

クロレート槽の通気が塩素逸散におよぼす効果の研究*

今川 博**・田中良枝**

A Study on the Effect of Draft of a Chlorate Cell to its Chlorine Escape

Hiroshi IMAGAWA, Yoshie TANAKA

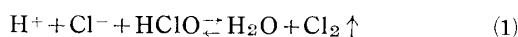
Abstract

In our previous works on the chlorine escape of chlorate cell, we suggested the increasing escape of chlorine with increasing draft of the cell.

The experiment was undertaken to prove this point. The electrolysis was performed with draft of various strength of air, applied at the gas space on electrolytic solution in the cell. It is confirmed that, the proportionality of chlorine escape with draft holds good until the volume of air passing the cell reaches about 20 times that of electrolytic gas evolved.

1. 緒言

著者らの研究¹⁾によると、クロレート槽の塩素逸散は、槽から発生する電解ガスが



なる反応系の塩素平衡圧と、電解液の次亜塩素酸の蒸気圧をもって飽和せられ槽外に逃げることに起因し、かく考えて導いた塩素逸散式は、実験電解槽に関する限り極めて満足である。しかるにこれを、ある工業用槽に適用すると、この槽の塩素逸散は著者らの理論値に比し極めて大きい。著者らはこれを、この工業用槽の空気吸入により説明した。すなわち、この槽は、電解ガスの主成分たる水素の爆発を避けるため、強力な排気機を用いて大量の空気を槽内に吸入し、水素をその爆発限界以下に希釈して放出しているのである。

本研究は著者らのこの推定を実証するため行なった次第である。

2. 実験法

後にまとめて示すような電解条件で電解を行ないつつ、電解槽内の液面上の空間に一定速度 $V \text{ cc/min}$ で、一定時間空気を通過させた場合の平均の塩素逸散

率 $\bar{X} \%$ (槽電流に対する逸散当量%) を測定する一方、電解液の刻々の分析値と平均の電解ガス発生量 $V_0 \text{ cc/min}$ から、著者の逸散式

$$X\% = 200 \left[K_A \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{HClO}}^2 / \{ K_H C_0 \cdot (1 - \sqrt{K_H / C_0 \cdot a_{\text{Cl}^-}}) C_{\text{ClO}^-} \} + P_{\text{HClO}} \right] M \quad (2)$$

K_A : 次亜塩素酸の解離定数

K_H : 塩素の加水分解定数

C_0 : 1気圧下の Cl_2 の溶解度

P_{HClO} : 次亜塩素酸の蒸気圧

a_{Cl^-} : 食塩の平均活量

$C_{\text{HClO}}, C_{\text{ClO}^-}$: 次亜塩素酸, 次亜塩素酸ナトリウムの濃度

M : 電解ガス量 (モル)

$$M = 1/4 (3 - \mu) \cdot 760 / (760 - P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

η : 電流効率

$P_{\text{H}_2\text{O}}$: 電解液の水蒸気圧

60°C , $\eta = 0.8$ とした簡略式

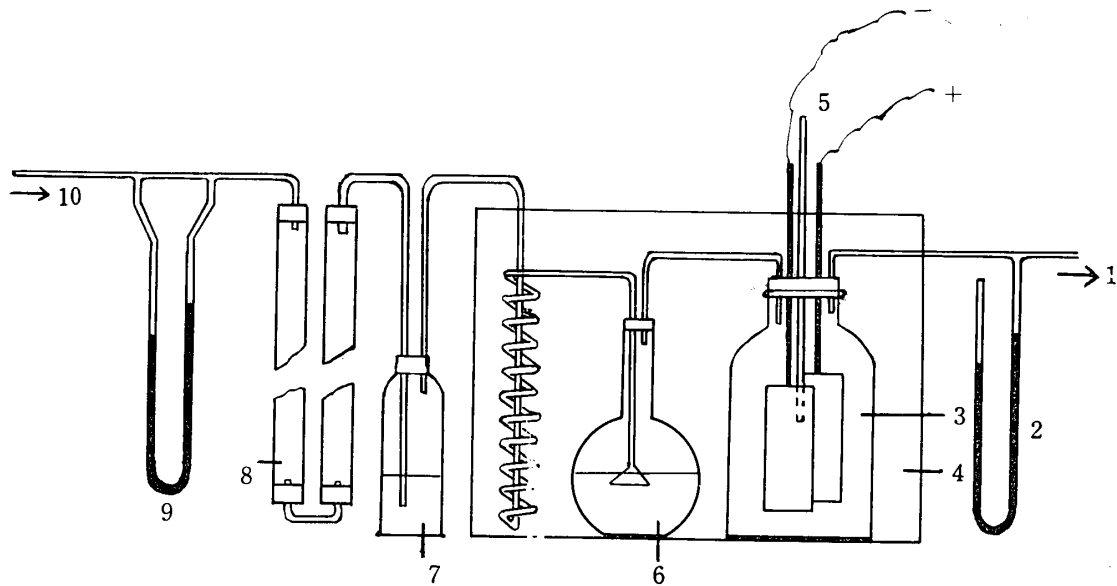
$$H / C_{\text{HClO}} = 13.4 C_{\text{HClO}} / C_{\text{ClO}^-} + 2.43 \quad (4)$$

などを用いて理論逸散率 $X\%$ の平均値 $\bar{X}_0 \%$ を算出し、 \bar{X} / \bar{X}_0 と $(V + V_0) / V_0$ の関係を検討するのが本実験の主旨である。

実験装置の大略は Fig. 1 に示す。

電解条件は次のごとくである。

* 昭和32年9月22日 日本化学会中国四国地方大会 (広島) 講演
** 工業化学教室



1 Suction 2 Manometer 3 Electrolytic cell (2.2l)
 4 Thermostat (60°C) 5 Sampling tube 6 NaCl Saturated solution
 7 40% NaOH Solution 8 Soda lime tube 9 Flowmeter 10 Air

Fig. 1 Arrangement for experiment.

電解液：飽和食塩水，クロム酸カリウム 2 g/l を添加

電解槽：全容積2.2l，電解液量 2 l

陽極：白金板50cm²，陰極：鉄板50cm²

槽電流：5 A，D_A，D_C：10A/dm²

電解温度：60°C

この測定装置でとくに注意した点は，送入空気中の炭酸ガスを完全に除去しておくこと，この空気が電解槽に入るとき，その温度と湿度を電解槽内の気体と等しくしておくことである。炭酸ガス除去のためには全長 2 m のソーダ石灰管を通した空気を，さらに40% 活性ソーダ溶液中をくぐらせた。陽極として黒鉛を用いなかったのは，電解中，炭酸ガス，有機酸などを生じ妨害となるからである。

3. \bar{X} , \bar{X}_0 , V , V_0 のもとめかた

3.1 \bar{X} のもとめかた

逸散塩素をアルカリ溶液などに吸収させる方法は本実験のようにガス量の多い場合は不便であり，かつ，不完全となり易い。結局，電解液を一定時間毎に分析して，液中の次亜塩素酸濃度の低下から逸散塩素量を算出することとした。前記の逸散式で理論逸散率 X_0 を算出する必要上，電解液の分析は一定時間ごとに行なう必要があるからこの方法は一石二鳥である。この方法で塩素逸散量を算出するには，液中の次

亜塩素酸濃度の減少に全電解液量を乗じる必要があり，したがって分析試料抜き出しによる液量変化の補正を行なう必要がある。

いま， W_0 ：測定開始時の電解液量 (l)

w ：毎回の分析試料抜き出し量 (l)

C_0 ：測定開始時の次亜塩素酸の濃度 (N)

C_n ： n 回目の試料の次亜塩素酸濃度

n ：試料抜き出し回数

X ：回 n 目の抜き出しまでに逸散した酸の当量とすれば，酸の収支から

$$WC_0 = (W - nw)C_n + w \sum_{1}^n C_n + X$$

$$X = W(C_0 - C_n) + w(nC_n - \sum_{1}^n C_n) \quad (5)$$

右辺第 2 項はわずかの補正の程度である。

電解期間中の平均逸散率は，槽電流 5 A であるから， t を時間 (min) とすると

$$\bar{X}(\%) = X \cdot 96500 \cdot 100 / 5 \cdot 60t \\ = 3.22 \cdot 10^4 X / t \quad (6)$$

3.2 \bar{X}_0 のもとめかた

(1)式により，塩素 1 当量の逸散は電解液中で 1 当量の酸の消失となる。(4)式は活性塩素の当量で示した逸散率である。(4)式を

$$X_0^2 = 13.4C^2_{HClO} / C_{ClO^-} + 2.43CHClO \quad (7)$$

のように変形した場合，右辺第 2 項は次亜塩素酸の逸散による活性塩素の逸散であるが，これを酸の当量で

示し、 X_0' を酸の逸散当量で示すとすると

$$X_0' = 13.4C^2_{HClO} / C_{ClO^-} + 1.22C_{HClO} \quad (8)$$

のように次亜塩素酸が酸としては1塩基酸であり、酸化剤としては2当量に相当するための補正を行なわねばならぬ。

次に、(2)、(3)式から知られるように、 X は電解ガス量を決める因子として M を含み、この M は電流効率 η を含んでいる。(4)式は(2)、(3)式に数値を入れ、 η としては最も普通な値0.8を入れた式であるから、(8)式も $\eta=0.8$ を含んでいる。 η は $(3-\eta)/4$ の形で全体にかかっているから、 η が0.8以外の場合の X_0' を算出するには $(3-0.8)/4=0.55$ をもって各種の $(3-\eta)/4$ を割った係数を X_0' に乘じればよい。本研究では後に述べるように一律に $\eta=0.9$ をとることとした。この場合の係数は0.954である。すなわち

$$X_0 = 12.8C^2_{HClO} / C_{ClO^-} + 1.16C_{HClO} \quad (9)$$

となる。この X_0 は電解液の組成変化に伴って変化するため、3・1で \bar{X} をもとめたように \bar{X}_0 をもとめねばならぬ。このためには \bar{X}_0 を時間 t に対して書き X_0-t 曲線下の面積を t で除して X_0 とした。

3・3 V_0 のもとのめかた

(3)式の電解ガスのモル数

$$M = (3-\eta)/4 \cdot \{760/(760-P_{H_2O})\}$$

において $P_{H_2O}=0$ とおき、吸入空気と同様に室温 T_0 の乾燥体積に改めれば

$$V_0 = (3-\eta)/4 \cdot 22.4 T/273 \quad (l) \quad (10)$$

η として0.9を用いると

$$V_0 = 0.043 T \quad (l) \quad (11)$$

電解槽中では電解ガスも送入空気も、すべて 60°C であり、飽和食塩水の水蒸気圧で飽和されるから V 、 V_0 の比を用いて考える場合、どちらも室温、乾燥状態の値を用いてよい。 V_0 はこのように計算でもとめたが、電解中空気送入を中止して V_0 を実測したこともたびたびであった。電解槽は 60°C であり室温との差が大きいため水蒸気の凝縮その他のため測定は困難であり、しかも得られる値は実験誤差の範囲で計算値と一致した。

\bar{X}_0 、 V_0 の計算に必要な電流効率 η を0.9と一律にとったのは次の理由である。

η のもとのめかたとしては電解ガスの分析による方法や、電解液の全酸化力の測定による方法などが考えられるが、前者は電解槽に空気を送入する本実験の場合には不可能であり、後者は分析試料採取のための電解液の減少があまりに大きくなり好ましくない。このため

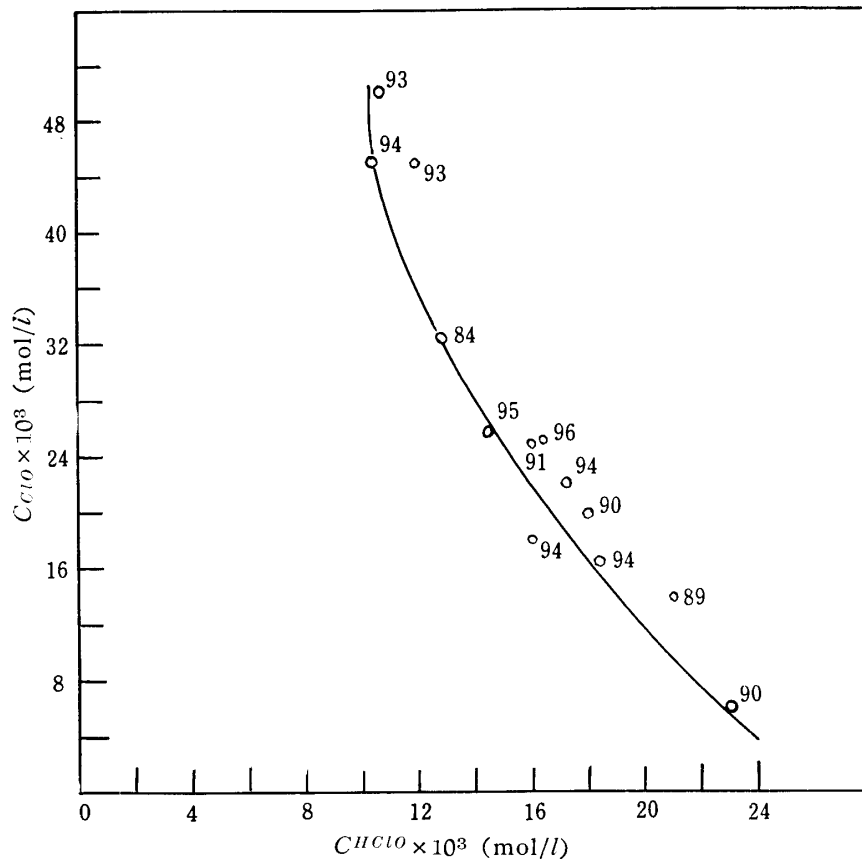


Fig. 2 Current efficiency and the composition of electrolytic solution.

逸散率の測定と可及的同一条件で電流効率測定のための電解を行ない η の値をもとめた。その結果は Fig. 2 に示すごとくである。図中○点に記入した数字は η % であり、一律に90%と考へても大きい誤差は生じない。このことは問題の η を含む因子 $(3-\eta)/4$ で $\eta=0.1$ (10%) の変動が与える影響の小さいことを見ても明らかである。

3・4 V のもとめかた

毛細管とU字管マノメーターを結合した普通のガス流量計を精確に検定して使用した。空気は窓外の清浄な空気を用い、簡易な流量制御装置を自作して流量の

変動を防いだ。

4. 測定結果と考察

測定の結果は Table. 1 および Fig. 3 のごとくである。図に見るように \bar{X}/\bar{X}_0 と $(V+V_0)/V_0$ はほとんど45度の直線をなしている。著者らの別の研究²⁾によると、クロレート槽内の各成分の分布において、次亜塩素酸は不均一性著るしく、次亜塩素酸イオンは均一性が良好である。

(1)式の平衡は電解槽の気液界面すなわち電解液の表

Table 1. Results of experiment.

HClO 濃度 mol/l · 10 ²	ClO ⁻ 濃度 mol/l · 10 ²	室温 °C	平均電 流効率 η	理論 逸散率 \bar{X}_0 %	実 際 逸散率 \bar{X} %	電 解 ガス量 V_0 cc/min	空 気 吸入量 V cc/min	逸散率 \bar{X}/\bar{X}_0	通気比 ($V+V_0$) / V_0
1.43~1.32	1.13~2.89	14	0.9	0.109	0.242	38.4	45	2.22	2.17
1.56~1.40	1.33~2.48	14	〃	0.133	0.417	38.4	70	3.14	2.82
1.62~1.35	0.80~2.75	20	〃	0.148	0.685	39.2	136	4.63	4.47
1.62~1.35	0.88~3.36	17	〃	0.133	0.523	33.8	136	3.97	4.51
1.43~1.25	1.14~2.79	15	〃	0.109	0.469	33.6	137	4.30	4.55
1.67~1.32	0.79~3.07	15	〃	0.136	0.796	38.6	209	5.85	6.42
1.14~1.01	1.67~3.07	15	〃	0.072	0.463	33.6	209	6.43	6.42
1.62~1.14	0.75~2.58	15	〃	0.128	1.22	33.6	263	9.53	7.81
1.62~1.10	0.78~3.04	15	〃	0.135	1.36	38.6	263	10.1	7.81
1.69~1.28	0.88~2.97	18	〃	0.154	1.02	39.0	320	6.62	8.69
1.88~1.34	0.74~2.68	18	〃	0.167	1.39	39.0	305	8.32	8.82
1.83~1.13	0.71~2.93	16	〃	0.146	1.66	33.7	325	11.4	9.40
1.35~1.09	1.33~3.32	14	〃	0.091	0.773	33.4	327	8.49	9.52
1.65~1.15	0.67~3.60	16	〃	0.123	1.16	38.7	345	9.43	9.91
1.61~1.20	0.93~3.28	17	〃	0.098	0.945	33.8	404	9.64	11.4
1.75~1.13	0.64~3.28	16	〃	0.143	1.40	33.7	404	9.79	11.4
1.61~1.17	1.61~3.33	15	〃	0.098	1.15	38.6	407	11.7	11.6
1.54~1.17	1.58~3.38	27	〃	0.082	0.976	40.2	477	11.9	12.9
1.62~1.21	1.91~3.61	15	〃	0.083	1.05	38.6	474	12.7	13.3
1.63~1.21	1.66~3.29	17	〃	0.090	1.08	38.8	552	12.0	15.2
1.73~1.18	1.31~3.25	15	〃	0.109	1.42	38.6	553	13.0	15.3
1.51~1.01	1.64~3.78	15	〃	0.067	1.28	38.6	592	19.1	16.3
1.34~1.03	2.05~4.08	24	〃	0.053	0.80	39.8	616	15.1	16.5
1.63~1.22	1.54~3.09	21	〃	0.089	1.32	39.4	618	14.8	16.7
1.46~1.12	2.12~3.56	26	〃	0.072	1.04	40.0	681	14.4	18.0
1.51~1.02	1.79~3.48	24	〃	0.074	1.25	39.8	684	16.9	18.3
1.44~0.93	1.78~3.91	24	〃	0.064	1.32	39.8	752	20.6	19.9
1.56~1.04	1.78~4.18	21	〃	0.074	1.35	39.4	755	18.2	20.2
1.48~1.02	1.75~3.91	20	〃	0.059	1.19	39.2	756	20.2	20.3

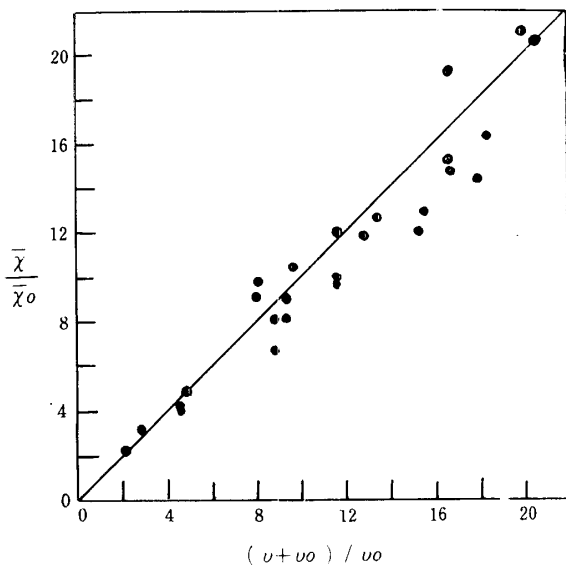


Fig. 3 Chlorine escape and draft of cell.

面について考えるべきであり、これにもとづく X_0 の計算も液面の分析値を用のが至当である。しかるに本研究では塩素の逸散量を次亜塩素酸濃度の減少から算出する必要上、可及的に平均組成を与えると考えられる電解液の中央部から液試料を抜き出し \bar{X}_0 の計算もこの試料によった。これは幾分不合理であり、Fig. 3の各点が45度の直線上にくることはむしろ意外である。これに対する著者らの解釈は次のごとくである。すなわち、次亜塩素酸濃度の電解槽内における不均一性は大きいが、これは次亜塩素酸の濃度が全体として大きい場合にはかなり軽減するものである。本研究はまずこの場合に該当する。次に電解槽内において各成分の3次元的不均一性があると同様に、電解液

面には2次元的不均一性があるから、2次元的不均一性が3次元的不均一性に極めて近いことは十分に考えられる。このような条件が大きく作用して、本研究のような結果が出るのであろうと考えられる。いずれにせよ、塩素逸散は $(V+V_0)/V_0$ が20倍程度まで比例的に増加することは確実である。

次に知られる重要な事柄は、(1)式反応の速度が極めて速かなものと考えられる点である。この式の塩素分圧は本来化学平衡に相応するものであるにもかかわらず、液面における速かな空気の流れに適応して塩素を遊離し、通気量に比例する塩素逸散を行なっていることは(1)の速度が十分に大きいことを示している。これに対しては、もちろん、電解ガスによる電解液の攪拌電解液の流動による更新の効果も見逃しがたい。

5. むすび

内容2.21のクロレート電解槽の液面上の空間に各種の速度で空気を送入しつつ電解を行ない、塩素逸散率は、送入空気量が、電解ガスの20倍程度に至るまで、通気量に比例することを知った。このことからまた、クロレート槽の塩素発生反応



は極めて速かなものと考えられる。

参考文献

- 1) 今川 博：電気化学，25，607 (1957)
- 2) 今川 博：電気化学，20，489 (1952)
電気化学，23，226 (1955)

(昭和41年6月15日受理)