

塩化カルシウム溶液の電解による塩素酸 カルシウムの製造について*

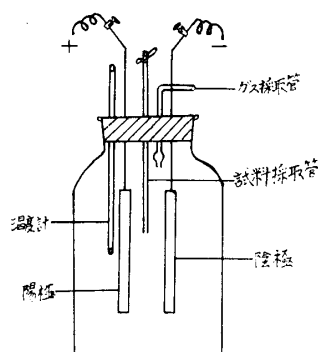
佐々木立而^{A)}・斎藤祐一^{B)}・田中良枝^{C)}・今川 博^{D)}

1. ま え が き

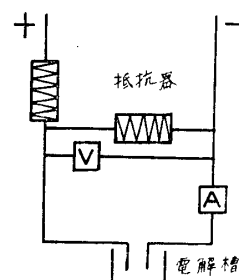
食塩、塩化加里、塩化バリウムなどの水溶液を電解して塩素酸塩を作ることはよく研究せられて居るが、塩化カルシウム溶液の電解に関しては見る可きものがない。この電解が好能率に行い得られたとすれば、化学工業で副生する塩化カルシウム中の塩素を有効に利用し得ることとなり有益と考えられるので、この可能性の有無を見るため本研究を行った。

2. 実 験 法

内容2 lの広口壺を用い、図のように電極、温度計、試料採取管、電解ガス導出管を附して電解槽とし、全体を10~40°Cの定温槽にひたし電解を行った。電極の有効面積は陰陽両極ともに50cm²で、陽極としては黒鉛板を用い、陰極には後に述べるような各種金属板を用いた。電解中、一定の時間をおいて電解液、電解ガスの分析を行った。電解液の分析法はClO₃⁻、ClO⁻、HClOの含量を硫酸第1鉄による還元法、ClO⁻、HClOの含量を亜砒酸による還元法、HClOを過酸化水素法により求め、これ等から各成分を算出した。又ガス分析によって電解ガス中の水素、酸素の含有量を求め、陰極還元損失、陽極損失を求めた。



第1図 a. 電解槽



第1図 b. 電解槽結線

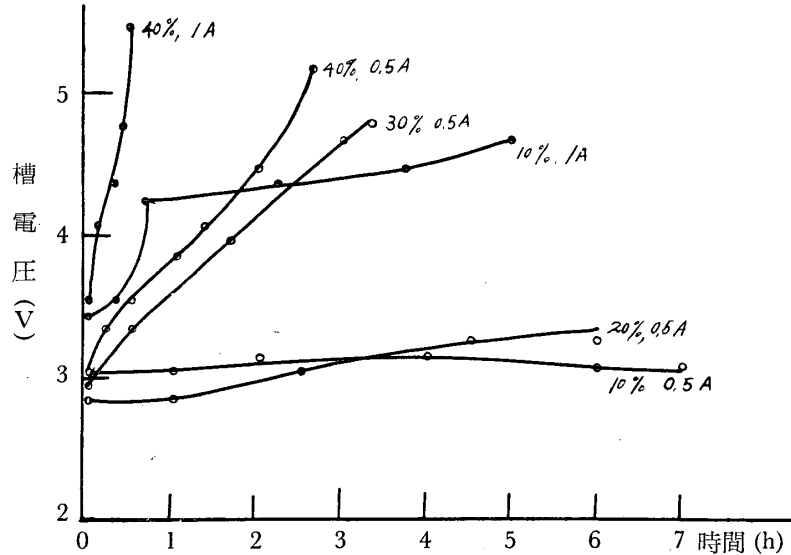
3. 実 験 の 結 果

a : 陰極の材質：本研究において最も大切な事柄は、塩化カルシウム溶液を電解液とした場合、果して順調に通電し得るか否かとゆうことであった。すなわち、電解により陰極に生成する水酸化カルシウムの結晶が陰極に固着し通電を妨げることが予想せられるが、それが果してどの程度のものであるかとゆうことであった。この事を検するため、塩化カルシウムの10, 20, 30, 40%溶液につき、塩化物溶液電解の常法にしたがって、鉄板を陰極として室温(28~30°C)、槽電流

* 日本化学会中国四国支部
第27回常会発表 昭和33年7月3日

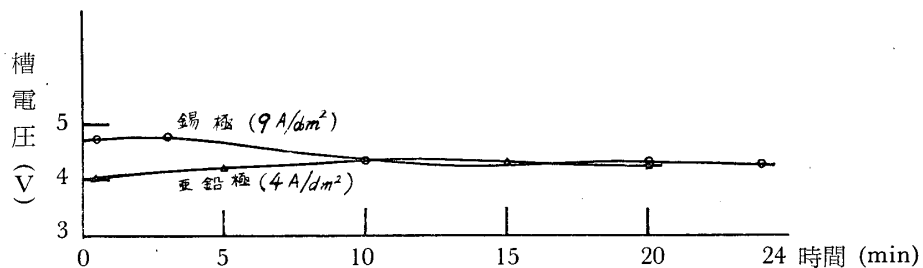
A) 宇部興産K. K. 窒素工場
B) 協和醸酵K. K. 防府工場
C) 山口大学工学部工業化学科
D) 同 上

0.5, 1.0, 2.0 A (電流密度 1, 2, 4 A/dm²) で電解を行い、槽電圧の時間的変化を求めたところ第2図の結果を得た。槽電流 2 A のものは図に示さぬが、1 A の場合に比し電圧の上昇は、はるかに急である。すなわち通電障害は電流密度の増大とともに大きくなる。これは陰極における OH⁻ の生成速度が増すにつれて、OH⁻ の電解液内部への拡散が間に合わなくなり、陰極上で



第2図 塩化カルシウム電解液の通電状態 (鉄陰極)

水酸化カルシウムの飽和濃度に達し遂に晶出固着するためと判断される。又図において、塩化カルシウムの濃度が高い程通電障害が大きい。これは塩化カルシウムの濃度が高まるとともに、水酸化カルシウムの溶解度が下るためと考えられる。この結果から考えて、電流密度を極度に下げ、塩化カルシウム溶液も稀薄なものを用いれば、通電を継続し得ると考えられるが、電解槽の構造上の点や、陰極還元防止のためには陰極面積は出来るだけ小さくする必要のあること、生成した塩素酸塩の分離、利用の点から余りに稀薄な電解液は不都合であること、などの諸点を考えると、塩化カルシウム溶液の電解は工業的に成立する可能性が極めて少いように考えられる。そこで吾々は、陰極の材質を変えることによって水酸化カルシウムの沈積を軽減出来ないものかと考え、磁性酸化鉄、黒鉛、銅、不銹鋼などを用いて見たが鉄の場合と何等の変わりが見られなかった。然るに、亜鉛、錫、鉛のような両性金属を陰極として電解を行ったところ通電障害はほとんど起らないことを知った。その1例は第3図に示す如くである。このように両性金属を陰極とした場合



第3図 塩化カルシウム電解液の通電状態 (錫, 亜鉛陰極)

槽電圧の上昇を来さぬ理由は、これ等の金属がアルカリによって幾分溶出するために水酸化カルシウムが強固に附着し得ないためであろう。両性金属がアルカリに対して弱いこと、一般に水素過電圧が高く還元力の強い陰極であることを考えると、通電障害は起らなくても適切なものとは言い難い。すなわち、塩素酸塩製造の電解では陰極における還元は極力防止せねばならぬからで

ある。然しながら、このような欠陥もその程度が軽ければ実用の可能性があると考え、錫電極を用いて更に研究を進めることとした。

b：錫陰極を用いる電解

塩素酸塩製造の電解では陰極還元防止法としてクロム酸塩を2 g/l 程度電解液に添加するのが常法であるから只今の場合もクロム酸ソーダ2 g/l を加えた電解液を用いて電解を行ったところ、還元防止効果は全く無い上に幾分通電障害が見られたのでクロム酸塩の使用を止め、更には有

第1表 電流効率
電解温度 25°C 電流密度 7A/dm² 還元防止剤なし

時 間 (h)	電 解 液 組 成 eq/l			電 流 効 率 %
	Ca (ClO ₃) ₂	Ca (ClO) ₂	HClO	
0	0.3768	0.0097	0.1365	
1	0.3918	0.0106	0.1540	46.08
2	0.4297	0.0060	0.1698	66.77
3	0.4682	0.0151	0.1720	67.12
4	0.5178	0.0095	0.1776	66.27
5	0.5652	0.0138	0.1772	67.95
			平 均	62.84

第2表 電流効率
電解温度 25°C 電流密度 7A/dm² 還元防止剤 V₂O₅Cl₄ 1%

時 間 (h)	電 解 液 組 成 eq/l			電 流 効 率 %
	Ca (ClO ₃) ₂	Ca (ClO) ₂	HClO	
0	0.3446	0.0058	0.0827	
1	0.3654	0.0058	0.1113	68.30
2	0.3635	0.0118	0.1572	67.18
3	0.4026	0.0265	0.1663	73.27
4	0.4326	0.0353	0.1658	64.79
5	0.4710	0.0280	0.1798	60.49
6	0.5044	0.0162	0.2013	57.05
			平 均	65.18

第3表 電流効率
電解液 40°C 電流密度 7A/dm² 還元防止剤なし

時 間 (h)	電 解 液 組 成 eq/l			電 流 効 率 %
	Ca (ClO ₃) ₂	Ca (ClO) ₂	HClO	
1	0.0005	0.0046	0.0368	57.68
2	0.0118	0.0271	0.0490	63.08
3	0.0385	0.0406	0.0534	64.17
4	0.0907	0.0002	0.0932	70.99
5	0.1050	0.0114	0.1129	61.65
6	0.1398	0.0145	0.1098	46.47
7	0.1815	0.0076	0.1107	46.74
			平 均	58.68

第4表 電流効率
 電解温度 40°C 電流密度 7A/dm² 還元防止剤 V₂O₂Cl₄ 1%

昭 間 (h)	電 解 液 組 成 eq/l			電 流 効 率 %
	Ca (ClO ₃) ₂	Ca (ClO) ₂	HClO	
0	0.0358	0.0087	0.0529	
1	0.0358	0.0273	0.0726	52.40
2	0.0666	0.0310	0.0884	68.75
3	0.0949	0.0220	0.1146	62.04
4	0.1343	0.0235	0.1151	54.67
5	0.1804	0.0224	0.1173	62.88
7	0.2616	0.0169	0.1229	53.88
			平 均	59.10

効な還元防止剤として知られるバナヂウム塩を用いることとし V₂O₂Cl₄ 0.1% を電解液に添加した。代表的な結果は表1~4に示す如くである。表から判るように還元防止剤としてバナヂウム塩を加えたものも加えぬものも電流効率はほとんど変わらない、すなわち還元防止剤の効果はない。

又只今の電流効率を、食塩水を電解液としクロム酸塩を還元防止剤とした場合の電流効率が80%前後であるのに比べるとはるかに低い。その主因は陰極の還元損失と考えられる。前記の如く錫極は還元力が強い上に、水酸化カルシウムの結晶が固着せぬくらいであるから、還元防止剤に共通の作用機構であるところの、防止剤による陰極面上の被膜形成がほとんど行われないうことによるのであろう。すなわち、錫を陰極とする場合には、従来のような陰極上に還元防止被膜を形成する方式は役に立たず、別な機構による還元防止法が必要である。先に述べた亜鉛、鉛においても大同小異であろう。第5表はバナヂウム塩を添加せぬ電解における陽極損失、陰極損失の1例であり各損失は次式によって求めた。

$$\eta_{H_2} = 100 - 0.859V_{H_2}P/Ah \cdot T.$$

$$\eta_{O_2} = 1.72V_{O_2}P/Ah \cdot T.$$

η : 損失%. V_{H_2}, V_{O_2} : H₂, O₂ の体積 cc. P : 気圧 mmHg.

T : 絶対温度 Ah : V_{H_2}, V_{O_2} に対応する電気量, アンペア時

次に錫極の溶解がどの程度であるかを知るために、槽電流 5.2A で7時間電解し、槽底に沈積

第5表 電極における損失温度
 25°C, 塩化カルシウム 20%, 電流密度 5.2A/dm², 槽電流 2.6A

時 間 (h)	電 解 液 組 成 eq/l			損 失 %	
	Ca (ClO ₃) ₂	Ca (ClO) ₂	HClO	陰 極	陽 極
1	—	—	0.0708	21.9	12.5
2	0.0030	—	0.0732	38.0	5.9
3	0.0212	0.0161	0.0798	34.0	5.9
4	—	0.0135	0.1004	33.5	6.2
5	0.0414	0.0263	0.0988	36.5	7.5
6	0.0608	0.0314	0.1054	39.5	7.8
7	0.0919	0.0343	0.1028	37.1	8.7

する炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等を主成分とする泥状物質および電解液につき錫を定量したところ、液中にはほとんど錫が無く、泥状物中に4%程度の錫が存在した、これから算出すると錫の溶出量は概略3 mg/Ahとなる。然しながら、錫の溶出状態をよく観察すると、溶出は大気と液面の境界において烈しく、液中の部分は溶解がおそい。したがって、錫溶出の問題は工夫によって可成り改良出来ると考えられる。

錫電極の今一つの欠陥としては、電解液中に鉄イオンが或る程度以上に達すると鉄が錫極上に附着して、鉄板極と類似の通電障害を起すことである。吾々の実験ではこの鉄イオンの限界量は6 mg/lであった。

4. む す び

以上の結果から考えると、塩化カルシウム溶液を電解して塩素酸カルシウムを製造しようとする場合、第一の障害は陰極上に水酸化カルシウムが附着して通電をさまたげることであり、この点は錫、亜鉛、鉛のような両性金属の陰極を用いれば避け得られる。然し乍ら両性金属の陰極は電極の溶出が見られる上に、還元力が強く、還元防止剤が役立たず、電流効率の著しい低下を来す、すなわち、塩化カルシウム溶液の電解を行うには、目下のところ良法が無い、強いていえば、鉄板極を用い、電流密度を極度に低くして電解することが有望であり、このためには槽の構造、還元防止剤の工夫が必要と考えられる。尙、交流電解を行えば水酸化カルシウムの沈積を防止し得るが、商用周波数では電流効率は0に近いことを附記しておく。