

塩化ナトリウム水溶液の電気分解

哲猫

2007年11月10日

希薄ではない塩化ナトリウム水溶液を酸化・還元されない電極を使って電気分解すると、それぞれの電極では、次のような電極反応(半反応)が起こる。



ここで、塩素は陰極側から拡散してきた水酸化物イオンと、次の反応式で示される反応をすることになる。



従って、塩化ナトリウム水溶液をそのまま電気分解した場合は、純度の高い水酸化ナトリウムを製造するのは困難になる。そこで、陽極側の電解液と陰極側の電解液を隔膜で分けて、両方の水溶液が自由に混合することを避けるような工夫をした、隔膜法という方法で塩化ナトリウム水溶液を電気分解して、水酸化ナトリウム及び塩素を製造する方法が考え出された。この隔膜法は1890年にドイツで開発された方法である。

隔膜法では、陽極に黒鉛、陰極に鉄を使い、陽極側の電解液に飽和食塩水を連続的に供給していき電気分解する。このとき、陰極と陽極で起こる電極反応は、それぞれ(1)式・(2)式で示された通りとなる。ここで、陽極側の電解液中に存在する Na^+ は隔膜を通過して陰極側の電解液に移ることになるので、陰極側の電解液の水酸化ナトリウムの濃度が大きくなり、これを逐次取り出し、取り出した水溶液を濃縮することで水酸化ナトリウムを製造することができる。

しかし、隔膜法でも、陰極側から陽極側へ OH^- が移動する。従って、水酸化ナトリウムの収率も低下するし、副反応として



が起こり、この分、塩素の収率も低下する。

また、次の反応により電極が消耗し、この分、塩素の生成量が減少する。



さらに、(3)式の反応も起こり、次亜塩素酸イオンも生じるので、この分だけ塩素の生成量も減少する。また、隔膜として用いられたのがアスベストであり、日本でも1973年にその危険性が指摘された。

そこで、この隔膜法による欠点を克服すべく開発されたものが陽イオン交換膜法である。陽イオン交換膜法は電極及び電解液は隔膜法と同一であるが、隔膜の代わりに陽イオン交換膜で両極の電解液を隔てて電気分解する方法である。この方法で電気分解すると、電極反応は、それぞれ(1)式・(2)式で示された通りとなる。陽イオン交換膜を用いると、 Na^+ は陽極側から陰極側に移動するが、 OH^- は陰極側から陽極側へ移動できなくなるので、この分のロスが抑えられる。この場合陽イオン交換膜として、樹脂に、 $-\text{SO}_3\text{H}$ を多数結合させた陽イオン交換樹脂を用いると、陽極からの Na^+ が陽イオン交換膜で H^+ に置換されることになる。その代わりに、予め $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ に置換した形の樹脂を用いれば、陽極で起こる



で発生した H^+ が、陽イオン交換膜に達したときに、 Na^+ に置換されるので、陰極電解液の OH^- との中和反応も防ぐことが可能となる。

塩化ナトリウム水溶液の電気分解では、陰極で水素が発生するので、この電気分解により、塩素と水酸化ナトリウムだけではなく、水素も得ることになるが、水素を発生させる為に電気分解の電圧を高くしなければならない。つまり、エネルギーがそれだけ必要になるということになる。水素は石油の熱分解や天然ガスの改質で易く製造することができるので、わざわざ水の電気分解で高いコストをかけて製造するには及ばない。そこで、陰極に酸素を送りこんで、水素を発生させなくすれば、その分だけエネルギーを節約できることになる。こうして、水酸化ナトリウムを製造する、ガス拡散電極法という方法も考案されている。