微酸性電解水の有効塩素濃度と pH に及ぼす電解電圧の影響

飯塚泰弘, 各務正樹, 安藤泰二, 菊地基和

株式会社トーワテクノ

Effect of Cell Voltages on Available Chlorine Concentration and pH in Slightly Acidic Electrolyzed Water

Yasuhiro IIZUKA, Masaki KAKAMU, Taiji ANDO and Motokazu KIKUCHI

TOWA TECHNO co., Ltd. 26-19 Nakanohigashi 7-chome, Akiku, Hiroshima city, Hiroshima 739-0323, Japan

Slightly acidic electrolyzed water, prepared by electrolyzing dilute hydrochloric acid, has a strong anti-microbial effect, and is widely used for various washing and disinfecting purposes. To obtain the desired effect, it is important to understand quantitatively how operating parameters affect available chlorine concentrations and pH in slightly acidic electrolyzed water. In this paper, the effect of the cell voltages, which was considered as one of the most important factors that controlled the electrochemical reactions, was examined. The previous model was modified to consider the existence of the leakage current and the voltage balance in the electrolysis cells. The calculated results represented well the tendency of the experimental data, which showed a remarkable increase in the current efficiency with a rise of voltages until 1.7 V. The calculated results also described the tendency of experimental data, which showed a decrease in pH with a drop of voltages. The modified model enabled us to predict the consumption rate of a hydrochloric acid in various conditions. With the model modified in this study, the operation conditions for adjusting pH, in which the addition of slightly acidic electrolyzed water to foods was permitted, were proposed in a very high or low hardness.

Keywords: Slightly acidic electrolyzed water, effect of cell voltages, available chlorine concentrations, pH, calculated

1. 緒 言

微生物汚染を原因とする食中毒事故を防止するため、様々な薬剤による殺菌が行われている。これらの中で、水に塩酸を加えて電気分解することにより生成する微酸性電解水（次亜塩素酸水）は一般細菌、真菌、ウィルスから細菌芽胞に至るまで殺菌効果を有することが報告されている [1-3]。微酸性電解水の殺菌力はその有効塩素濃度や pH の影響を受けることが知られており [4]、洗浄や殺菌で所定の効果を得るためには、有効塩素濃度や pH の調整が重要となる。しかし、これらは製造条件や原料として用いた水の水質によって大きく変化する。したがって、所望の有効塩素濃度と pH を備

えた微酸性電解水を製造するためには、これらに及ぼす操作因子の影響を定量的に把握することが重要となる。前報 [5] では、電解槽内の電気化学反応に加えて、微酸性電解水中の各成分に関する解離平衡を考慮することにより、製造される微酸性電解水の有効塩素濃度と pH を予測可能なモデルを構築した。そして構築したモデルを用い、電解電圧固定のもとで電解電流および希釈水供給流量などの操作因子や原水硬度の影響を検討した。前報 [5] ではモデルを簡略化するため、理論分解電圧および陽極陰極の過電圧に関する項を溶液抵抗によるオーム損の中に入れて一括して取り扱った。しかし本報では、電解電圧の影響を検討するため、電気分解に関与しない短絡電流の存在を仮定するとともに電解槽内の電圧収支を詳細に考慮してモデルを取り扱う。そして、ファラデーの電流効率および生成する微酸性電解水の有効塩素濃度や pH に及ぼす電解電圧の影響を検討する。装置の納入先毎に原水の水質は大き

く異なり、硬度が極端に高いあるいは低い場合がある。このようなケースにおいては、所望の有効塩素濃度と pH を備えた微酸性電解水を得ることが困難となる場合がある。本報では、構築したモデルを用いて種々の条件で製造される微酸性電解水の有効塩素濃度や pH の推算を行い、操作因子の制御あるいは薬剤の添加による pH 調整法を検討する。

2. 実験方法

2.1 微酸性電解水の製造

微酸性電解水の製造には、製造装置として PURESTER Mp-10000 型（株トーワテクノ製）を、原水には貯水槽に汲み上げて常温に保持した井戸水（pH 7.17, M アルカリ度 52.5 ppm）を用いた。Fig. 1 に用いた微酸性電解水製造装置の簡単なフロー図を示す。微酸性電解水は、複極式電極を備えた無隔膜電解槽（厚さ t [cm], 面積 S_0 [cm²] の正方形の電極板が間隔 d [cm] で枚数 N [-] 設置）で希塩酸を電気分解し、電解生成物の全量を一定流量 V [dm³/sec] で供給される原水（約 20℃）に混合することにより製造した。電解槽には所定の流量で希釈水と 21% 塩酸を供給し、所定の電圧を印可した。電解電流は塩酸の供給流量を変化させることにより制御した。実験は室温（約 20℃）の自社工場内で行い、電解電圧 E [V] および電解電流 i [A], 希釈水の供給流量 v_{H_2O} [dm³/sec] を変化させて微酸性電解水（約 20℃）の製造を行った。Table 1 に運転条件を示す。運転開始から 5 分経過後に微酸性電解水を採取し、

有効塩素濃度と pH の測定を行った。

2.2 測定

有効塩素濃度はヨウ素滴定法 [6] により、pH は pH メータ（横河電機株製）を用いて測定した。

3. モデルの修正

Fig. 2 に電解槽の模式図を示す。複極式の電解槽において両端の電極間には大きな電位差が生じている。このため、一部の電流は中間電極を 1 つずつ経て流れずに、ADB のように短絡して流れる電気分解に関与しない電流となることが知られている [7]。したがって、電解槽は Fig. 3 に示すように電解電流 i_1 [A] と短絡電流 i_2 [A] が流れる並列回路とみなすことができる。電解槽を流れる総電流 i [A] は電解電流と短絡電流の和として次式で表される。

$$i = i_1 + i_2 \quad (1)$$

また、電解槽内での電圧収支を考えると、槽電圧 E [V] と電解電流 i_1 および短絡電流 i_2 の間にはそれぞれ次の関係式が成立する [8]。この際、金属導体部の抵抗を無視できるものとした。

$$E = \{R_{sol1} \cdot i_1 + E_d + \eta_A - (-\eta_C)\} \cdot (N-1) \quad (2)$$

$$E = R_{sol2} \cdot i_2 \quad (3)$$

ここで、 R_{sol1} [Ω] は電極間に存在する溶液による抵抗、

Fig. 1 Flow diagram of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator, "PURESTER".

Table 1 Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator in our factory before shipping. M alkalinity of source water was 52.5 ppm and its pH was 7.17.

N	26	d	0.3 cm
S_0	400 cm ²	t	0.1 cm
v_{H_2O}	$0.8 \times 10^{-3}, 5.7 \times 10^{-3}$ dm ³ /sec	V	2.68 dm ³ /sec (constant)
i	6-25 A	E	37.3, 41.5, 47.9, 53.0 V

Fig. 2 Scheme of electrolytic cell.

Fig. 3 Imitated circuit diagram of electrolytic cell.

E_d [V] は塩酸の電気分解反応の理論分解電圧, η_A [V] はアノードの過電圧, η_C [V] はカソードの過電圧, N [-] は電極板の枚数, R_{sol_2} [Ω] は電解槽内の部分的な短絡によって生じた経路の抵抗である. 本モデルではアノードとカソードの電極に挟まれたセル間から塩酸が漏れ出ることにより, 部分的な短絡が生じると仮定した.

高濃度の塩酸水溶液を低電圧で電気分解した場合, アノード側での主生成物は塩素となり副生成物はほとんど生成しないことが知られている [9]. したがって, 電解槽内で塩酸の電気分解以外の副反応が起こっていないと仮定すると, 電流効率 β [-] は以下のように表される.

$$\beta = \frac{i_1}{i} \quad (4)$$

以上より,

$$\beta = \frac{E - (E_d' + \eta_A' + \eta_C')}{\frac{R_{sol_1}' + R_{sol_2}}{R_{sol_2}} E - (E_d' + \eta_A' + \eta_C')} \quad (5)$$

ただし,

$$R_{sol_1}' = R_{sol_1} \cdot (N-1) \quad (6)$$

$$E_d' = E_d \cdot (N-1) \quad (7)$$

$$\eta_A' = \eta_A \cdot (N-1) \quad (8)$$

$$\eta_C' = \eta_C \cdot (N-1) \quad (9)$$

また, アノードとカソードの過電圧はターフェルの経験式を用いて次のように表せる [10].

$$\eta_A - (-\eta_C) = \{b_1 + b_2 \cdot \log(i_1)\} \quad (10)$$

ここで, b_1 および b_2 は過電圧に関する定数である.

また, 電極間の溶液抵抗は次式で与えられる.

$$R_{sol_1} = \frac{1000 \cdot d}{\Delta \cdot Z \cdot C \cdot S} \quad (11)$$

ここで, d [cm] は電極間隔, Δ [$S \cdot cm^2/mol$] は塩酸水溶液の当量導電率, Z [-] は塩酸のイオン価, C [mol/dm^3] は電解槽内における電解液の塩酸濃度, S [cm^2] は有効電極面積である. 当量導電率 Δ は電解液の塩酸濃度 C の関数として次式で与えられる [10].

$$\Delta = \Delta_0 \cdot (1 - 0.37 \cdot \sqrt{C} + 0.38 \cdot C) \quad (12)$$

Δ_0 [$S \cdot cm^2/mol$] は塩酸水溶液の極限当量導電率である.

ここで (10)–(12) 式を (2) 式に代入すると, 以下の電解液の塩酸濃度 C に関する方程式が得られる.

$$E = \left\{ E_d + (b_1 + b_2 \cdot \log(i_1)) + \frac{1000 \cdot d}{\Delta_0 \cdot (1 - 0.37 \cdot \sqrt{C} + 0.38 \cdot C) \cdot Z \cdot C \cdot S} \cdot i_1 \right\} \cdot (N-1) \quad (13)$$

前報と同様に電解槽内での塩酸の電気分解反応および微酸性電解水中での各成分の解離平衡を考慮することにより, 以下の微酸性電解水中の水素イオン濃度 C_{H^+} に関する方程式が得られる [5].

$$2C_{Ca^{2+}} + C_{H^+} = \frac{C_{Ca^{2+}} + C_{CO_2}}{\frac{C_{H^+}}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{C_{H^+}}} + 2 \cdot \frac{K_3}{C_{H^+}} \cdot \frac{C_{Ca^{2+}} + C_{CO_2}}{\frac{C_{H^+}}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{C_{H^+}}} + \frac{K_4}{C_{H^+}} + \frac{2 - \alpha}{\alpha} \cdot \{C_{HClO} + C_{ClO^-}\} + \frac{C_{HClO} + C_{ClO^-}}{1 + \frac{C_{H^+}}{K_1}} \quad (14)$$

ここで, C_i [mol/dm^3] は微酸性電解水中の成分 i の濃度であり, K_j は各反応の平衡定数, α [-] は塩酸の電気分解反応の反応効率である. (14) 式中の反応効率 α は消費された塩酸量と供給された塩酸量の比として次式で与えられる.

$$\alpha = \frac{2 \cdot \beta \cdot i \cdot (N-1) / (F \cdot n)}{6.33 \cdot v_{HCl}} \quad (15)$$

ここで, F [C/mol] はファラデー定数, n [-] は 1 分子の Cl_2 が生成する際の電荷移動数, v_{HCl} [dm^3/sec] は 21% ($6.33 mol/dm^3$) 塩酸の供給流量である.

また, 電解槽に関する塩酸の物質収支式は以下のようにならされる.

$$6.33 \cdot v_{HCl} - C \cdot (v_{H_2O} + v_{HCl}) + 2 \cdot \left(-\beta \frac{i \cdot (N-1)}{F \cdot n} \right) = 0 \quad (16)$$

ここで, v_{H_2O} [dm^3/sec] は希釈水の供給流量である.

4. モデルの適用方法

前報 [5] と同様の手順で (13)–(16) 式を連立して解くことにより, 各条件において製造される微酸性電解水の pH 値を求めることができる. ここで, 電流効率は各電圧において実験的に求めた値を用いたため, 本モデルの未知定数は二酸化炭素濃度 C_{CO_2} , 有効電極面積 S , 過電圧に関する定数 b_1 および b_2 の 4 つとなる. 二酸化炭素濃度 C_{CO_2} は前報と同様の手法により決定する [5]. この際, 原水中の炭酸カルシウム濃度は M アルカリ度に等しいと仮定した. 残りの 3 つの未知定数 (有効電極面積 S , 過電圧に関する定数 b_1 および b_2) は simplex 法 [11] を用いて pH の実験結果と計算結果の誤差が最小になるように決定する.

5. 結果と考察

5.1 モデルの適用

5.1.1 電流効率に及ぼす電圧の影響

ファラデーの法則に従う塩酸の電気分解反応により発生した塩素ガスは全て原水に溶解すると仮定すると, 微酸性電解水中の次亜塩素酸濃度 (有効塩素濃度) は次式で表される.

$$C_{\text{HClO}} + C_{\text{ClO}^-} = \frac{\beta \cdot i \cdot (N-1)}{V \cdot (F \cdot n)} \quad (17)$$

電流効率 β は(5)式より電圧に依存して変化すると考えられるため、電圧ごとに(17)式に最小自乗法を適用することにより決定した。Fig. 4に極間電圧と電流効率の関係を示す。電解槽間の個体差が存在するかどうかを検討するために、実験は同サイズの電解槽を3個用意して行った。プロットで示す実験結果は3つともほぼ重なっていることから電解槽間の個体差はほとんど存在しないと考えられる。また、電流効率は1.7 V程度までは電圧とともに急激に増加し、それ以上では極間電圧2.1 Vまでほぼ一定になっていることがわかる。一方、2.3 Vでは電流効率は若干減少している。これは電圧を増加させていくと陽極側で水の電気分解などの副反応が起こるためではないかと推察している。

電解電流と生成する微酸性電解水の有効塩素濃度の間にはほぼ線型関係が成立しており[5]、電流効率 β は電解電流 i に依存しない電圧 E のみの関数であるとみなすことができる。そこで、(5)式において電圧 E 以外の項を定数とみなして、実験結果に対してフィッティングを行った。その結果を図の実線で示す。計算結果は極間電圧1.7 Vまで電圧の増大に伴い電流効率が急激に増加する実験結果の傾向を良好に表現している。これより、本系では電気分解反応に関与しない短絡電流が存在することが示唆される。電圧が低下す

ると電流は抵抗の少ない経路を流れようとし、短絡電流の割合が増加する。したがって極間電圧1.7 V以下では電圧が低下するに伴い短絡電流の比率が大きくなり、電流効率が急激に小さくなったと考えられる。また、2 V以上では計算結果と異なり、実験結果は電圧の増加に伴い若干減少している。これは、2 V以上では電圧の増加に伴い陽極で水の電気分解などの副反応が生じているためであると考えられる。したがって、消費電力と電流効率の両面から判断すると、本電気分解反応の最適電圧は1.7 V程度であると考えられる。しかし、電圧が1.7 V以下では電流効率が急激に減少していることから、実際の運転では電圧に対して安全係数をかけて、極間1.8~2.0 Vで運転を行うことを標準とした。フィッティングによって得られた過電圧に関する定数は-0.01 Vとなり、理論分解電圧に比較して十分に小さい電圧であった。したがって、この条件下での塩酸の電気分解反応では過電圧の影響はほとんど無視できると考えられる。これは電流効率 β を電流 i に依存しない電圧 E のみの関数であると仮定したと矛盾しない。

また、電極板の経年劣化により表面の触媒層が薄くなっていくと徐々に過電圧が増加していくことが想定される。そこで、電解槽の最低保証寿命である使用時間5000時間における過電圧の増加を0.2 Vと推定し、(5)式において現状よりも過電圧が0.2 V増加したと仮定して、電流効率 β を推算した。その結果を点線で示す。極間電圧が小さい場合、点線で示す過電圧が0.2 V増加したと仮定した場合の推算結果は前述の実線よりも著しく小さくなっているが、その差は電圧が増加するにつれて徐々に小さくなっている。これより、経時的な電極劣化に伴い過電圧が増加した際には電解電圧を増加させることが電気分解反応を効率的に行う上で有効であることが示唆される。

Fig. 4 Relationship between anode-cathode voltage and current efficient. The current efficient was determined by the least-squares method for currents and available chlorine concentrations in each voltage. The correlation coefficients ranged from 0.89 to 1.00 and their average value was 0.98. The M alkalinity of source water was 52.5 ppm and its pH was 7.17. Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator were shown in Table 1. $(R_{\text{sol}_1} + R_{\text{sol}_2})/R_{\text{sol}_2} = 1.20$ and $E_d + \eta_A + \eta_C = 1.35$ V were estimated.

5.1.2 モデルの適用結果

Fig. 5に種々の電圧における実験結果と計算結果を示す。プロットで示す実験結果では、どの条件においても有効塩素濃度が増加するにつれてpHは減少している。また、同一の有効塩素濃度で比較した場合、標準電圧の1.92 V以下では電圧の減少に伴いpHが低下する傾向もみられる。どちらの希釈水供給流量においてもラインで示す計算結果は実験結果と同様に逆S字型の減少挙動を示しており、これらの傾向を良好に表現している。さらに、実験結果にみられた有効塩素濃度の増加に対してpHが急激に減少する領域の存在も説明している。したがって、本モデルを用いることにより、種々の電圧および希釈水供給流量での微酸性電解水の有効塩素濃度とpHの関係を概ね予測できると考えられる。電圧が小さくなると同一の電解電流を保つには溶液抵抗を下げる必要がある。加えて電圧の低下による

Fig. 5 Experimental and fitted results under various anode-cathode voltages and water flow rates for dilution. The M alkalinity of source water was 52.5 ppm ($C_{Ca^{2+}} = 5.25 \times 10^{-4}$ mol/dm³) and its pH was 7.17. Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator were shown in Table 1. The values shown in Fig. 4 as β were used and $C_{CO_2} = 6.82 \times 10^{-4}$ mol/dm³ was used. $S = 66.2$ cm² and $b_1 = 0.072$, $b_2 = 0.011$ were estimated. The relative errors between experimental and fitted results ranged from 0.3% to 36.5% and their average value was 7.5%.

電流効率の低下を補うために電解電流を増加させなければならない。したがって、電圧が小さくなると有効塩素濃度を一定に保つためには電解液の塩酸濃度を増加させなければならない。このため、未分解の塩酸の流出量が増加し電解効率が小さくなり、生成する微酸性電解水の pH が低下するものと考えられる。また、計算結果から電圧を増加させるほど、同一の有効塩素濃度では pH が高くなることが予想される。しかし実験では、標準電圧の 1.92 V と比較して 2.12 V では同一の有効塩素濃度に対して pH が若干低くなっている。陽極における水の電気分解による酸素発生の標準電極電位は 1.229 V である [12]。また、白金系電極の酸素発生過電圧は 0.75 V 程度であることが報告されている [12]。したがって、電解電圧が 2 V 以上では陽極で水の電気分解により酸素が発生し、そのため pH が低下した可能性が考えられる。また、フィッティングにより有効電極面積 S は 66.2 cm²、過電圧に関するパラメータ b_1 は 0.072、 b_2 は 0.011 と推算された。これらのフィッティングにより得られた定数から本系での過電圧を推算す

ると 81~91 mV 程度となった。これは極間電圧の 4~6% 程度であり、本電気分解反応では過電圧の影響は小さいと考えられる。これは電流効率を用いて過電圧を検討した場合と同様の考察である。

5.2 塩酸消費速度の推算

Fig. 6 に種々の条件下における 21% 塩酸の消費速度の実験結果と本モデルを用いて推算した結果を示す。プロットで示す実験結果は有効塩素濃度の増加に伴い増加している。これは有効塩素濃度の増加に伴い反応による塩酸の消費量が増大するためであると考えられる。また、希釈水の供給流量の増加に伴い塩酸の消費速度は大きくなっていることもわかる。これは希釈水供給流量の増加に伴い電解槽内での塩酸の滞在時間が短くなるため、未分解の塩酸の流出量が増大するためであると考えられる。ラインで示す計算結果は実験結果の傾向を表現しており、本モデルを用いることにより、塩酸の消費量がある程度予測することが可能であると考えられる。

5.3 本モデルを利用した製造条件の推定

5.3.1 原水の硬度が高い場合

次に、pH 7.38、M アルカリ度 135 ppm の原水を用いて、有効塩素濃度 20 ppm の微酸性電解水を種々の電解電圧で製造した場合における希釈水供給流量と pH の関係の本モデルにより推算した。二酸化炭素濃度 C_{CO_2} は用いた原水の pH と M アルカリ度から前報と同様に決定し [5]、その他の未知定数に関しては前述の M アルカリ度 52.5 ppm の原水に関する実験結果とのフィッティングによって得られた値を用いた。Fig. 7 に得られ

Fig. 6 Experimental and simulated results of 21% HCl consumption rate. Except $E = 47.9$ V, operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator were shown in Table 1.

Fig. 7 Experimental and simulated results under various anode-cathode voltages in the M alkalinity of 136 ppm ($C_{Ca^{2+}}=13.6 \times 10^{-4}$ mol/dm³). Its pH was 7.38. Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator were shown in Table 1. The values shown in Fig. 4 were used as β . The relative errors between experimental and simulated results ranged from 1.3% to 5.4% and their average value was 2.8%.

た計算結果と実験結果を示す。ラインで示す計算結果は希釈水供給流量の増加および電圧の低下に伴い小さくなっており、プロットで示す実験結果も概ね近い値となっている。計算結果より、M アルカリ度が 135 ppm の場合、pH を食品添加物の認定を受けている 6.5 以下に調整するためには、標準電圧の 1.92 V では希釈水供給流量を 12.2×10^{-3} dm³/sec 以上にする必要があることがわかる。また、ポンプ能力の限界などの理由で希釈水供給流量を 12.2×10^{-3} dm³/sec 以上に増加させることができない場合、標準電圧の 1.92 V では 6.5 以下への pH 調整は困難であり、電圧すなわち電解効率を低下させることにより pH の調整を行う必要があることも予想される。

5.3.2 原水の硬度が低い場合

原水の M アルカリ度が低い地域では有効塩素濃度の高い微酸性電解水を製造すると、pH が低くなり所望の値が得られないことがある。前報 [5] では希釈水供給流量の増減による pH 調整法を検討したが、M アルカリ度が極端に小さい場合ではこのような方法では限界がある。そのような場合では原水中のアルカリ分の主成分である炭酸塩や従来から殺菌剤として使用されている次亜塩素酸ナトリウムを添加することが pH 調整の有効な手段となると考えられる。pH 7.0, M アルカリ度 10 ppm の原水を用いて Table 2 に示す条件で製造した微酸性電解水に炭酸ナトリウムまたは次亜塩素酸ナト

Table 2 Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator in simulation. M alkalinity of source water was 10 ppm and its pH was 7.0.

v_{H_2O}	0.8×10^{-3} dm ³ /sec	V	2.68 dm ³ /sec (constant)
i	0–10 A	E	47.9 V

リウムを添加した場合の pH 値を本モデルにより推算した。なお、モデルによる推算は添加後の有効塩素濃度が 20 ppm になるような条件で行った。Fig. 8 にそれぞれの計算結果を示す。計算結果より、pH を 6.0 に調整するためには炭酸ナトリウムの場合 14.2 ppm, 次亜塩素酸ナトリウムの場合 7.3 ppm 添加することが必要であることがわかった。炭酸ナトリウムを添加した場合は電気分解によって生成した以外の有効塩素は存在しないために、Fig. 8 (b) に示すように添加量によらず一定の電流で電気分解を行うことができる。しかし、次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合は電解により生成した以外の有効塩素が存在するため、添加量に応じて電流値を小さくする必要がある。このため、Fig. 8 (a) に示すように次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合は炭酸ナトリウムの場合よりも必要な添加量が少

Fig. 8 Simulated results of pH and current in the M alkalinity of 10 ppm ($C_{Ca^{2+}}=1.0 \times 10^{-4}$ mol/dm³), when Na₂CO₃ or NaClO of various amount was added. Its pH was 7.00. Operating conditions of the Slightly Acidic Electrolyzed Water Generator were shown in Table 2.

なくなると予想される。

6. 結 論

電気分解に関与しない短絡電流の存在および電解槽内の電圧収支を考慮して前報のモデルを修正し、実験結果に適用した。本モデルの計算結果は、極間電圧が 1.7 V 以下では電圧の増大に伴い電流効率が急激に増加する実験結果の傾向を表現できた。また、同一の有効塩素濃度では電圧が小さいほど pH が減少する様子を表現できた。種々の条件における塩酸消費量を推算することも可能であった。さらに、モデルによる推算結果から原水硬度が高い場合、希釈水の供給流量を増加させるまたは電解電圧を低下させることにより所定の pH (6.5 以下) を得ることができることが推測された。逆に原水硬度が低い場合、炭酸ナトリウムや次亜塩素酸ナトリウムなどのアルカリ成分を添加することにより所定の pH (pH5.0 以上) を得ることができることが推測された。

NOMENCLATURE

b_1 : parameter of over potential, –
 b_2 : parameter of over potential, –
 C : concentration of HCl in electrolytic solution, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 C_{CO_2} : concentration of carbon dioxide dissolved in source water, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 C_i : concentration of component i in slightly acidic electrolyzed water, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 d : interval between electrode plate, cm
 E : cell voltage, V
 E_d : theoretical decomposition voltage, V
 F : Faraday constant, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 i : total current, A
 i_1 : Faradaic current, A
 i_2 : leakage current, A
 $K_{j(1-3)}$: equilibrium constant in each reaction, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 K_4 : ionic product of water, $\text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$
 n : charge transfer number, –
 N : number of electrode plate, –
 R_{sol1} : resistance of electrolytic solution between electrode plate, Ω
 R_{sol2} : another resistance, Ω
 S : available area of electrode plate, cm^2
 S_0 : area of electrode plate, cm^2
 t : thickness of electrode plate, cm
 V : source water flow rate, $\text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$
 v_{HCl} : HCl flow rate, $\text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$

$v_{\text{H}_2\text{O}}$: water flow rate for dilution, $\text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$
 Z : ionic valency of HCl, –
 α : reaction efficiency in reaction (1), –
 β : current efficiency, –
 Δ : equivalent conductance, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 Δ_0 : limiting equivalent conductance of HCl solution, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 η_A : over potential of anode, V
 η_C : over potential of cathode, V

引 用 文 献

- 1) T. Doi; "Slightly Acidified Hypochlorous Acid Solution and Usage of It" (In Japanese). Milk Science, **51**, 165–168 (2002).
- 2) T. Doi; "The essential practical data list for sterilization of microorganism (Genba Hikkei Biseibutsu Sakkin Jitsuyou Detashuu)", Saiensuforumu, 2005, pp.188–203.
- 3) M. Okamoto, Y. Komagata, S. Okuda, Y. Nishimoto, M. Kamoshida, T. Nakamura, K. Komiyama; "Microbicidal Effect of Slightly Acidic Electrolyzed Water" (In Japanese). Bokin Bobai, **34**, 3–10 (2006).
- 4) K. Suzuki, T. Mizota, M. Makino, M. Tomita; "Comparison of Germicidal Activity between Electrically Acidified Water and Acidified Sodium-Hypochlorite Solution" (In Japanese). Jpn. J. Food Microbiol., **13**, 127–131 (1996).
- 5) Y. Iizuka, T. Ando, M. Kikuchi; "Analysis of the Relationship between Available Chlorine Concentrations and pH in Slightly Acidic Electrolyzed Water Based on Dissociation Equilibrium" (In Japanese). Japan J. Food Eng., **8**, 89–96 (2007).
- 6) Nihon Kikaku Kyokai; "JIS K 0102, 36. 2 Iodmetry (Yousotekiteihou)", Tokyo (1993).
- 7) N. Kameyama; "Theory and Application of Electrochemistry, middle volume, Electrolysis of Aqueous Solution (Denkikagaku no Riron oyobi Ouyou Chukan Suiyoueki no Denkibunkai)", Maruzen, 1960, pp.6–8.
- 8) F. Hine; "Operation of Electrochemical Reaction and Engineering of Electrolytic Cells (Denkikagaku Hannou Sousa to Denkaisou Kougaku)", Kagakudoujin, 1979, pp.99–110.
- 9) T. Doi; "The properties of slightly acidic electrolyzed water and its usage in food industries" (Jyakanansei Denkaisui no Tokusei to Shokuhinsangyou deno Riyou). Bokin Bobai, **29**, 379–388 (2001).
- 10) S. Toshima, H. Sasaki; "Electrochemistry (Denkikagaku)", Denkigakkai, 1991, pp1–8, pp.145–146.
- 11) H. Sato, Y. Sato; "Programming for Chemical Subject by Excel VBA (Excel VBA niyoru Kagaku Puroguramingu)",

Baifuukan, 2002, pp.73-77.

- 12) T. Watanabe, S. Kanemura, H. Masuda, M. Watanabe; "Basic Chemistry Lecture, Electrochemistry (Kiso Kigaku Kosu Denkikagaku)", Maruzen, 2002, pp.65-67.

要 旨

希塩酸を電気分解することにより生成する微酸性電解水は種々の微生物に対して殺菌効果を有しており、洗浄や殺菌などの幅広い用途に利用されている。所定の有効塩素濃度や pH への調整を行うには、これらに及ぼす操作因子の影響を定量的に評価することが重要で

ある。本報文では、電気分解反応を支配する重要な因子の1つと考えられる電解電圧の影響を検討するため、電気分解に関与しない短絡電流の存在および電解槽内の電圧収支を考慮して前報のモデルを修正し、実験結果に適用した。本モデルの計算結果は、極間電圧が 1.7 V 以下では電圧の増大に伴い電流効率が急激に増加する実験結果の傾向を表現できた。また、電圧の減少に伴い pH が低下する様子も概ね表現できた。種々の条件における塩酸消費量を推算することも可能であった。そして、本モデルを利用して原水硬度が高いあるいは低い場合において食品添加物として認可された範囲内に pH を調整する手段を提案した。