

## 二酸化鉛 陽極에 의한 鹽素酸나트륨 電解製造에 있어서 電解條件 및 電流效率에 관한 研究

仁荷工科大学 化學工學科

南 宗 祐

(1969. 2. 27 接受)

## A Study on the Current Efficiencies in the Electrolytic Preparation of Sodium Chlorate by Lead Dioxide Anode.

by

Chong Woo Nam

Department of Chemical Engineering, Inha Institute of Technology

(Received February 27, 1969)

### ABSTRACT

On the electrolytic preparation of sodium chlorate, lead dioxide anode, instead of graphite was tested to find out the characteristics for current efficiency and life in various conditions. The results obtained are summarized as follows;

1. The current efficiency is slightly increased with the anode current density, until 25A/dm<sup>2</sup>
2. The higher the current concentrations, the lower current efficiencies are observed, particularly in case of both not-adding the potassium dichromate and large current concentration of more than 50A/l
3. The current efficiency may be improved linearly as the both temperature is raised.

### 1. 緒 言

鹽化나트륨으로부터 鹽素酸나트륨까지의 電解製造에 있어서 現在 實用的으로 使用되고 있는 陽極은 主로 人造黑鉛으로서 電極의 消耗라고 하는 커다란 欠點이 있다. 그리하여 黑鉛 陽極 代身에 板狀二酸化鉛 陽極으로 代置키 위하여 黑鉛陽極의 경우와 比較하면서 基礎的인 電解條件에 關하여 檢討하고 또한 電流效率에 미치는 電解條件에 關하여 實驗을 行하였다.

鹽化나트륨으로부터 酸素酸나트륨까지의 電解生成 反應에는 6 파라데이 및 9 파라데이 反應의 두 種類의 反應이 同時에 일어날 수 있음을 豫想할 수 있다<sup>1)</sup>.

그리하여 이 點을 參照하여 電解時 電流效率에 미치는 電流密度, 電流濃度, 還元防止劑의 添加 및 電解溫度의 影響에 關하여 檢討하고 pH의 影響에 關해서는 前報에<sup>2)</sup> 報告하였으므로 여기서는 省略키로 하겠다.

### 2. 實驗方法

#### 2.1 裝 置

電解用 電源은 定電位電解裝置, VE-3型(日本柳本製作所製)을 使用했다. 電解槽는 Fig. 1에 圖示한 바와 같은 內容 100cc 程度의 角型의 것을 使用했고 電解時의 電解液의 pH를 一定하게 維持시키기 위하여 圖示한 바와 같은 要領에 依해서 鹽酸을 滴加하게끔 되었다. 이 경우 豫備實驗을 通하여 電解時의 電解液의 pH가 微酸性 내지 中性을 維持하도록<sup>3)</sup> 鹽酸의 滴加速度를 調節했으며, 滴加速度는 鹽酸瓶의 液面과 毛細管의 先端과의 높이에 依해서 調節했다. 陰極은 모든 경우에 18—8 스텐레스 스틸을 使用했으며 電解液의 上部 空間에서 鹽素가스와 水分에 依해 鐵의 녹이 生길과 同時에 電解液中에 鐵分이 含有하게 되므로 이를 防止키 위하여 電極 自體가 空間에 露出되지 않도록 에폭시 接

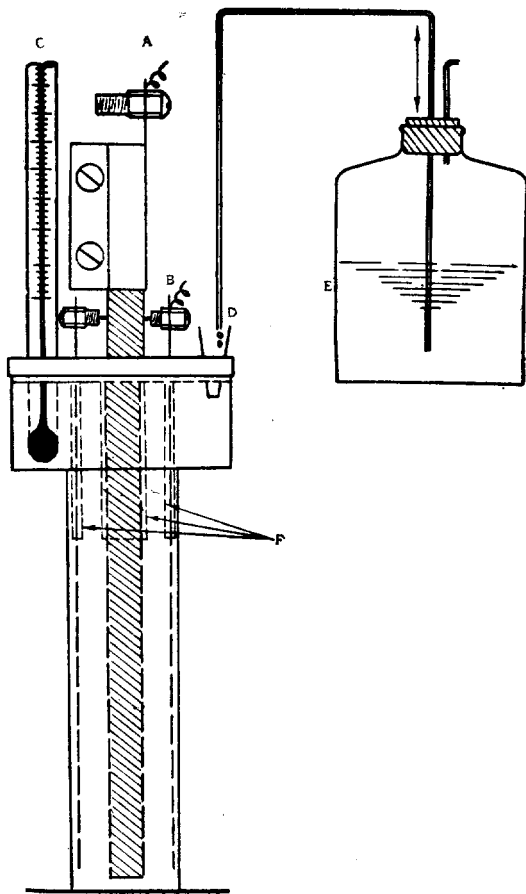


Fig 1. Electrolytic cell

- A: Anode B: Cathode (18-8 Stainless Steel)
- C: Thermometer D: Capillary tube
- E: HCl storage
- F: Covering with vinyl chloride plate

着劑에 依해서 鹽化비닐板으로 被覆시켰다. 또한 二酸化鉛陽極도 電解液 上部에서 甚한 腐蝕現象이 생기므로 陰極의 경우와 같이 空間에 露出되지 않도록 被覆시켰다.

本實驗의 모든 경우가 定電流電解인고로 補助電極을 使用치 않았다. 但 電流電位曲線 測定時에 限해 甘汞電極을 挿入할 수 있게끔 電解槽 뚜껑에 구멍이 있으나 電解時에는 珪素고무로 막아 놓았다. 使用한 二酸化鉛 陽極은 10規定度의 硝酸으로 씻은 다음 20時間 空電解를 行한 후에 本實驗에 使用했다. 電氣量測定에는 銅電量計 및 必要에 따라 水銀電量計를 使用했다.

2.2 電解液의 分析

電解中 或은 電解終了後의 電解液의 適當量을 正確히 採取하고 다음과 같은 方法에 依해서 次亞鹽素酸鹽 및 鹽素酸鹽을 定量했다.

次亞鹽素酸鹽: 試料에 亞砷酸나트륨 標準溶液의 一定量을 加하여 次亞鹽素酸鹽을 還元시키고, 過剩의 亞砷酸나트륨을 沃素標準溶液으로 逆滴定한다.

鹽素酸鹽: 試料에 鹽酸을 加하고 加熱하여 鹽素酸鹽을 分解시킨다. 이때 發生하는 鹽素는 微酸性의 15% 沃度카리溶液에 吸收시켜 遊離하는 沃素를 標準지오 硫酸나트륨 溶液으로 滴定한다. 이 경우의 定量値는 次亞鹽素酸鹽을 包含하는 값으로서 이 點을 補正한다.

2.3 試藥

試藥은 모두 市販特級品을 使用했다. 電解液은 室溫에서 飽和시킨 鹽化나트륨 水溶液을 使用했다.

3. 結果 및 考察

3.1 電流效率에 미치는 電流密度의 影響

二酸化鉛 및 黑鉛陽極을 使用한 鹽素酸鹽 生成의 電流效率에 미치는 陽極電流密度의 影響을 檢討키 爲하여 電流密度를 除外한 他電解條件을 모든 경우에 一定하게 固定시키고 電解를 施行 하였다. 卽 電流濃度를 50A/l, 電解溫度를 50°C, 重크롬酸카리를 2g/l의 比率로 添加하고 電流密度만을 變更시키면서 鹽化나트륨의 變效率이 約 30% 程度 될 때까지 電解를 行한 結果를 Fig. 2에 나타냈다.

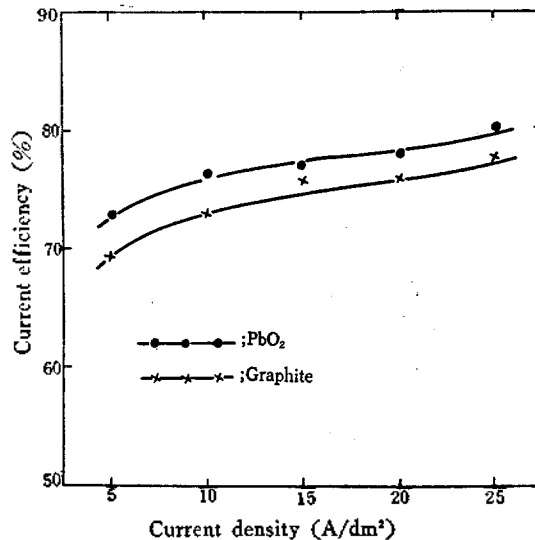


Fig 2 Influence of current density on the current efficiency

圖示된 電流效率値는 모든 경우에 6 파라데이 反應으로 看做하여 算定한 값으로서, 全般的으로 電流效率値가 80% 以下로 낮은데, 이는 筆者의 前報에서도 記述한 바와 如히<sup>2)</sup> 鹽素酸鹽 生成反應에 있어서 6 파라데이 反應 外에 副反應으로서 9 파라데이 反應 및 極少이나마 鹽素發生 및 물의 放電反應으로 因한 降下 때문이라고 生覺된다.

本實驗 範圍에서는 陽極 電流密度가 커짐에 따라 若干의 電流效率의 增加現象이 나타나는 데 가령 二酸化鉛陽極의 경우를 例를 들면 Fig. 3에 圖示된 飽和食鹽水 溶液 및 同溶液에 次亞鹽素酸나트륨을 添加하였을 경

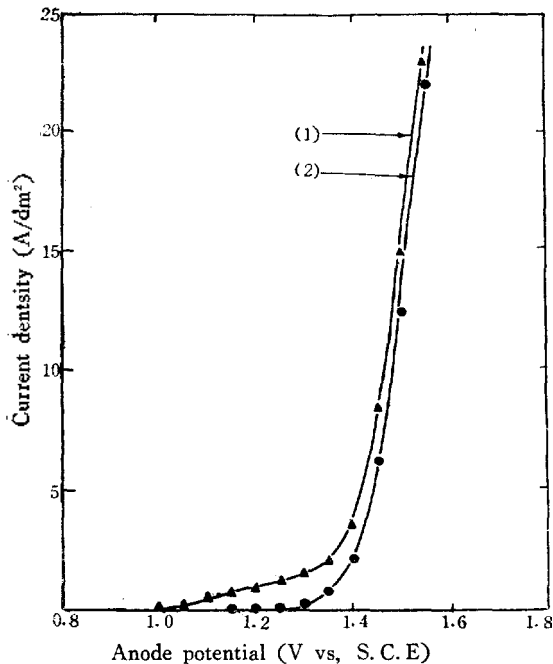


Fig. 3 Current density VS. Potential Curves at lead dioxide anode  
Curve (1) Sat NaCl  
Curve (2); Sat NaCl 80cc + 1.54M NaClO 5cc

우의 二酸化鉛 陽極에 의한 電流電位曲線의 測定結果를 參考하면서 考察하면 다음과 같다. Fig 3 중의 曲線(2)는 6 파라데이 및 9 파라데이 反應에 의한 鹽素酸나트륨 生成速度에 對應하는 電流値를 나타내는 曲線이고, 曲線 (1)과 (2)의 電流値의 差는 次亞鹽素酸나트륨의 添加에 의한 9 파라데이 反應의 增加분에 對應하는 電流値라고 生覺된다. 한편 曲線 (2)에 該當하는 電流도 全部가 6 파라데이 反應에 의한 電流뿐만이 아니고 그 중에는 반드시 9 파라데이 反應분에 該當하는 電流도 包含하고 있는 것을 生覺할 수가 있는데, 筆者에 依해서 發表된 前報의 結果에 依하면 曲線 (2)에 該當하는 電流中에는 中性에서는 6 파라데이 反應분이 約 40%

程度임을 알 수가 있으므로 干先 여기서도 曲線 (2)에 該當하는 電流중에 6 파라데이 反應에 依한 電流분이 40%(나머지 60%는 9 파라데이 反應)라고 假定하여 Fig. 3의 두 曲線으로부터 計算한 電流效率値와 實驗値를 同時에 Table 1에 나타냈다.

TABLE 1 CURRENT EFFICIENCIES, CALCULATED AND EXPERIMENTAL

current density (A/dm <sup>2</sup> )	curve (1)	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	curve (2)	3.0	7.5	13.3	18.7	23.5
difference between curve (1) and (2)		2.0	2.5	1.7	1.3	1.5
	current efficiency (%)	experimental	73	76	77	79
	calculated	74	77	79	79	79

이들 값을 比較해 보건데 相當히 類似하게 一致하는 것으로 보아, 낮은 電流密度에서 若干의 電流效率의 降下現象이 일어나는 것은 次亞鹽素酸나트륨의 放電에 依한 9 파라데이 反應분이 若干 커지기 때문이라고 生覺된다. 따라서 電流效率를 上昇시키기 위해서는 電流密度가 큰 것이 좋겠지마는 前報에서<sup>3)</sup> 發表한 바와 如히 單價鹽化나트륨의 變化率이 70% 以上을 넘으면 電流密度가 큰 範圍에서는 過鹽素酸나트륨이 生成되나, 實際의 工業的인 電解에서는 電流效率의 降下를 考慮하여 變化率의 50% 程度에서 電解를 中斷하므로 電流密度가 커도 無妨하리라고 生覺한다.

### 3.2 電流效率에 미치는 電流濃度의 影響

鹽素酸鹽 生成反應에 있어서, 陽極에서의 放電反應과 이에 隨伴하는 化學反應이 同時에 일어남을 豫想할 수가 있다. 그리하여 陽極 電流密度를 10A/dm<sup>2</sup>, 電解溫度를 50°C로 一定하게 維持시키고 電流濃度만을 變更시키면서 重クロム酸鹽의 添加 및 無添加時의 電解結果를 Table 2에 記述했다.

어느 경우든 電流濃度가 增加함에 따라 電流效率이 低下하는 傾向이 있다. 이는 鹽素酸鹽 生成反應中 鹽素의 分壓 및 [OH<sup>-</sup>]가 一定함으로 次亞鹽素酸이온의 生成速度는 電流濃度의 大小에 關係가 없고, 다만 電流濃度가 커짐으로서 그 濃度는 커질 것이고, 또한 電解液의 pH值가 一定한 以上 次亞鹽素酸의 濃度가 一定하여 6 파라데이 反應分(ClO<sup>-</sup>+2HClO=ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>+2H<sup>+</sup>+2Cl<sup>-</sup>)이 若干 커지겠지만, 次亞鹽素酸이온의 放電反應인 9 파라데이 反應分(3ClO<sup>-</sup>+3H<sub>2</sub>O=ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>+2Cl<sup>-</sup>+3H<sup>+</sup>)에 對한 電流效率의 降下를 考慮하여 電流濃度가 커도 無妨하리라고 生覺한다.

TABLE 2 INFLUENCE OF CURRENT CONCENTRATION ON THE CURRENT EFFICIENCY

Anode	Current concentration (A/l)	Cell Voltage (V)	Potassium Chromate (g/l)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
Lead dioxide	30	3.3-3.5	2.0	28.0	71.3
	50	3.4-3.6	2.0	34.0	77.2
	70	3.4-3.6	2.0	27.7	70.3
	90	3.6-3.7	2.0	30.0	76.1
Graphite	30	3.0-3.2	2.0	20.6	52.2
	50	3.1-3.3	2.0	29.2	74.5
	70	3.2-3.4	2.0	15.5	39.2
	90	3.3-3.5	2.0	29.1	74.5
	30	3.0-3.2	2.0	27.1	69.0
	50	3.1-3.3	2.0	28.9	73.2
	70	3.2-3.4	2.0	25.6	65.0
	90	3.3-3.5	2.0	28.7	73.0
				22.5	57.2
				25.7	65.3
				23.0	58.4
				25.3	64.1

3/2H<sub>2</sub>O+3/2 H<sub>2</sub>+3/4O<sub>2</sub>+3e)이 더욱 커질 것이므로結局 電流濃도가 커짐에 따라 電流效率이 低下된다.

二酸化鉛 陽極의 경우 특히 重크롬酸鹽을 添加하지 않으면 50A/l 以上の 電流濃도로 됨에 따라 電流效率이 相當히 低下되었는데, 이는 前記와 같은 理由 以外에 陰極 表面에 極히 얇은 黑褐色의 金屬鉛 被膜의 形成에 依한 還元反應의 促進을 生覺할 수가 있다. 한편 重크롬酸鹽을 添加하면 難溶性의 크롬酸鉛의 沈澱으로서 除去시키기 때문이라고 生覺된다. 이는 重크롬酸鹽을 添加하지 않은 경우 相當量의 鉛이온의 存在가 모-라로 그라피트에 依해서 檢出되고 또 陰極 表面에 黑褐色의 얇은 被膜이 生成되지만, 電解初부터 重크롬酸鹽을 添加해 주면 電解開始前의 陰極의 光澤이 그대로 維持되는 것으로도 前記 事實을 維持할 수 있다.

3.3 電流效率에 미치는 電解溫度의 影響

從來의 報告에 依하면 黑鉛 陽極에 依한 鹽化나트륨으로부터 鹽素酸나트륨까지의 電解製造에 있어서는 電解溫度가 높을 수록 電流效率을 向上시킨다고 알려져 있으며 또한 工業的인 見地에서는 黑鉛 陽極 自體의 消耗을 考慮해서 42~50°C 가 適合하다고 하나<sup>1)</sup> 二酸化鉛 陽極에 關해서는 全히 發表되어 있지 않다. 그리하여 黑鉛 陽極의 경우와 比較하면서 電流密度를 25A/dm<sup>2</sup>, 電流濃도를 50A/l의 電解條件을 選定하여 還元防止劑를 添加하지 않고 電解溫度만을 變更시키면서 電解를

行한 結果 Fig. 4 와 같다.

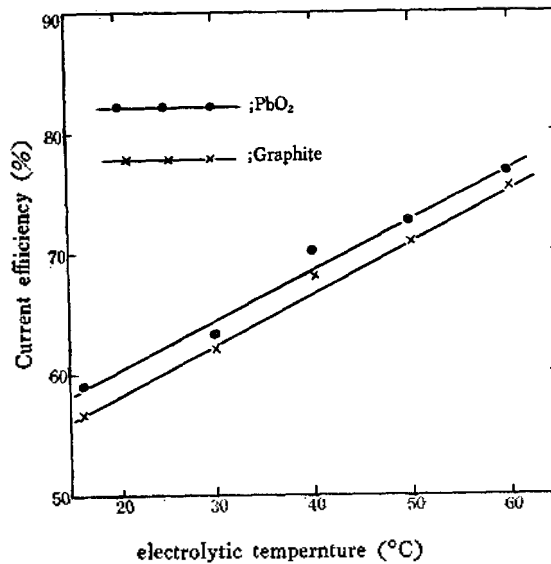


Fig. 4 Influence of electrolytic temperature on the current efficiency

이 結果로부터 從來의 定說과 同一하게 二酸化鉛 陽極의 경우에도 電解溫度가 높을 수록 電流效率이 增加하는 것이 明確하고, 한편 黑鉛 電極과는 달리 70°C 程

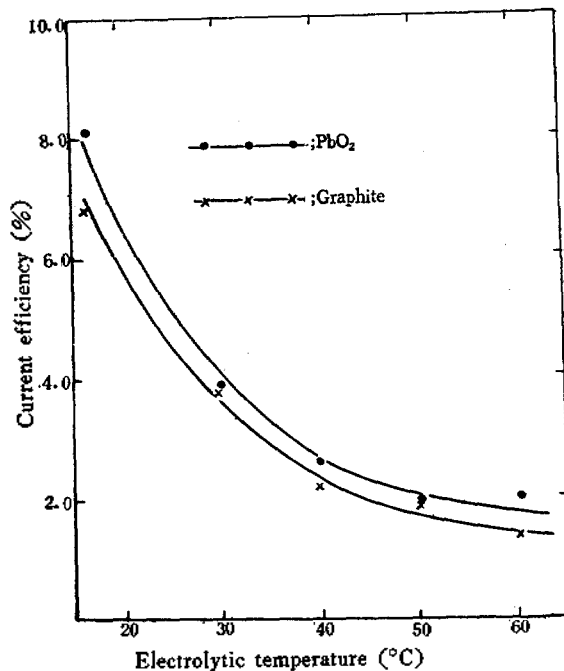


Fig. 5 Relation between electrolytic temperature and current efficiency of sodium hypochlorite formation

度에서도 電極消耗가 極히 低다. 그리하여 電流效率을 向上시키기 위해서는 電解溫度가 高溫일수록 좋겠지만 實際의 그 工業的條件으로서 電解槽의 強度, 電極材料의 消耗 및 耐性度를 考慮해 볼 때, 二酸化鉛陽極의 경우는 黑鉛陽極의 경우보다 훨씬 高溫인 約 70°C 까지 充分함이 確實하다. 더욱이 電解溫度가 高溫일수록 電流效率이 增加함과 同時에 浴電壓이 低下하며 單位生産量에 對한 消費電力이 節減되는 利點도 있다.

한편 電解溫度가 높아짐에 따라 電解終了時의 次亞鹽素酸나트륨의 濃도가 低下하는 것이 觀察되었다. 이 關係를 次亞鹽素酸나트륨의 生成效率로 圖示하던 Fig 5 와 같다.

即 次亞鹽素酸나트륨의 濃도가 溫度上昇에 依해서 最終的으로 減小하는 것을 生覺하며는 次亞鹽素酸이온의 放電反應에 依한 9 파라데이 反應이 相當한 比率로 작아질 것이다. 따라서 以上과 같은 結果로부터 本電解에서는 電解溫度가 上昇함에 따라 電流效率이 커지는 것을 生覺할 수가 있다.

#### 4. 結 論

二酸化鉛陽極 및 比較기 위하여 黑鉛 電極을 使用하여 鹽素酸나트륨을 電解製造할時 電解條件 및 電流效率에 미치는 電流密度, 電流濃度, 還元防止劑의 添加 및 電解溫度의 影響에 關해 檢討한 結果 다음과 같다.

(a) 陽極 電流密度 5~25A/dm<sup>2</sup>의 範圍에서는 電流密度가 커짐에 따라 電流效率이 若干 커지는 傾向이 있다. 이에 關해서는 電流電位曲線 測定結果로부터 期待되는 6 파라데이 反應 및 9 파라데이 反應의 比率를 求함으로써 잘 說明된다. 即 電流電位曲線으로부터 6 파라데이 反應分이 40%의 比率로 하였을 때 計算한 電流效率値와 實測値가 잘 一致된다.

(b) 電流濃度の 增大에 依해서 電流效率이 低下하는 現象은 次亞鹽素酸나트륨의 生成反應과 其濃度 및 이에 後續하는 化學反應, 放電反應을 考慮하며는 定性的으로 理解할 수 있으며, 特히 興味있는 點은 二酸化鉛

陽極 使用의 경우 重크롬酸鹽 無添加時 50A/l 以上에서는 急激히 電流效率이 低下하는 것으로, 이는 陽極의 溶解와 關聯해서 說明이 可能하며, 實際電解에 있어서 電流濃도를 50A/l 以下에서 電解를 行하는 것이 必要하다.

(c) 電流效率에 미치는 電解溫度의 影響은 從來의 定說대로 二酸化鉛陽極의 경우도 溫度의 上昇과 더불어 電流效率이 커짐이 確實하다. 따라서 黑鉛陽極의 경우에는 電極消耗로 因해 50°C 以上에서는 實際的으로 電解가 不可能하지만, 二酸化鉛陽極의 경우에는 電解槽의 高溫에 對한 耐性度를 考慮하여 約 70°C 까지도 可能하며, 이와같이 高溫下에서도 電極의 消耗는 極히 低다.

以上 어느 경우는 同一한 電解條件下에서는 黑鉛陽極보다는 二酸化鉛 陽極의 경우가 恒常 電流 效率値가 若干 높아지고 또한 高溫下에서 電解가 可能하므로 鹽素酸鹽 電解製造에 있어서는 黑鉛 陽極보다는 二酸化鉛 陽極이 良好한 陽極임이 確實하다.

끝으로 本研究를 行함에 있어 直接 指導하여 주신 東京工業大學 應用電氣化學科教授 關根太郎 博士 및 有益한 助言을 하여 주신 同大學 應用電氣化學科 主任教授이신 杉野喜一郎 博士와, 本實驗에 積極 協助해 준 關根研究室의 小原聖事氏를 비롯하여 學生 여러분께 深甚한 感謝을 드린다. 그리고 電極을 提供하여 준 日本三和케미칼 및 昭和電工株式會社에 謝意를 表한다.

또한 本 實驗은 東京工業大學 關根研究室에서 實驗을 하였다.

#### 文 獻

- 1) F. Foerster, E. Müller, Z. *Elektrochem.* 8, 8, 515, 633 (1902), 9, 171, 195 (1903)
- 2) 南宗祐, 關根太郎, *Denki Kagaku* 37, 207 (1969)
- 3) " " *ibid.*, 投稿中
- 4) 諸隈, 吉田, 日本電氣化學協會 第29回 大回講演要旨集 p. 48 (1962)