宜上表—3に記す。

表—2

番号	$D_A$ ( $\text{amp/dm}^2$ )	$V/i$ ( $\text{l/amp}$ )	$C_{HClO}$ ( $\text{mole/l}$ )	$C_{ClO^-}$ ( $\text{mole/l}$ )	$j$ (%)	$Z$ (%)	スターラー
5	20	0.0878	0.0421	0.204	20.7	7.2	有
6	5	0.360	0.0428	0.073	10.3	16.8	有
7	5	0.348	0.0427	0.083	9.8	9.4	有
8	5	0.340	0.0426	0.101	6.6	3.8	無
9	5	0.350	0.0218	0.233	14.5	13.0	無
10	5	0.340	0.0446	0.086	6.4	6.2	無
11	5	0.356	0.0647	0.041	6.4	3.3	無
12	5	0.356	0.0653	0.040	6.6	2.7	無
13	5	0.342	0.0979	0.009	5.0	12	無

別報<sup>4)</sup>に述べたところより、陰極還元のある場合の定常状態においては、 $\text{OH}^-$  の放電及び塩素逸散を無視すると次記(1)が成立し、また、電流効率に換算した  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{HClO}$  の逸散を  $m$  及び  $n$  とすると  $m = U P_{\text{Cl}_2}$ ,  $n = U P_{\text{HClO}}$  だが ( $P$  は添字の物質の蒸気圧 (atm), この  $U$  は次記(2)に従う事になる。

$$3A - 200 - Z = 200F (V/i) K C_{HClO}^2 C_{ClO^-} \quad (1)$$

但し  $A$  は  $\text{Cl}^-$  放電の電流効率(%),  $F$  はファラデー定数,  $K$  はフェルスターの反応速度定数

$$U = (300 - 2Z - A) / 2 (1 - P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

表—3

番 号	A		塩 素 逸 散 (m+n)	
	実 測 値	計 算 値	実 測 値	計 算 値
5	79.3	79.5	—	—
6	89.7	91.0	—	—
7	90.2	91.7	—	—
8	93.4	94.0	—	—
9	85.5	84.5	0.004	0.005
10	93.6	93.0	0.020	0.023
11	93.6	93.4	0.078	0.081
12	93.4	93.0	0.093	0.085
13	95	83	0.45	0.67

さて上記実験結果についての (1) による A の計算値及び (2) を用いた m+n の計算値 ( $P_{Cl_2}$  及び  $P_{HClO}$  については別報<sup>4)</sup> 参照) は表—3 に記した如くであって番号 12 までは実測値との一致が良好であった。13 では一致が悪いがそれは後記の如く説明できるので、式の正しい事が証されたとしてよいであろう。(表の A の実測値は j を 100 から減じたものである)。上記計算に用いた K は、25°C、総濃度 3.42 という場合に用いるべき値が文献にないので別に実測したが反応の進行につれ K が変わったのでその中から電解実験の定常状態の浴組成に大体相当する組成の時の K を拾い出して用いたのである。そうすると A の計算値と実測値が表—3 の如く合う。用いた K は表—4 の如くである。浴組成と対応せぬ K を用いると合わぬ。例えば表—5 の如くである。表—5 で“ $C_{ClO^-}$  の違う K”と記したのは、K の測定の一つの実験で反応の進行のため  $C_{ClO^-}$  の違う場合を指す。 $P_{Cl_2}$ ,  $P_{HClO}$  を算出する時の  $k_1$ ,  $k_2$  (別報<sup>4)</sup> 参照) は今川<sup>5)</sup> にならい諸家<sup>6)</sup>, Lewis<sup>7)</sup>, 電気化学便覧<sup>8)</sup>, 安藤<sup>9)</sup>, 龜山<sup>10)</sup>, 今川<sup>11)</sup> 等を参照し  $k_1 = 2.03 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_2 = 1.84 \cdot 10^{-3}$  とした。

表—4

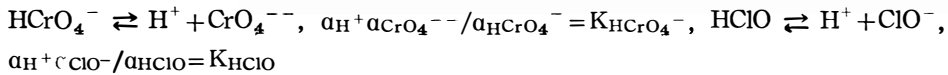
番 号	定常状態における 電 解 浴 組 成		左 対 し て 用 いた K の 値	K の測定実験で左の K の値を示した液組成	
	$C_{HClO}$	$C_{ClO^-}$		$C_{HClO}$	$C_{ClO^-}$
5	0.0421	0.204	3.19	0.0420	0.2020~0.1706
6	0.0428	0.073	3.91	0.0420	0.1174~0.0631
7	0.0427	0.083	3.91	0.0420	0.1174~0.0631
8	0.0426	0.101	3.91	0.0420	0.1174~0.0631
9	0.0218	0.233	3.16	0.0315	0.208 ~0.1748
10	0.0446	0.086	3.91	0.0420	0.1174~0.0631
11	0.0647	0.041	3.90	0.0637	0.0496~0.0309
12	0.0653	0.040	3.90	0.0637	0.0496~0.0309
13	0.0979	0.009	3.90	0.0637	0.0496~0.0309

表—3 で番号13の計算値が実測値に合わぬ原因は次の如く説明できる。その一つは用いた K が不適当だろうという事である。13の組成に対応する様な K が測定されていないので止むを得ず測定値中では比較的に近い K を用いたのだが多分不適当だろうと思われる (表—4 参照)。第二は、上表に

表—5

番 号	A の 実 測 値	A の 計 算 値	
		表—4 の K を用いた場合	C <sub>ClO<sup>-</sup></sub> の 違 う K を用いた場合
8	93.4	94.0 (K=3.91)	89.4 (K=3.19)
9	85.5	84.5 (K=3.16)	87.7 (K=3.96)
10	93.6	93.0 (K=3.91)	88.7 (K=3.19)

記された C<sub>HClO</sub> は電解開始時の C<sub>HClO</sub> (これを C<sup>0</sup><sub>HClO</sub> と記す事とする) であり C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> は C<sub>HClO</sub> + C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> の値から C<sup>0</sup><sub>HClO</sub> を減じたものであるが、C<sub>HClO</sub>/C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> が大でない時には C<sub>HClO</sub>=C<sup>0</sup><sub>HClO</sub> としてよいが C<sub>HClO</sub>/C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> があまり大になるとこの仮定が満たされなくなる事である。C<sub>HClO</sub>=C<sup>0</sup><sub>HClO</sub> でなくなる事の一原因は塩素逸散が無視できなくなって来る事であり、もう一つは CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の H<sup>+</sup> 固定作用である。即ち H<sup>+</sup> + HCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> →  $\frac{1}{2}$ (H<sub>2</sub>O + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) が無視できなくなるであろう。これに伴い HClO → H<sup>+</sup> + ClO<sup>-</sup> が進む。今、



と記せば

$a_{\text{HCrO}_4^-} / a_{\text{CrO}_4^{2-}} = K_{\text{HClO}} \cdot a_{\text{HClO}} / K_{\text{HCrO}_4^-} \cdot a_{\text{ClO}^-}$  であり、 $K_{\text{HClO}} / K_{\text{HCrO}_4^-} \approx 1/10$  とすれば  $a_{\text{HClO}} / a_{\text{ClO}^-} = 10$  の時は  $a_{\text{HCrO}_4^-} / a_{\text{CrO}_4^{2-}} \approx 1$  であり既に著しく HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> が生じている事になる。番号13では CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のこの作用もかなり起っているものと思われる。(陰極還元防止剤の緩衝作用については後に更に詳記する)。それで結局上記二原因により13においては C<sub>HClO</sub> の真の値は表より小に違いない。一方 C<sub>HClO</sub> + C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> = Const = w の場合 C<sub>HClO</sub>° C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> は C<sub>HClO</sub>/C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> = 2 の時極大で C<sub>HClO</sub>/C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> が 2 より大になればなる程 C<sub>HClO</sub>° C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> は小となる。従って(なお C<sub>HClO</sub> 対 C<sub>HClO</sub>° C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> の曲線の形を考え合わせ) 番号 13 においては 見掛けの C<sub>HClO</sub> 及び C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> を用いての C<sub>HClO</sub>° C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> は真の C<sub>HClO</sub>° C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> よりかなり小だろうと思われる。故に用いた K の値が真の値より著しく大でない限り A の計算値は真値(実測値)より小なのが当然だという事になる。而して上記に用いた K の値は真の値より小な事はあっても大な事はなかろうと思われるのである。また、見掛けの C<sub>HClO</sub> は真のそれより大、見掛けの C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> は真のそれより小だから、塩素逸算の計算値は真値(実測値)より大なのが当然となる。以上の如く説明できる。(13の如き場合 C<sub>HClO</sub> を直接測定すれば以上の如き不都合は無くなる訳だが、この定量は従来の普通の方法では駄目と思われる。従来の普通の方法は過酸化水素法であるが、これは理想的に行われた場合でも還元防止剤が全部 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> として存在する時のみ正しい結果を与えるものと考えられるのである。なお、たとえ全部が CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> になっている場合でも充分慎重なるを要し軽々には行えない)。

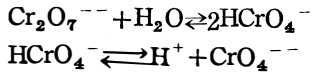
なお、更に別に行った実験の結果を記すと、C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> + C<sub>HClO</sub> + C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> + C<sub>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = 3.42 で定常状態において C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.898, C<sub>HClO</sub> = 0.0646, C<sub>ClO<sup>-</sup></sub> = 0.0310 なる組成の浴よりの塩素逸散の実測値は 0.037% であり、計算値は 0.031% であった。

### 3. 陰極還元防止剤の緩衝作用についての計算

クロレート槽浴の HClO 濃度を考える場合に陰極還元防止剤として加えられている重クロム酸塩またはクロム酸塩の影響を、場合によっては顧慮する必要があるであろう。液の pH が充分大ならば pH が多少変じて常 C<sub>HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> = 0, C<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></sub> = 0 で、緩衝作用は全部 ClO<sup>-</sup> が引き受け還元防止剤の作用は無いとしてよい。斯る場合は添加したのが K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ならばそれは ClO<sup>-</sup> に対して



2価の酸としての作用を示し  $K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2NaClO \rightarrow K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2HClO$  が完結していると見てよく、添加したのが  $K_2CrO_4$  なら作用は無いと見てよい。併し pH によっては必しも常に斯く見てよいかどうか疑問で、無検討に斯くの如しとするのに不安がある。加藤・渡瀬<sup>12)</sup>によれば pH6.5 附近では



の平衡が問題となる。この報告によると  $K_2Cr_2O_7$  0.005 モルの場合、pH6.11 では  $[CrO_4^{--}] = 0.00255$  であり、pH6.51 では  $[CrO_4^{--}] = 0.00466$  であったのである。クロレート槽の実際では pH は 6.51 より大であるので上の様な事はなく、恐らく殆ど全部に近いものが  $CrO_4^{--}$  になっているだろうと思われるが、念のため次の如き計算を行った。

今、NaClO a モル、 $K_2Cr_2O_7$  b モル、HCl c モル ( $a > 2b + c$  とする) を水に溶かして 1 l としたとする。この時  $C_{HClO}$  がどれ程になるかを次の如く計算する。もし  $C_{HClO}$  が  $c + 2b$  に等しければ  $K_2Cr_2O_7$  は NaClO に対して 2 価の強酸として作用した事になる。

この時次の関係が成り立つ。

- (i)  $Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ ,  $C_{HCrO_4^-} / C_{Cr_2O_7^{--}} = K_1$
- (ii)  $HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{--}$ ,  $C_{H^+} \cdot C_{CrO_4^{--}} / C_{HCrO_4^-} = K_2$
- (iii)  $HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$ ,  $C_{H^+} \cdot C_{ClO^-} / C_{HClO} = K_3$
- (iv)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ,  $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w$
- (v)  $C_{Cr_2O_7^{--}} + \frac{1}{2}C_{HCrO_4^-} + \frac{1}{2}C_{CrO_4^{--}} = b$
- (vi)  $C_{ClO^-} + C_{HClO} = a$
- (vii)  $2C_{Cr_2O_7^{--}} + C_{HCrO_4^-} + 2C_{CrO_4^{--}} + C_{ClO^-} + C_{OH^-} + C_{Cl^-} = C_{H^+} + C_{Na^+} + C_{K^+}$
- (viii)  $C_{Na^+} = a$
- (ix)  $C_{K^+} = 2b$
- (x)  $C_{Cl^-} = c$

上記10ケの連立方程式を結局次の2式にする事ができる。

- (xi)  $C_{CrO_4^{--}} = C_{HClO} \frac{(a - C_{HClO})K_w}{K_3 C_{HClO}} + \frac{K_3 C_{HClO}}{a - C_{HClO}} - c$
- (xii)  $\frac{2K_3^2 C_{HClO}^2 C_{CrO_4^{--}}}{(a - C_{HClO})^2 K_1 K_2^2} + \frac{K_3 C_{HClO} C_{CrO_4^{--}}}{(a - C_{HClO}) K_2} + C_{CrO_4^{--}} - 2b = 0$

(xi) を (xii) に入れた式を (xiii) とすれば、これは高次の式で解くのが困難であるので、平衡定数や a, b, c にそれぞれの数値を入れ、(xiii) の左辺を x と置き  $C_{HClO}$  に種々の値を与え、 $C_{HClO}$  と x の関係曲線が x=0 の軸を切る点を求める。

今、平衡定数は次の如くであるとする。

$$K_1 = 2.3 \cdot 10^{-2}, K_2 = 2.7 \cdot 10^{-7}, K_3 = 4.0 \cdot 10^{-8}, K_w = 10^{-14}$$

而して、1例として  $a = 7.0 \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 5.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $c = 3.0 \cdot 10^{-2}$  とすると  $C_{HClO} \rightleftharpoons 4.0 \cdot 10^{-2}$  となり、添加した  $K_2Cr_2O_7$  はほぼ2価の酸として HClO をつくったものと見てよい事になる。実際の電解浴は多量の食塩等を含むが、濃度を用いた上記でも大体の用は足り、 $C_{HClO} / C_{ClO^-} \rightleftharpoons 1$  (上記では1.3) 位の時には(それ以下なら勿論)  $K_2Cr_2O_7$  は2価の酸として HClO を生ずると見てよいであろう。併し実験槽で  $C_{HClO} / C_{ClO^-}$  を異常に大にした場合は必しも斯くの如くでないであろう。

#### 4. 総 括

陽極電流密度、電流濃度、及び次亜塩素酸濃度のクロレート槽の電解状況に及ぼす影響につき

若干の実験を行った。その結果は理論と定性的または定量的に一致すると見られた。また陰極還元防止剤の pH 緩衝作用につき若干の計算を行った。

実験に助力された西部慶一氏神島進氏等に深く感謝する。

(本報告の一部は昭和36年10月電気化学協会北陸支部秋季大会で講演)

## 文 献

- 1) 横山：本誌，**13**，58 (昭和37年)；電化，**29**，697 (昭和36年)
- 2) 横山：本誌，**13**，52 (昭和37年)；電化，**29**，697 (昭和36年)
- 3) 上記 1) のはじめのもの
- 4) 横山：電化，**29**，697 (昭和36年)
- 5) 今川：電化，**25**，607 (昭和32年)
- 6) 次亜塩素酸の電離定数には多くの測定値が報告されている。測定者により異なるが常温で  $3 \cdot 10^{-8} \sim 4 \cdot 10^{-8}$  程度のものが多い。A. Skrabal 及び A. Berger : Monatsch. **70**，168 (1937). E. A. Shilov : J. Am. Chem. Soc., **60**，490 (1938). 荻沢：理研彙報，**19**，1220 (昭和15年). A. Skrabal : Z. Elektrochem., **48**，314 (1942) 等参照
- 7) G. N. Lewis : "Thermodynamics", p. 508 (1923). (McGraw-Hill)
- 8) 電気化学協会：“電気化学便覧”，p. 667 (昭和28年) (丸善)
- 9) 安藤：ソーダと塩素，**9**，1 (昭和33年)
- 10) 亀山：“電気化学の理論及応用”中巻 p. 27 (昭和28年) (丸善)
- 11) 今川：電化，**18**，382 (昭和25年)
- 12) 加藤・渡瀬：日化，**58**，354 (昭和12年)

(昭和36年11月30日受付)