

# 臭素酸塩電解製造に関する基礎的研究(1)

愛 甲 博 美

## 1. 緒 言

Föerster's等<sup>(1)</sup>が述べているように、塩素酸ナトリウム電解製造において、微酸性の時にもっとも電流効率が高いことを指摘しているが、一般に電解槽中では場所により pH が異なり、部分的に最適の pH に調節されているにすぎない。

そこで著者等は陰陽両極間距離の長い特殊な電解槽を用い、水素イオンの分布状態や電解槽中の電解生成物の分布状態が電解と共にどのように変化するか、また臭素酸ナトリウム生成は純電気化学反応によるものか、二次的溶液内反応によるものか詳細に検討した。

## 2. 実 験

### 2・1 実験方法

電解槽は図1に示す特殊セルを使用した。横が30cm、高さが10cmのプラスチック製で全体を5つのセクションに区切ってある。各セクションのしきり板は自由に取り除くことが

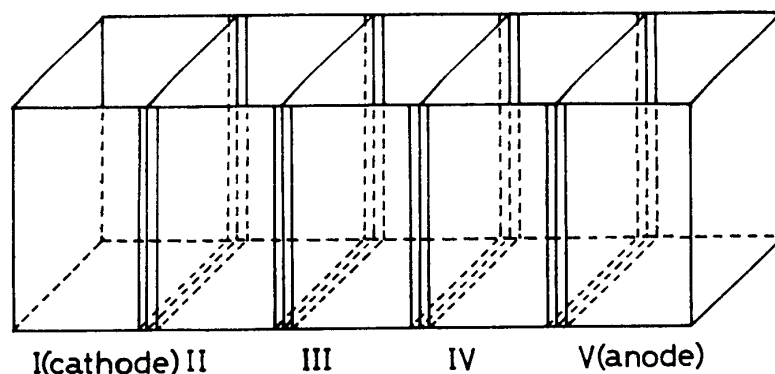


Fig.1. Electrolytic cell.

できるよう工夫してある。電解時にはこのしきり板を取り去る。電解終了時にしきり板をおろし、攪拌したのち、pH、生成物を測定した。電極には両極に白金板を用いてあり、電源はエムエス機器 50TR 定電圧定電流電源装置を使用した。電解液には臭化ナトリウム溶液(還元防止剤として5%一クロム酸カリウム溶液を含む)を用いた。

### 2・2 分析方法

電解終了後、各セクションごとの次亜臭素酸塩、亜臭素酸塩、臭素酸塩に関しては、Andersen<sup>(2)</sup>、Hashimi<sup>(3)</sup>等の方法で分析した。

#### (a) 次亜臭素酸塩 ( $\text{BrO}^-$ )

試料 5 ml に 0.2M 一重炭酸ナトリウム溶液 25ml を加えた後、アルカリ性ならば 10% 一酢

(1) F. Föerster : J. Prakt. Chem., 63, 141 (1901)

(2) T. Andersen, H. E. L. Madsen : Anal. Chem., 37, 49 (1965)

(3) M. Hashimi, A. A. Ayaz : Anal. Chem., 35, 908 (1963)

酸で pH を 7~8 に調整し、フェロシアン化カリウム溶液で電位差滴定した。

(b) 次亜臭素酸塩 + 亜臭素酸塩 ( $\text{BrO}^- + \text{BrO}_2^-$ )

①試料 5 ml に 0.3M 一重炭酸ナトリウム溶液 50 ml を加え、次亜臭素酸塩に対する終点を亜ヒ酸で求め、さらに 1.5N 一水酸化ナトリウム溶液 5 ml と 0.1% 一四酸化オスミウム 4~5 滴を加え滴定を続けた。全滴定量が次亜臭素酸塩と亜臭素酸塩の含量である。

(2)濃度既知の過剰の亜ヒ酸と 0.5 g の固体重炭酸ナトリウムを試料 5 ml に加え、5 分後その溶液に 10% 一酢酸を加え、デンプンを指示薬としてヨウ素溶液で滴定した。

(1)法、(2)法とも同様の結果が得られた。

(c) 次亜臭素酸塩 + 亜臭素酸塩 + 臭素塩酸 ( $\text{BrO}^- + \text{BrO}_2^- + \text{BrO}_3^-$ )

試料 5 ml に固体ヨウ化カリウム 3~4 g を加え、次に 4N 一硫酸 10 ml を加える。遊離したヨウ素をデンプン指示薬を用い、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

$\text{BrO}^-$ 、 $\text{BrO}_2^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$  の量は次のようにして算出した。

$$\text{BrO}^- : \text{titer (a)}$$

$$\text{BrO}_2^- : \text{titer (b)} - \text{titer (a)}$$

$$\text{BrO}_3^- : \text{titer (c)} - \text{titer (b)}$$

### 3. 結果と考察

#### 3・1 電解槽中の水素イオン分布状態

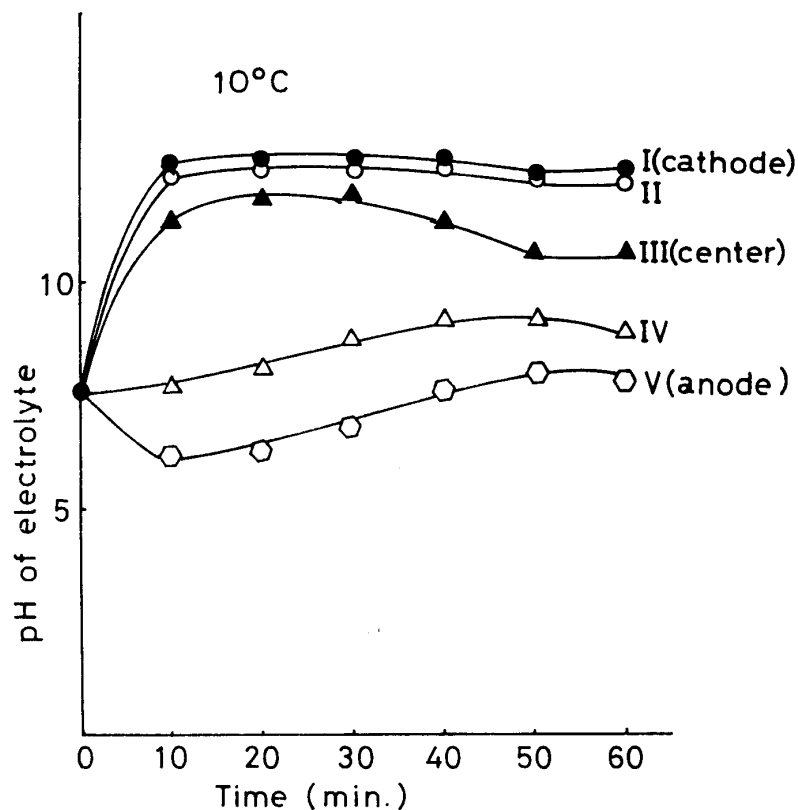
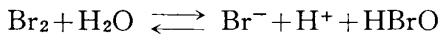
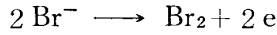


Fig. 2. pH change at five section of cell.

図1の電解槽を用いて、陰陽両極近傍および中央近傍の pH 変化を測定した。その結果を図2に示した。陽極近傍の pHは電解開始と共に次第に弱酸性になるが、その後徐々に上昇する。一方、陰極近傍の pH は逆に急激に上昇し一定値に近づく。一般に下式のように、陽極近傍では先ず Br<sup>-</sup> の放電があり、遊離臭素は陽極近傍の液に溶解し弱酸性を呈するものと思われる。



陰極近傍では OH<sup>-</sup> が生成されるため次第にアルカリ性になるものと思われる。

### 3・2 温度と電流効率との関係

BrO<sup>-</sup> の電流効率は温度の上昇と共に陰極近傍で徐々に増加の傾向にあるが、低い値を示している。陰極近傍で電流効率が悪いのは次式で示されるような還元が起きたためと思われる。

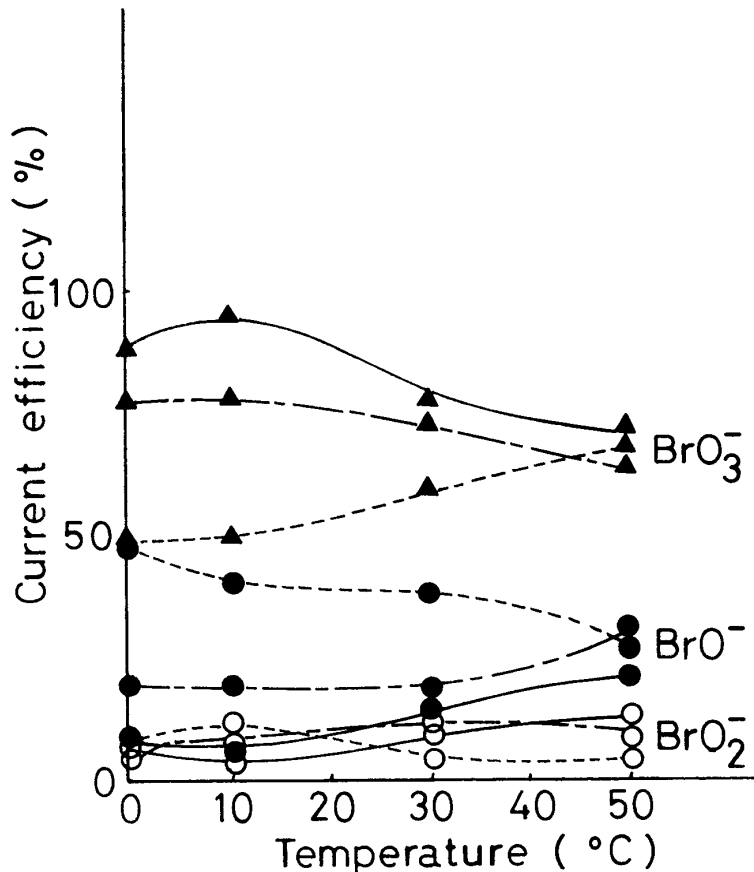


Fig.3. Relation between temperature and current efficiency.

——:Cathode ---:Center.....:Anode

還元防止剤として5%—クロム酸カリウム溶液を添加してあるが、陰極近傍の電解液が強アルカリ性を呈しているため、電極表面の還元防止膜(クロム酸クロム)が溶解し、還

元防止の効力が無くなったものと思われる。一方、陽極近傍では温度が低い程  $\text{BrO}^-$  の電流効率が良く、高い程悪いことを示している。一般に温度上昇と共に電解液内の対流あるいは拡散が活発になる。そのため陽極で生成した  $\text{BrO}^-$  が陰極で還元され、電流効率低下の原因になったと思われる。また、 $\text{BrO}_3^-$  は陰陽両極近傍とも50%以上の電流効率を示した。もし純電気化学反応で  $\text{BrO}_3^-$  が生成されるならば、陰極近傍より陽極近傍でその電流効率が高くなるはずであるが、実際は陰陽両極近傍とも高い電流効率を示した。このことより  $\text{BrO}_3^-$  の生成は純電気化学反応より二次的溶液内反応で生成されるものと思われる。

### 3・3 電流密度と電流効率との関係

電流密度の増加と共に陰極、中央近傍の  $\text{BrO}^-$  の電流効率は増加の傾向にあるが、陽

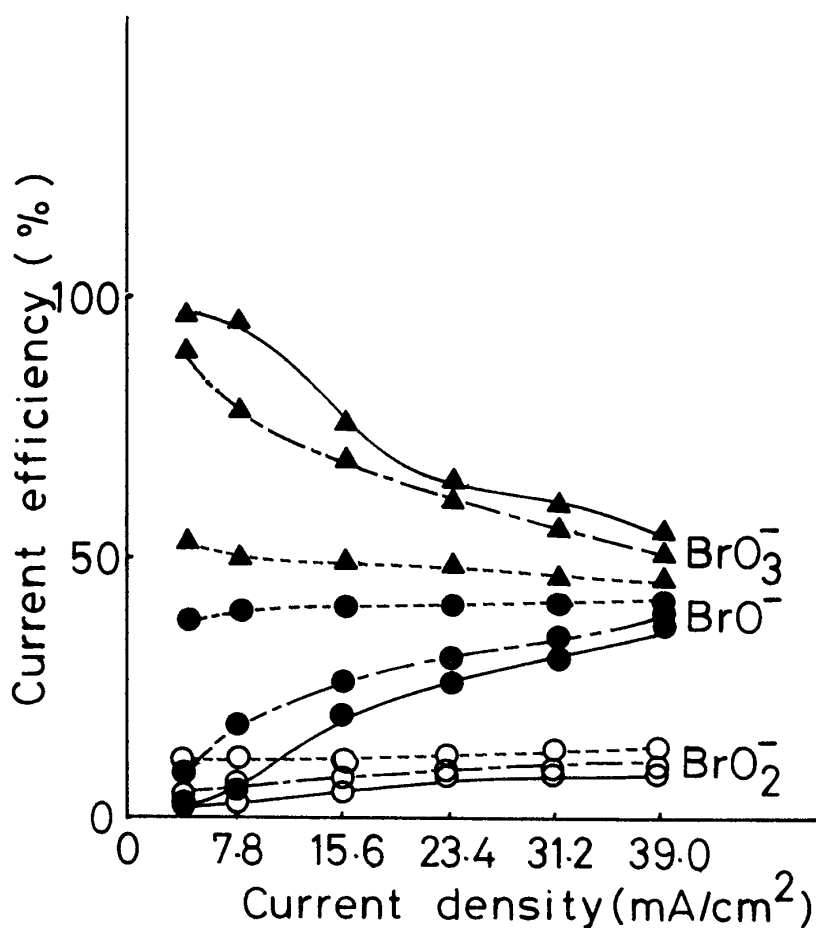


Fig.4. Effect of current density at three section of cell.

—:Cathode ---:Center .....:Anode

極近傍のそれはほぼ40%前後の値である。電流密度が  $62.5 \text{ mA/cm}^2$  以上になると陽極近傍の  $\text{BrO}^-$  の電流効率は減少した。このことは電流密度の増加と共に  $\text{BrO}^-$  が陰極で還元されたことと、陽極近傍で臭素ガス、酸素ガスが発生したため、酸化力が弱まったこと

が原因と思われる。一方、 $\text{BrO}_3^-$  の電流効率は陰極、中央近傍において、電流密度が小さい程増加する傾向にある。陽極近傍においてはほぼ50%前後の値であった。

### 3・4 臭化水素水添加による影響

電解液を弱酸性に保つため、臭化水素水を滴下しつつ電解をおこなった。陽極近傍に臭化水素水を滴下した場合、電解液の pH を調節する効果は少なく、陽極からの臭素の逸散が多くなり、結果として、pH を調節するために用いた臭化水素水の消費量が増大した。また、 $\text{BrO}^-$  の電流効率は陽極近傍より中央近傍の方が増加した。一方、陰極近傍に臭化水素水を滴下した場合、電解液を弱酸性に保つ効果があり、臭化水素水の消費量も減少した。 $\text{BrO}^-$  の電流効率は陽極近傍より陰極近傍の方が増加した。しかし、温度、電流密度がそれぞれ $35^\circ\text{C}$ 、 $54.7\text{ mA/cm}^2$  以上だと臭化水素水滴下の効果は減少した。

### 3・5 電解機構

臭素酸塩の電解生成機構は Föerster の塩化ナトリウム電解に準ずるものと考えられる。一般に、臭化ナトリウム溶液を電解した場合



(1)式の変化が起こる。

まず、(2)式の  $\text{Br}^-$  の放電が起こり、遊離臭素は陽極近傍の液に溶解して(3)式の平衡をつくるものと思われる。



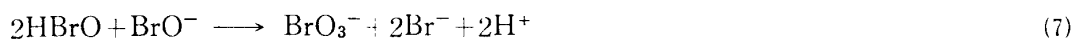
陰極近傍では(4)式で生じた  $\text{OH}^-$  が液の対流あるいは拡散により(3)式の成分と出会い  $\text{OH}^-$  の少ないときには(5)式のように  $\text{HBrO}$  を生成する。



逆に、 $\text{OH}^-$  の多いときには(6)式の変化で  $\text{BrO}^-$  を生成するものと思われる。



このように電解液中には  $\text{BrO}^-$  および  $\text{HBrO}$  が共存するために両者は反応して(7)式のように  $\text{BrO}_3^-$  を生じる。



(7)式の反応は非常に速いためほとんど瞬間的に平衡まで到達するものと思われる。また(8)式のような  $\text{OH}^-$  の放電は普通起こらないが、もし起こった場合は電流効率の低下が起こるものと思われる。



以上のように  $\text{Br}_2$  と  $\text{OH}^-$  が電気化学的に生成され、臭素酸塩は純化学的反應で生じるものと思われる。

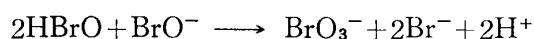
#### 4. 総 括

著者等は特殊な電解槽を用い、セル中の pH,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  の分布に関して研究した。この電解槽中の pH 分布と生成物分布の関係を明確にするため、両極間距離を長くし、所定の電解が終わった後に、電解中の成分分布を分析できる電解槽が適当と考え

図 1 に示した電解槽を試作使用した。

pH と電解中の変化分布は図 2 に示してある。電解質溶液の平均的 pH は電流量の増加と共に上昇する。しかし、陽極近傍の pH は減少し、陰極近傍の pH は逆に増加する。陽極と陰極との中間にある中央近傍の pH は電解と共に増加する。

実験結果より、 $\text{BrO}_3^-$  は次のような化学反応により生成され、電気化学反応で生成されないと考えられる。



最後に、著者等は電解中、溶液の pH を最適に保つため、臭化水素水を電解槽に加えた。陽極近傍に加えられた臭化水素水は電解そのものにより弱酸性となっている部分に更に酸を加えることになり、電解液の pH を調節する効果は少なく、その上陽極からの臭素の逸散も多くなり、結果として臭化水素水の消費量が増大した。逆に、陰極近傍に加えられた臭化水素水は電解液を弱酸性に保つ効果があり、臭化水素水の消費量も減少した。

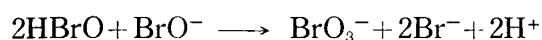
## Fundamental Studies on Electrolytic Production of Bromate

Hiromi Aikoh

The authors studied on distribution of pH,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$ , and  $\text{BrO}_3^-$  in a bromate cell, using specially-designed electrolytic cell. The distance between the anode and the cathode was chosen very great in order to make it easy to measure the distribution of pH and the products. Using this cell, we can separate the electrolysis and can measure pH and analyse the components in each section of the cell quantitatively.

The distributions of pH and their changes during electrolysis are shown in Fig. 2. The overall mean pH of the electrolytic solution rises with increasing amount of current passed. But in each part of the cell, pH near the anode, decreases and on the other hand, pH near the cathode, increases with increasing amount of current passed. At the central part between the anode and the cathode, pH of the solution gradually increases during electrolysis.

From experimental results, it is considered that  $\text{BrO}_3^-$  is formed by the chemical reaction



and it is not formed by the direct electrochemical reaction.

Finally, hydrobromic acid is added into the electrolytic cell during electrolysis in order to maintain the optimum pH of the solution. The hydrobromic acid is added near the anode was not effective to the control of pH in the cell. By this addition the amount of escaping bromine gas is apt to increase and the consumption of hydrobromic acid increases. Consequently the current efficiency of the producing  $\text{BrO}_3^-$  decreases. On the contrary, as near the cathode, pH is high, the efficiency of the addition of hydrobromic acid was rised and the consumption of the hydrobromic acid decreased.