このように、複合基体はなま海水の電解に相応わしい陰極であるが、なま海水だけにとどまらず、 Mg^{2+} および Ca^{2+} 濃度の高い不純カン水の電解にも適用されることは表3に示すとおりであるから、これを通常の水銀法タテ型食塩電解槽に应用する可能性

が考えられる。

(昭和40年4月13日、電気化学協会第32回大会講演)
終りに、本研究の発表を許可された会社当局に感謝する。

海水電解における水銀陰極の放電内訳と解コウにおけるマグネシウムの挙動^{*1,*2}

(昭和43年4月26日受理)

井上 誠^{*3}・林 邦一^{*4}・田村 稔^{*4}・小野 武蔵^{*4}

この研究の目的は、海水電解の際の水銀陰極の放電内訳を知ること、電解槽と解コウ槽の間を循環する水銀中にマグネシウムが蓄積されることの有無を検討するにある。特殊の表面構造を有するタテ型の線条陰極に水銀を流し、生成するアマルガムの化学組成と発生水素量とから陰極の放電内訳を求めた。その結果有効電流の約0.9%が K^+ に、約0.04%が Mg^{2+} に、残りが Na^+ にそれぞれ使用されることがわかった。そこでNa-Mg-Hgから成る三元アマルガムを調製してNaとMgの相対解コウ速度を測定したが、Mgの相対解コウ速度は常にNaのそれより大きいことを知った。この事実から、マグネシウムは水銀循環系に蓄積することはないと結論した。

1 緒 言

アニオン交換膜で仕切られた2室電解槽の陰極室に希薄食塩溶液(例えば海水)をオーバーフローさせ、陽極室に濃厚な塩化物塩溶液を満たして電解するさいに、陽極液の溶質の減少を補充するとともに陽極液中に蓄積する水を除去してやれば、海水のような希薄な塩化物塩溶液が電流損失をおこすことなく連続して電解できる¹⁾。この方法の出現によって海水直接電解の陽極側の基本的問題が解決された。

海水には周知のように相当量の Mg^{2+} が含まれている。水銀陰極を用いるアルカリ塩溶液の電解においては Mg^{2+} の共雑が極度にきらわれるのであるが、特殊な表面構造を有するタテ型線条陰極に水銀を流しつつ電解すると、海水程度の Mg^{2+} の共雑が許される²⁾。これらの二つの方法を組み合わせると海水直接電解が可能になるが、海水中に Mg^{2+} が多く存することからしてそれが電析する可能性が考えられる。もしマグネシウムが電析するならば解コウの際にそれがとり残されて、循環する水銀中に次第に蓄積されるのではないかという疑問がわく。本研究はこの点に焦点を合わせて、電解と解コウにおけるマグネシウムの挙動をしらべた。

2 陰極における放電内訳

2-1 実験法

2-1-1 装置および方法 実験には図1の装置を用いた。使用陰極は直径1.5mmの鉄線に直径0.35mmのニッケル線を単層

に密まきしたもので、その有効長は87cmであった。この陰極の頂点から適度の流速で水銀を流下させた。陰極室へは海水中のNaClの20%が電解消耗するに必要な流速で海水を供給し、オーバーフローさせた。この研究の重点が陰極のほうにあるから、陽極液は水の電解が多くおこることを覚悟のうえで海水を用いた。それゆえ陽極で生成する多量の H^+ が隔膜を透して陰極室へ浸入することを防ぐ目的で、陽極室には多量の海水をオーバーフローさせた。

一定条件で電解を行なって定常状態になった後の一定時間を試験にあて、その間に陰極表面から発生する水素と槽底から発生する水素とを、それぞれ計量した。それと同時に槽底から排出されるアマルガム試料をとり、酸分解を行なった後の溶液からNa, Mg, Ca, K等を定量した。Mgの定量はキシリジル・ブルー試薬を用いる比色法³⁾、Caの定量はEDTAキレート滴定でMg+

図1 実験装置

1: 線条陰極, 2: 黒鉛陽極, 3: テトロン布, 4: H_2 捕集器, 5: H_2 捕集器, 6: Hg 供給機構, 7: Hg シール

*1 この報文を「海水およびカン水の直接電解の研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報), 井上誠一, 林 邦一, 小野武蔵, 工化, 71, 1984 (1968).

*3 Seiichi INOUE 神鋼ファウドラ株式会社: 神戸市葺合区脇浜町。

*4 Kuniichi HAYASHI, Minoru TAMURA, Takezo ONO 帝人(株)生産技術研究所: 岩国市日ノ出町。

1) 井上誠一, 林 邦一, 小野武蔵, 工化, 71, 1980 (1968).

2) 井上誠一, 林 邦一, 小野武蔵, 工化, 71, 1984 (1968).

3) 緒方英世, 広井 功, 分析化学, 8, 21 (1959).

Ca 含量を求め、比色法から求められた Mg 量を差し引いて Ca 量とした。K はテトラフェニルホウ化ナトリウムを用いる重量法、Na はアマルガムの最初の酸分解のさいの酸規定液の消費量から K, Mg, Ca 等の酸対応量を差し引いて求めた。水銀は試薬 1 級品、使用海水は岩国市通津沖で採取したものである。

2.1.2 陰極放電内訳の計算 図 1 の電解系においては陰極液中に塩素が溶存しないから、陰極反応は Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} および H^+ の放電である。今これらイオンの放電率をそれぞれ η_{Na^+} , η_{K^+} , $\eta_{\text{Mg}^{2+}}$, $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ および η_{H^+} とすると $\eta_{\text{Na}^+} + \eta_{\text{K}^+} + \eta_{\text{Mg}^{2+}} + \eta_{\text{Ca}^{2+}} + \eta_{\text{H}^+} = 100 (\%)$ アマルガム組成と η_{Na^+} , η_{K^+} , $\eta_{\text{Mg}^{2+}}$ および $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ の関係は次のとおりである。

$$\eta_{\text{Na}^+} = (100 - \eta_{\text{H}^+}) \cdot \text{アマルガム中の Na の当量分率} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{K}^+} = (\quad) \cdot \quad \text{K} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{Mg}^{2+}} = (\quad) \cdot \quad \text{Mg} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{Ca}^{2+}} = (\quad) \cdot \quad \text{Ca} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{H}^+} = \eta_{\text{H}^+}$$

$$\text{計 } 100$$

線条陰極の下端から滴りおちるアマルガムは電解槽から取出されるまでの間に一部解コウする現象が見られるが、全電気量に対するアマルガム成分の総分解コウ損失率を α とする。 α の小さい範囲においてはアマルガム成分の比率が近似的に一定であると仮定*5すると、式 (1)~(4) が次のように書きかえられる。

式 (1) は

$$\eta_{\text{Na}^+} = (100 - \eta_{\text{H}^+} - \alpha) \cdot \text{アマルガム中の Na の当量分率} \quad (1)'$$

式 (2) は

$$\eta_{\text{K}^+} = (\quad) \cdot \quad \text{K} \quad (2)'$$

式 (3) は

$$\eta_{\text{Mg}^{2+}} = (\quad) \cdot \quad \text{Mg} \quad (3)'$$

式 (4) は

$$\eta_{\text{Ca}^{2+}} = (\quad) \cdot \quad \text{Ca} \quad (4)'$$

$$\text{解コウ損失} = \alpha$$

$$\text{計 } 100 - \eta_{\text{H}^+}$$

なお

$$\eta_{\text{H}^+} = 26.8 V_0 / 11200 It \times 100 (\%)$$

$$\alpha = 26.8 V_d / 11200 It \times 100 (\%)$$

であって、 V_0 は陰極から発生する水素量 (cm^3), V_d は槽底から発生する水素量 (cm^3), I は電流 (A), t は時間 (hr) である。

2.2 実験結果と考察

電流と水銀流量を変えて実験し、その結果から式 (1)'~(4)'

*5 仮定の当否：後述の 20°C における Na-Mg-Hg 三元アマルガム解コウ結果から、Mg の Na に対する相対解コウ速度を平均 3 倍とみよう。表 1 から、当初のアマルガム濃度を $\text{Na}=0.1 \text{ wt}\%$, $\text{Mg}=0.00004 \text{ wt}\%$ (Mg/Na 重量比 0.04%) とし、 $\alpha=1\%$ のときのアマルガム濃度を計算すると $\text{Na}=0.099 \text{ wt}\%$, $\text{Mg}=0.0000388 \text{ wt}\%$ (Mg/Na 重量比 0.0391%) となる。解コウ前後の Mg/Na 重量比の変化率は 2.3% にすぎぬから、Na および Mg に関してはこの仮定は妥当である。

表 1 陰極放電の内訳

電 流 (A)	電流密度 (A/dm) ²	水 銀 量 (cm ³ /min)	アマルガム濃度 wt(%)	電 流 内 訳						
				Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	H (%)	α (%)	計 (%)
3.0	5.0	2.3	0.11	96.69	0.89	0.04	0.00	1.68	0.70	100.00
3.0	5.0	2.3	0.11	96.69	0.92	0.03	0.00	1.74	0.62	100.00
3.0	5.0	2.9	0.11	97.82	0.92	0.04	0.00	0.57	0.65	100.00
3.0	5.0	2.9	0.11	98.05	0.82	0.04	0.00	0.49	0.60	100.00
4.0	6.7	2.9	0.14	93.71	0.92	0.05	0.00	4.25	1.07	100.00
4.0	6.7	2.9	0.14	94.65	0.96	0.04	0.00	3.07	1.28	100.00

表 2 陰極におけるカチオン放電比と海水組成との対応

陰極における放電内訳				海 水 組 成				
Na (%)	K (%)	Mg (%)	計 (%)	Na (当量%)	Mg (当量%)	Ca (当量%)	K (当量%)	計 (当量%)
99.05	0.91	0.04	100.00	77.0(98.1)	18.0(—)	3.5(—)	1.5(1.9)	100.0
99.03	0.94	0.03	100.00	"	"	"	"	"
99.03	0.93	0.04	100.00	"	"	"	"	"
99.13	0.83	0.04	100.00	"	"	"	"	"
99.98	0.97	0.05	100.00	"	"	"	"	"
98.96	1.00	0.04	100.00	"	"	"	"	"
平均 99.03	0.93	0.04	100.00	77.0(98.1)	18.0(—)	3.5(—)	1.5(1.9)	100.0

によって陰極放電の内訳を計算した。実験温度は 20°C 、陰極液の pH は 6~7 であったが、それを表 1 に示す。次に表 1 の陰極放電項目から H と α を除き、Na, K および Mg だけの百分率に計算しかえた。それが表 2 の左半分であるが、電解条件が変わっても放電内訳はほとんど変化がない。表 2 の右半分は海水中の対応イオンの当量百分率であり、() 内の数字は Na^+ と K^+ だけしか存在せぬものとして計算したものである。表 2 の左半分と右半分との対比から、放電のさいには選択のおこることがうかがわれる。

水銀が線条陰極を流下するときには、その表面構造の複雑なことから推して、水銀がよくかきまぜられると考えられる。それゆえ水銀表面に Mg が電析しても微量ならば直ちに水銀中に溶解分散するであろうが、Mg の水銀中への溶解度および溶解速度は非常に小さいから、Mg の電析量が多くなると一部が水銀表面に残ることが推測される。もしも表面に電析 Mg の浮上した Na アマルガムが電解槽の底にたまると、浮上 Mg がその解コウを促進するであろうし、また、線条陰極を流下する水銀表面の局所に電析 Mg が浮上していると、電解のさいにその部分から水素が発生するであろう。それが原因かどうかかわからないが、陰極表面からときどきガス・スポットが認められた。

表 1 の放電内訳においては H と α との相関性が見られるから、両者の間に共通の原因がありそうに思われる。さきに述べた未溶解 Mg がその原因の一部となる公算が考えられる。

3 Na-Mg-Hg 系の解コウ

3.1 実験装置および実験法

表 1 から、アマルガム中には微量ながら Mg の混入することが明らかになったので、Mg を微量に含有する Na アマルガムの解コウにさいして Mg が残留することがないかどうかをしらべた。Na-Mg-Hg 三元アマルガムはあらかじめ Na アマルガムを調製してこれを窒素気流中で沸騰させ、そのなかへ Mg の細片を投入、溶解させてつくった。この三元アマルガムの一定量をガラス容器にいれ、そのうえに水またはカセイソーダ溶液を充たして一定速度でアマルガムをかきまぜながら解コウさせ、同一時刻におけるアマルガムの Na 濃度と Mg 濃度の推移をしらべた。かきまぜはガラス棒と黒鉛の 2 種類の材質を用いたが、黒鉛によるかきま

ぜは同時に解コウ材としての機能をもつ。Na および Mg の分析法は 2・1・1 に述べたものに同じ。使用水銀も同じである。

3.2 実験結果と考察

Na-Mg-Hg 三元アマルガムの解コウにおける Na と Mg の解コウ率の推移を表 3 (解コウ材なし) および表 4 (黒鉛解コウ材使用) に示す。ここにいる解コウ率とは (当初の対象成分量 - 対象成分残量) / 当初の対象成分量 $\times 100\%$ のことである。

表 3 解コウ材なしの Na-Mg-Hg 系解コウ

アマルガム組成：Na 0.098 wt%, Mg 0.0081 wt%, 解コウ液：25 wt% NaOH, かきまぜ：ガラス棒, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
2	28.2	52.5
4	30.1	66.5
6	28.7	81.8
8	29.4	93.0
10	30.6	95.5

アマルガム組成：Na 0.0915 wt%, Mg 0.0089 wt%, 解コウ液：水, かきまぜ：ガラス棒, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
1	7.4	22.8
3	10.0	41.7
5	20.4	67.4
7	25.6	69.3
10	25.6	75.7
15	28.2	85.0
20	29.5	92.1

アマルガム組成：Na 0.083 wt%, Mg 0.0011 wt%, 解コウ液：50 wt% NaOH, かきまぜ：ガラス棒, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
1	6.3	41.8
5	6.3	75.3
10	8.9	90.6
15	—	94.4

アマルガム組成：Na 0.0087 wt%, Mg 0.00044 wt%, 解コウ液：水, かきまぜ：ガラス棒, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
1	35.0	27.4
5	53.6	71.6
10	76.5	95.0
20	80.7	99.8

アマルガム組成：Na 0.107 wt%, Mg 0.0095 wt%, 解コウ液：25 wt% NaOH, かきまぜ：ガラス棒, 温度：70℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
2	3.3	99.4
4	9.5	99.7
6	12.8	99.5
8	16.5	99.5

表 3~4 を通覧していえることは、解コウ材がなくても解コウがおこることと、いずれの場合でも Na より Mg のほうが同一時間の相対解コウ速度が大きいということである。

解コウ材を用いない場合にはアマルガム表面にガス・スポットが認められたが、ガス・スポットが生ずるということはアマルガム表面に電導性物質が浮上し、それが解コウ材の役割を果たしているものと思われる。電導性浮上物の本質は不明であるが、水銀

表 4 解コウ材を用いた Na-Mg-Hg 系解コウ

アマルガム組成：Na 0.083 wt%, Mg 0.00097 wt%, 解コウ液：50 wt% NaOH, かきまぜ：黒鉛, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
1	13.9	42.7
5	26.9	70.2
10	—	84.7
15	—	93.4

アマルガム組成：Na 0.084 wt%, Mg 0.00081 wt%, 解コウ液：水, かきまぜ：黒鉛, 温度：20℃

時 間 (min)	Na 解コウ率 (%)	Mg 解コウ率 (%)
1	9.1	23.4
5	16.7	49.0
10	48.7	81.7
15	62.4	88.4

中に溶解、分散しえなかった一部の Mg がその原因をなしているのかも知れない。2・2 に述べた α の原因に相通ずるものが考えられる。

解コウにおける解コウ材の役割は局部電池を形成させることにあるが、Na-Mg-Hg 三元アマルガム系の解コウは、解コウ材という共通の陰極を有し、共通の電解液を有する Na アマルガム電池と Mg アマルガム電池の並列接続系と見なされ、図 2 の等価回路が描かれる。 I_{Na} および I_{Mg} はそれぞれ Na アマルガム電池と Mg アマルガム電池が解コウすることによって生ずる電流で、両電池の実電圧 (電池起電力と電極過電圧との差) がその駆動力となる。実電圧を規制する要因は温度、アマルガム濃度、解コウ液濃度および材の材質である。表 3~4 にはそれらの要因が全部含まれているから、Na よりも Mg の相対解コウ速度が大きいという傾向は普遍性があるといえよう。

図 2 三元アマルガム解コウ系の等価回路

以上のことから Na-Mg-Hg 三元アマルガムの解コウにおいては Mg が水銀中に残留するおそれのないことがうかがわれるが、実際の海水電解における生成アマルガムは、表 1 からわかるように Na-K-Mg-Hg 四元アマルガムである。Na と K の相対解コウ速度はどちらが大きいかわからないが、どちらがどうあろうとも、Na と K がともに解コウしおわる頃には Mg はすでに解コウしおわっているであろうと考えられる。それゆえ、海水電解生成アマルガムを循環しても Mg の蓄積はおこらないと結論される。

(昭和 40 年 4 月 13 日, 電気化学協会第 32 回大会講演)
終りに本研究の発表を許可せられた会社当局に感謝する。