

2023 年度（令和 5 年度）修士論文

流水式電解装置の電極板近傍に発生する  
気泡の分析及び次亜塩素酸生成特性への影響

提出日 2024 年（令和 6 年）2 月 1 日

指導教員

西村 顕 准教授

（丸山 直樹 教授）

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程 機械工学専攻

熱エネルギーシステム研究室

佐治 弘義

## 学位論文要旨及び論文目録

学位論文提出者	氏名	佐治 弘義	専攻	機械工学	講座	熱エネルギーシステム
研究領域名	地球環境・エネルギー					
学位論文題目	流水式電解装置の電極板近傍に発生する気泡の分析及び次亜塩素酸生成特性への影響					
論文審査委員	主査	丸山 直樹	副査	前田 太佳夫	副査	高橋 護
学 位 論 文 要 旨						
<p>次亜塩素酸は、今日に至るまで水道水を安全に利用するために用いられてきた薬品である。流水式電解装置を用いた次亜塩素酸生成は、印加電流密度、投入流量、電極板間隔、気泡形成といった様々な物理的特性の影響を受ける。特に電極板近傍にて発生する気泡の形成、挙動を考慮した上での次亜塩素酸の高濃度、高効率、大量生成に繋がる流水式電解装置の運転条件は明確になっていない。本研究は流水式電解装置内の気泡挙動を観察し、生成濃度、生成効率、生成量への影響を明らかにした上で、目的に合わせた最適な運転条件の提案を行うことを目的とする。電極板寸法縦100 mm、横50 mm、電極板間隔5.0 mmの流水式電解装置にて投入NaCl濃度<math>C_{AC} = 50,000</math> mg/Lに対して、電流密度<math>I_s = 200 \sim 1,000</math> A/m<sup>2</sup>、投入流量<math>\dot{Q}_{NaCl} = 0.0252 \sim 0.316</math> mL/sと変更し実験を行い、その影響を評価した。また、装置上部に設けた窓を高速度カメラで撮影し、可視化像の気泡直径を計測することでボイド率を算出し、電極板近傍の気泡形成状態を推測した。以下に本研究で得られた知見を示す。</p> <p>[1] 気泡に対する評価</p> <p>ボイド率は、投入流量が増加するに従い増加した。これは被反応物の供給量が電気分解によって消費される被反応物の消費量に漸近するためである。また、ボイド率は、電流密度が増加するに従い増加した。これは物質移動速度が上昇することで、電極板近傍への被反応物の供給量が増加したためである。電流密度が増加するに従い気泡径が大きくなり気泡数が減少する傾向を示した。これは気泡の生成速度が上昇し液中の気体割合が増加することで気泡同士が衝突、合体する機会が増えるためだと推測した。</p> <p>[2] 高濃度・高効率・大量生成を目的とした運転条件</p> <p>電流密度<math>I_s = 1,000</math> A/m<sup>2</sup>、投入流量<math>\dot{Q}_{NaCl} = 0.505</math> mL/sのとき、最高生成濃度<math>C_{AC} = 7,160</math> mg/Lを得た。これは被反応物の供給量と電気分解による消費量が均衡に反応が起こったためである。</p> <p>電流密度<math>I_s = 400</math> A/m<sup>2</sup>、投入流量<math>\dot{Q}_{NaCl} = 0.316</math> mL/sのとき、最高生成効率<math>\eta_{AC} = 0.994</math>を得た。電流密度が増加するに従い生成効率が減少することが確認された。これは、気泡数が減少し気泡径が大きくなることで気液界面の総表面積が減少し、発生した塩素の加水分解の効率が低下したためだと考えられる。</p> <p>電流密度<math>I_s = 1,000</math> A/m<sup>2</sup>、投入流量<math>\dot{Q}_{NaCl} = 0.316</math> mL/sのとき、最高生成量<math>P_{AC} = 1.11</math> mg/sを得た。投入流量が増加するほど生成量の増加がみられた。これは、電極板近傍への被反応物の供給量が増加することに加えて、生成された次亜塩素酸が速やかに排出され、装置内の次亜塩素酸濃度が低い状態になり、塩素の加水分解が促進したためだと推測した。</p> <p>以上より、可視化像から気泡計測を行った結果、各因子が次亜塩素酸生成特性に及ぼす影響を多角的に推測することが可能になった。電流密度が減少するに従い気泡数が増加するとともにその径が小さくなる傾向を示し、生成効率の向上に寄与していることが示唆された。</p>						
論 文 目 録						
<p>◎佐治, 丸山, 狹路を持つ流水式電解装置内の気泡挙動が次亜塩素酸生成プロセスに及ぼす影響, 日本機械学会東海支部第73期講演会, (2024-3), 1p. (発表予定)</p>						

# 目次

第 1 章 緒論 .....	1
1-1 研究背景 .....	2
1-2 研究動向 .....	2
1-3 研究方針・内容 .....	3
参考文献 .....	4
記号表 .....	5
第 2 章 次亜塩素酸生成に関する理論 .....	8
2-1 電気分解に関する理論 .....	9
2-1-1 電解溶液と電気伝導 .....	9
2-1-2 電極における反応 .....	16
2-1-3 物質の移動過程 .....	20
2-2 殺菌性有効塩素生成機構に関する理論 .....	23
2-2-1 有効残留塩素 .....	23
2-2-2 次亜塩素酸生成機構 .....	24
2-2-3 次亜塩素酸の理論分解電圧 .....	25
2-3 気液二相流に関する理論 .....	28
2-3-1 気液二相流の概要 .....	28
2-3-2 流動様式判定式 .....	29
参考文献 .....	30
第 3 章 実験計画法 .....	32
3-1 実験計画法概要 .....	33
3-2 実験計画法の原理 .....	33
3-3 直交配列表を用いた方法 .....	34
3-4 直交配列表を用いた有意検定（交互作用を考慮しない場合） .....	38
参考文献 .....	39
第 4 章 実験装置及び実験方法 .....	40
4-1 実験装置 .....	41
4-1-1 流水式電解装置概要 .....	41
4-1-2 構成機器 .....	43
4-1-3 測定器具 .....	46

4-2 実験方法 .....	51
4-2-1 電流電圧特性測定 .....	51
4-2-2 次亜塩素酸濃度測定実験手順 .....	51
4-2-3 可視化動画撮影手順 .....	51
4-2-4 測定器具の検定 .....	52
参考文献 .....	54
 第 5 章 実験結果及び考察 .....	55
5-1 濃度，効率，生成量の測定方法 .....	56
5-1-1 濃度の測定方法 .....	56
5-1-2 効率の算出方法 .....	56
5-1-3 生成量の算出方法 .....	57
5-1-4 寄与度の算出方法 .....	57
5-1-5 ボイド率の算出方法 .....	58
5-2 実験結果及び考察 .....	59
5-2-1 実験条件 .....	59
5-2-2 気泡に対する評価 .....	60
5-2-3 高濃度を目指した運転条件 .....	73
5-2-4 高効率を目指した運転条件 .....	76
5-2-5 大量生成を目指した運転条件 .....	79
参考文献 .....	81
 第 6 章 結論 .....	82
結論 .....	83
 謝辞 .....	85
 付録 .....	86

# 第 1 章 緒論

## 1.1 研究背景

## 1.2 研究動向

## 1.3 研究方針・内容

## 1-1 研究背景

水は人々の生活に必要な不可欠な存在であり、地球に遍在する資源である。日本は高温多湿な島国であるため、我々は潤沢に存在する水を特別な意識を持つことなく利用してきた。そのため、家庭や工場の排水、田畑からの農薬や化学肥料の入った水の流出、土壌汚染などによって水質の悪化・汚染が進んだ。飲料水においても水道水を感染源とする腸管径ウイルスの感染が報告され、衛生面での安全性の向上が求められた。今日においては水道法により給水栓における水が遊離塩素または結合塩素の残留が義務付けられており、安価で殺菌力が強く、殺菌効果が長時間持続することから、次亜塩素酸が多く用いられている。次亜塩素酸は塩素が水に溶解することで生成され、次亜塩素酸のカリウム塩[KClO], ナトリウム塩[NaClO], カルシウム塩[Ca(ClO)<sub>2</sub>]の水溶液が脱臭、漂白、消毒、防腐効果を持つことが知られている。いずれの薬品においても、水に溶解して遊離する次亜塩素酸が活性因子である。そして、病院施設の感染防止や治療への使用を中心に、次亜塩素酸が実際の現場で使用され始めた。その後、次亜塩素酸の利用技術は塩素消毒という名称で我々の生活環境や産業界に応用された<sup>(1-1)</sup>。

次亜塩素酸生成方法として塩酸または食塩水の電気分解が主流となっている。電気分解の方法は主にバッチ式と流水式が存在する。バッチ式電気分解は、電極を固定した容器形状の電解槽に水溶液を満たし、一定時間、電気分解を行う方式である。電気分解後、生成した次亜塩素酸を取り出し、殺菌に使用する。バッチ式電解装置の場合、電気分解するごとに中身の入れ替えが必要となり連続的に生成することが出来ない。そのため、一度に大量に生成するためには大量の食塩水を貯蔵する必要がある、装置が大型化してしまう。流水式電解装置の場合、食塩水を一定の流量で流し、流路内に電極板を設置することによって連続的に生成することが可能である。

また、バッチ式・流水式共に電解槽にイオン交換膜を設けた隔膜型と無隔膜型がある。隔膜型の電解槽は、水溶液中のイオンが自由に移動できるため、電解機能水生成に影響せず、不透水性であることから、酸性水、アルカリ性水が混合せず、強力な殺菌力を有する酸性水を容易に取り出すことができるという利点がある。しかし、隔膜部分で細菌や微生物が繁殖しやすく不衛生となり、隔膜の定期的な交換が必要となる。そこで、陽極と陰極との間の隔膜を取り除いた無隔膜型の電解槽が提案されている。これは、隔膜型と比較して隔膜による不衛生さが取り除かれることに加え、電極板間隔を狭くできることから消費電力を低減することができるという利点が挙げられる。本研究では、メンテナンス性の良さ・省電力に注目し無隔膜型の流水式生成装置を用いる。

流水式電解装置を用いた次亜塩素酸生成では、電気分解する際に電極板にて気体(Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>,)が発生する。発生した気泡は流路の閉塞等を引き起こし、電解反応を阻害することから、次亜塩素酸生成特性に大きな影響を与える。しかし、気泡の挙動を考慮した上での最適な運転条件は明確になっておらず、高濃度、高効率、大量生成を目指していく上では気泡の挙動の評価は必要不可欠といえる。

## 1-2 研究動向

流水式電解装置における次亜塩素酸の生成に関しては、印加電流、投入流量、電極板間隔、気泡形成などの様々な物理的特性の影響は現在も調査中である。本学<sup>(1-2)</sup>でも過去に流水式電解装置を用いて、印加電流、投入流量、NaCl 水溶液、電極板間隔、電極板アスペクト比の 5 つの影響因子を変更し、次亜塩素酸の生成に対して影響因子の評価を行った。その結果、濃度に関しては、印加電流  $I_S = 800 \text{ A/m}^2$ 、投入流量  $Q_{NaCl} = 0.03579 \text{ mL/s}$ 、NaCl 水溶液濃度  $C_{NaCl} = 50,000 \text{ mg/L}$ 、電極板間隔  $d = 5.0 \text{ mm}$ 、電極板アスペクト比  $\gamma = 1.0$  の時、次亜塩素酸濃度  $C_{AC} = 8,610 \text{ mg/L}$  という結果が出ている。また、効率に関しては、印加電流  $I_S = 600 \text{ A/m}^2$ 、投入流量  $Q_{NaCl} = 0.1141 \text{ mL/s}$ 、NaCl 水溶液濃度  $C_{NaCl} = 50,000 \text{ mg/L}$ 、電極板間隔  $d = 3.0 \text{ mm}$ 、電極板アスペクト比  $\gamma = 0.5$  の時、次亜塩

素酸効率  $\eta_{AC}=0.781$  という結果が出ている。畔上<sup>(1-3)</sup>らはキレート樹脂を交換膜に用いた有隔膜流水式電解装置にて、食塩供給量を 20~90 g/h、電流密度 1000~2000 A/m<sup>2</sup>にて実験を行い、電流密度 2000 A/m<sup>2</sup>、食塩供給量 69g/h の条件で有効塩素濃度 6%の次亜塩素酸を 800 mL/h にて生成している。また、Ali Turab Jafry<sup>(1-4)</sup>らは、6% 塩酸を流水式電解装置に投入し、流量の範囲を 2~4 mL/min、電流の範囲を 10~15 A、電解面積を 0.0056 m<sup>2</sup>、電極板間隔を 2.0 mm で調査を行い、電流が 13 A、流量が 3 mL/min の場合に濃度に関する最適な生成条件であることが判明した。この条件で生成された次亜塩素酸の濃度は 44 mg/L であり、電極板近傍の気泡の影響により高電流条件で効率が低下すると結論付けた。近藤<sup>(1-5)</sup>らは、0.3 dm<sup>3</sup>の 2 室式バッチ式電解装置を用いて、模擬水道水を 12.25 cm<sup>2</sup>の Pt 被覆のチタン電極にて 5 分間電気分解した。その結果、次亜塩素酸の生成効率は 2%となることを確認し、塩化物イオン濃度の低い電解液の電気分解では酸素生成が優先的に行われていることを確認した。浅見<sup>(1-6)</sup>らは 1 室式バッチ式電解装置を用いて 30 g/L の塩水 300 mL に対し、電流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup>で電気分解を行い、次亜塩素酸、塩素酸及び過塩素酸の生成量を電解開始から 120 分後まで 7 回の経時測定した。その結果、塩素濃度は電解開始後から 30 分まで増加したのち、塩素酸と過塩素酸の生成が行われることにより増加を緩めることを確認した。120 分後には塩素濃度 4 g/L に対し副生成物が塩素酸濃度 0.8 g/L、過塩素酸濃度 0.05 g/L 生成されたことから、次亜塩素酸生成における電解時間の重要性を指摘している。Neodo<sup>(1-7)</sup>らは塩水を 2.5 L のバッチ式電解装置にて温度 10, 25, 65 °C、電流密度を 250, 750, 1500 A/m<sup>2</sup>の条件で電気分解した。その結果、温度が低いほど有効塩素濃度は高くなる結果を示し、温度 10°C、電流密度 1500 A/m<sup>2</sup>の条件で 10 mmol/L となった。永井<sup>(1-8)</sup>は、塩化ビニル製のバッチ式の電解装置を用いて温度、KOH 水溶液濃度、電極板間隔および電流密度をパラメータとして水電解を行い、マイクロファイバースコープを用いて電極板中心部の離脱気泡直径の計測した。その結果、離脱気泡直径は電流密度の増加に従い増大することを確認した。また、電極からの離脱気泡により形成される気液二相流内では気泡の合体が頻繁に起きていることが示唆された。このように、電解装置の生成特性の評価は活発に行われているが、次亜塩素酸生成における気泡の挙動を考慮した上での生成特性は十分に解明されていないといえる。

### 1-3 研究方針・内容

本研究では、流水式電解装置を用いて次亜塩素酸の生成を行い、生成に影響を与える因子の評価を行う。具体的な評価パラメータとして、次亜塩素酸濃度、生成効率、次亜塩素酸生成量の 3 つを採用する。先行研究では、プローブを用いた静電容量法によりボイド率を算出し、気泡の評価を試みたが、電気分解により物性値が変化することや電荷移動が活発になっていることから、正確に気泡挙動を推測することができなかった。そこで、電気分解時に発生した気泡をテストセクションに設けた窓から可視化し、気泡の定量的な評価を行うことで、電極板近傍の気泡挙動を推測する。以上から、上記の影響因子に加えて、気泡の影響も考慮して、目的に合わせた最適な運転条件の提案を行っていく。

以下に研究方針と内容を示す。

1. 流水式電解装置における次亜塩素酸の生成に影響を与えるパラメータ（印加電流、投入流量）を変化させた実験を行う。生成濃度を測定、生成効率、生成量を算出し各パラメータがどのような影響を与えているかを評価することで最適な運転条件を提案する。
2. テストセクション内の可視化を目的として設けた窓から、高速度カメラを用いて装置内の撮影を行う。得られた可視化像の気泡を球体と仮定し、検査体積の内に存在するすべての気泡直径を測定することで、気泡の定量的な評価を試みる。また、測定した気泡直径から検査体積内のボイド率を算出し、装置内の電極板近傍の気泡挙動の推測を行うことで、気泡が生成濃度、生成効率、生成量に及ぼす影響を評価する。

## 参考文献

- (1-1) 福崎智司, 次亜塩素酸の科学 基礎と応用, (2012), p. 1, 米田出版
- (1-2) 野田真洋, 流水式狭路電解装置内における気液二相流の流動・物質拡散現象の解明, 日本機械学会東海支部第 58 期総会講演会講演論文集, (2009), pp. 411-412.
- (1-3) 畔上達紀, 宮澤正徳, 小林聡, オンサイト型次亜塩素酸生成装置に関する研究, 長野県工技センター研報 No.7, (2012)
- (1-4) Ali Turab Jafry, Cheonji Lee, Dohyung Kim, Gyuhyeon Han, Won-Kee Sung, Jinkee Lee, Development of high concentrated slightly acidic hypochlorous acid generator for food safety, Journal of Mechanical Science and Technology 31, (9), (2017), pp. 4541-4547.
- (1-5) 近藤康人, 貴金属被覆チタン電極を用いた次亜塩素酸およびオゾン生成とその殺菌効果, 表面技術, (2005), p. 106-112.
- (1-6) 浅見真理, 塩水電解による塩素酸及び過塩素酸の生成特性と電極材質に関する検討, 水環境学会誌, Vol.35, (2014), pp. 189-195
- (1-7) S. Neodo, On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate, Electrochimica Acta Vol.80, (2012), P.282-291
- (1-8) 永井二郎, アルカリ水電解による水素製造最適条件の二相流モデル化, 水素エネルギーシステム Vol.30, No.2, (2005), p.66-71



## 記号表

$A$	面積	[m <sup>2</sup> ]
$A_i$	因子	[-]
$A_G$	気相の占める面積	[m <sup>2</sup> ]
$A_L$	液相の占める面積	[m <sup>2</sup> ]
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	解離度	[-]
$a_A$	電気伝導モデル A での解離度	[-]
$B$	比例定数	[Ω · K · s/m <sup>2</sup> ]
$B_i$	因子	[-]
$C_{\text{NaCl}}$	NaCl 溶液濃度	[mg/l]
$C_{\text{AC}}$	有効塩素濃度	[mg/l]
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	水の体積モル濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_+$	陽イオンの体積モル濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_-$	陰イオンの体積モル濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_A$	電気伝導モデル A での体積モル濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_B$	物質 B の体積モル濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_B$	物質 B の拡散係数	[m <sup>2</sup> /s]
$d$	管内径	[m]
$e_{ij}$	残差	[-]
$E_A$	電気伝導モデル A での電場	[V/m]
$E_0$	単位電場	[V/m]
$F$	ファラデー定数	[C/mol]
$G_L$	液相の質量流束	[kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$\Delta G^\circ$	標準生成ギブスエネルギー	[kJ/mol]
$g$	重力加速度	[m/s <sup>2</sup> ]
$H$	透過率	[%]
$h$	混合物のエンタルピー	[J/K]
$h_L$	飽和液のエンタルピー	[J/K]
$I$	全電流	[C/s]
$I_+$	面積 A を通り陽イオンに運ばれる全電流	[C/s]
$I_-$	面積 A を通り陰イオンに運ばれる全電流	[C/s]
$I_S$	電流密度	[A/m <sup>2</sup> ]
$i_A$	電気伝導モデル A での電流密度	[A/m <sup>2</sup> ]
$i_B$	物質 B が消費されている際の電流密度	[A/m <sup>2</sup> ]
$J_B$	物質 B の拡散流束	[mol/(m <sup>2</sup> · s)]
$j_G$	気相の容積流束	[m/s]
$j_L$	液相の容積流束	[m/s]

$K_{\text{H}_2\text{O}}$	水のイオン積	$[\text{mol}^2/\text{l}^2]$
$k_{\text{HClO}}$	HClO の解離平衡定数	$[\text{mol/l}]$
$L$	吸光度	$[-]$
$M_{\text{HClO}}$	HClO の分子量	$[\text{kg/kmol}]$
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	水の分子量	$[\text{kg/kmol}]$
$M_{\text{NaCl}}$	水の分子量	$[\text{kg/kmol}]$
$n$	データ数	$[-]$
$P$	電力	$[\text{W}]$
$P_D$	駆動力	$[-]$
$p$	圧力	$[\text{Pa}]$
$p_f$	圧力損失	$[\text{Pa}]$
$Q_G$	気相の容積流量	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$Q_L$	液相の容積流量	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$Q_{\text{NaCl}}$	投入流量	$[\text{ml/s}]$
$R$	抵抗	$[\Omega]$
$r$	蒸発潜熱	$[\text{J}]$
$S$	電解面積	$[\text{m}^2]$
$S_i$	列番 $i$ における平方和	$[-]$
$s$	スリップ比	$[-]$
$T_{i[j]}$	列番 $i$ における水準 $j$ のデータの和	$[-]$
$T$	絶対温度	$[\text{K}]$
$t_x$	時間	$[\text{s}]$
$u_+$	陽イオンの移動度	$[\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$u_-$	陰イオンの移動度	$[\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$u_+^0$	無限希釈での陽イオンの移動度	$[\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$u_-^0$	無限希釈での陰イオンの移動度	$[\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$\Delta V$	電位差	$[\text{V}]$
$\Delta V_{\text{Cl}_2}$	Cl <sub>2</sub> 発生に必要な電位差	$[\text{V}]$
$\Delta V_{\text{H}_2}$	H <sub>2</sub> 発生に必要な電位差	$[\text{V}]$
$v_G$	気相の流速	$[\text{m/s}]$
$v_L$	液相の流速	$[\text{m/s}]$
$v_+$	陽イオンの移動速度	$[\text{m/s}]$
$v_-$	陰イオンの移動速度	$[\text{m/s}]$
$v_D$	拡散速度	$[\text{m/s}]$
$x$	乾き度	$[-]$
$x_{ij}$	データ	$[-]$
$\alpha$	ボイド率	$[-]$
$\alpha_i$	因子	$[-]$

$\alpha_G$	気相のボイド率	[-]
$\alpha_L$	液相のボイド率	[-]
$\beta$	気体容積流量比	[-]
$\gamma$	アスペクト比	[-]
$\varepsilon_{ij}$	誤差	[-]
$\sigma_e^2$	誤差分散	[-]
$\varepsilon_{H_2O}$	純水の抵抗率	[ $\Omega \cdot m$ ]
$\zeta$	係数	[-]
$\zeta_{AC}$	電力効率	[mol/W · s]
$\eta_{AC}$	電流効率	[-]
$\kappa_{H_2O}$	純水の電気伝導率	[S/m]
$\kappa_A$	電気伝導モデル A での電気伝導率	[S/m]
$A$	モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A^\infty$	極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_+^\infty$	陽イオン極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_-^\infty$	陰イオン極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_A$	電気伝導モデルのモル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_A^\infty$	電気伝導モデルの極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_{+A}^\infty$	電気伝導モデルの陽イオン極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$A_{-A}^\infty$	電気伝導モデルの陰イオン極限モル伝導率	[S · m <sup>2</sup> /mol]
$\lambda$	管摩擦係数	[-]
$\mu_{ij}$	因子	[-]
$\bar{\mu}$	一般平均	[-]
$\mu_L$	液相の粘性係数	[-]
$\rho_G$	気相密度	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_L$	液相密度	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{H_2O}$	水の密度	[kg/m <sup>3</sup> ]

## 第 2 章 次亜塩素酸の生成に関する基礎理論

### 2-1 電気分解に関する理論

#### 2-1-1 電解溶液と電気伝導

#### 2-1-2 電極における反応

#### 2-1-3 物質の移動過程

### 2-2 殺菌性有効塩素生成機構に関する理論

#### 2-2-1 有効残留塩素

#### 2-2-2 次亜塩素酸生成機構

#### 2-2-3 次亜塩素酸の理論分解電圧

### 2-3 気液二相流に関する理論

#### 2-3-1 気液二相流の概要

#### 2-3-2 流動様式判定式

## 2-1 電気分解に関する理論

### 2-1-1 電解溶液と電気伝導

#### (1) 水の電気伝導率

電解質溶液の溶媒として水がよく用いられる．水で最も純度の高い，すなわち純度 100% の理論純水の抵抗率 $\beta_{H_2O}$ は，研究者によって異なり $\beta_{H_2O}=18.1\sim18.3\times10^4\ \Omega\cdot m$ と報告されている．表 2.1.1 にまとめる．

表 2.1.1 純水の抵抗率 (25°C)

Electric resistance $\times 10^4\ [\Omega\cdot m]$	Document
18.1	N.E Dorsey: Properties of Ordinary Water Substance (1940)
18.3	H.C.Duecker, W.Haller :J. Phys. Chem., vol 66, 225 (1962)
18.2	A.Iverson : J. Phys. Chem., vol 68, 515 (1964)

抵抗率 $\beta_{H_2O}$ と電気伝導率 $\kappa_{H_2O}$ とは式 (2.1) のように逆数の関係にある．

$$\kappa_{H_2O} = \frac{1}{\beta_{H_2O}} \quad (2.1)$$

したがって， $\kappa_{H_2O} = 5.52\sim5.46\times10^{-6}\ S/m$  となる．

純水がこのような電気伝導率を持つということは，水はわずかではあるが式 (2.2) のように解離していることを意味している．



電解質の溶液に電極を入れて電流をかけると，陽イオンは陰極の方向に，陰イオンは陽極の方向に移動し，電気を導く．一般に水溶液の電気伝導性は，式 (2.3) のモル伝導率 $\Lambda\ [S\cdot m^2/mol]$ で表される．

$$\Lambda = \frac{1}{c} \quad (2.3)$$

ここで， $c$  は濃度  $[mol/m^3]$  である．

図 2.1.1 はモル伝導率と溶液濃度との関係を示している<sup>(2-1)</sup>。弱電解質では完全にはイオンに解離しないため、濃度が増すにつれてモル伝導率は小さくなる。これに対して、強電解質は完全にイオンに解離するので、モル伝導率は濃度に関係なく一定値を示すと考えられる。しかし、実際には濃度が増すにつれてモル伝導率はわずかに減少する傾向を示す。これは次のように考えられる。溶液内に存在している陽イオンと陰イオンは、互いに電氣的に引き合う性質を持っている。そのため、溶液濃度が小さい場合には、各イオンの周りには多くの水分子が存在するので、それぞれのイオンが反対符号を持っているイオンと作用する割合は少ない、すなわち、それぞれのイオンは電場が存在すると自由に動くことができる。しかし、溶液の濃度が増すにつれて、それぞれのイオンの周りに反対符号を持ったイオンの存在する確率が増し、陽イオンと陰イオンとが互いに引き合うようになる。電解質溶液の電気伝導は陽イオンと陰イオンが反対方向に動くことにより行われるが、溶液の濃度が増すにつれて、このような動きが阻害されるようになるために、モル伝導率は減少する。

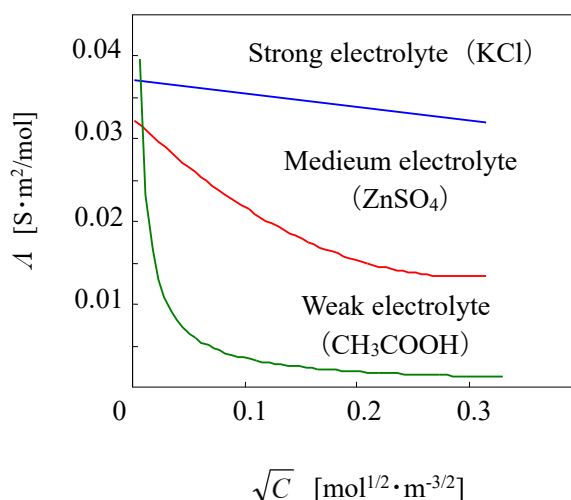


図 2.1.1 モル伝導率の電解質溶液濃度依存性 (25°C)<sup>(2-1)</sup>

種々の強電解質に対するモル伝導率 $\Lambda$ と濃度 $c$ の関係は、次式で表される。

$$\Lambda = \Lambda^\infty - k\sqrt{c} \quad (2.4)$$

ここで、 $k$  は定数、 $\Lambda^\infty$ は無限希釈（溶質間の相互作用がなくなるまで溶液を無限に希釈すること）における極限モル伝導率（無限希釈状態では電解質のモル伝導率は電解質に固有な値を示す）である。これをコールラウシュの平方根法則（Kohlrausch's square root law）という。

無限希釈状態では陽イオンも陰イオンも共に独立して自由に伝導されるので、陽イオンと陰イオンの極限モル伝導率をそれぞれ $\Lambda_+^\infty$ 、 $\Lambda_-^\infty$ とすると、 $\Lambda^\infty$ との間には次の関係がある。

$$\Lambda^\infty = \Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty \quad (2.5)$$

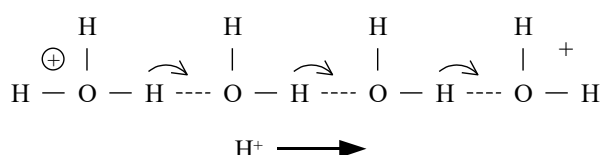
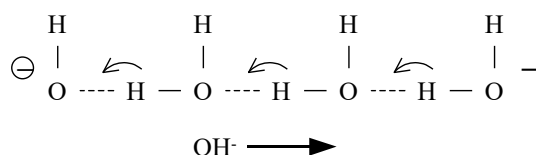
これをコールラウシュのイオン独立移動の法則（Kohlrausch's law of independent ionic migration）という。ここで表 2.1.2 に代表的なイオンの極限モル伝導率を示す<sup>(2-2)</sup>。

表 2.1.2 イオンの極限モル伝導率 (25°C) <sup>(2-2)</sup>

陽イオン	$\Lambda_m^\infty$ [S·m <sup>2</sup> /mol]	陰イオン	$\Lambda_m^\infty$ [S·m <sup>2</sup> /mol]
H <sup>+</sup>	$3.49 \times 10^{-2}$	OH <sup>-</sup>	$1.98 \times 10^{-2}$
K <sup>+</sup>	$7.35 \times 10^{-3}$	Br <sup>-</sup>	$7.84 \times 10^{-3}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$7.35 \times 10^{-3}$	I <sup>-</sup>	$7.68 \times 10^{-3}$
Ag <sup>+</sup>	$6.19 \times 10^{-3}$	Cl <sup>-</sup>	$7.64 \times 10^{-3}$
Na <sup>+</sup>	$5.01 \times 10^{-3}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$7.15 \times 10^{-3}$
Li <sup>+</sup>	$3.67 \times 10^{-3}$	1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$6.93 \times 10^{-3}$
1/3Al <sup>3+</sup>	$6.30 \times 10^{-3}$	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$4.09 \times 10^{-3}$
1/2Fe <sup>2+</sup>	$5.35 \times 10^{-3}$	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$8.00 \times 10^{-3}$

表 2.1.2 から、水素イオンと水酸化物イオンの極限モル伝導率が、ほかのイオン類に比べてはるかに大きいことがわかる。さらに、水素イオンは水酸化物イオンに比べ、約 1.8 倍の値になっている<sup>(2-2)</sup>。

水素イオンと水酸化物イオンの極限モル伝導率が他のイオンに比べて顕著に大きいのは、これらのイオンの伝導メカニズムが、ほかのイオンと異なるためと考えられる<sup>(2-3)</sup>。すなわち、水溶液中では水素イオンとヒドロニウムイオン (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) としてイオンが存在しているのである。そして、図 2.1.2(a)に示すメカニズムにより、水素イオン自体が移動していくのではなく、一つの分子が水素と酸素の結合が切れ始めると同時に隣の水分子との間に結合が形成され始める。このプロトンの交換移行反応はきわめて速く、プロトンが一つの水分子に滞留する時間は  $1.3 \times 10^{-12}$  s 程度である。この値は水分子の最も速い振動の周期とほぼ同じオーダーであり、プロトンは水分子の振動に伴って隣の水分子にジャンプして移っていく。このようにしてプロトンは、ほとんど位置を変えることなく水中を移動していく。一方、図 2.1.2(b)に示すメカニズムにより、水酸化物イオンは、プロトンが水酸化物イオンに移動し始めるとともに、新たに水酸化物イオンが形成され始める。このようにしてプロトンが移動することにより、水酸化物イオン自体はほとんど移動することなく、水酸化物イオンが移動したことと同じような状態が生じる。このようなメカニズムにより、水素イオンと水酸化物イオンの極限モル伝導率が大きくなると考えられる。

(a) Movement of H<sup>+</sup>(b) Movement of OH<sup>-</sup>図 2.1.2 プロトンの移動メカニズム <sup>(2-3)</sup>

任意の濃度における解離度を  $\alpha$  とすると、弱電解質では、その濃度におけるモル伝導率は強電解質の式(2.6)に対して、次の式で示される。

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\infty = \alpha(\Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty) \quad (2.6)$$

$\alpha$  は  $\Lambda$  の測定値と  $\Lambda^\infty$  の計算値から求めることができる。

電解質を含む通常の水から電解質を除去していくと、電気伝導率は低下するが、理論純水に近づいてもゼロにはならない。これは、水分子が弱電解質であり、ごく一部が式(3.2)に示したように、水素イオンと水酸化物イオンに解離しているからである。

式 (2.6) を用いて全く電解質を含まない、いわゆる理論純水に 25°C における電気伝導率を求めると以下ようになる。

水素イオン濃度を  $[H^+]$ 、水酸化物イオン濃度を  $[OH^-]$ 、水のイオン積を  $K_{H_2O}$  とすると

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad (2.7)$$

であり、25°C では

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (2.8)$$

である。このとき水は中性であるから

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad (2.9)$$

25°C の  $\rho_{H_2O} = 997.1$  [kg/m<sup>3</sup>]、分子量  $M_{H_2O} = 18.02$  kg/kmol から濃度  $c_{H_2O}$  は、

$$c_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{997.1}{18.02 \times 10^{-3}} = 5.533 \times 10^4 \text{ mol/m}^3 \quad (2.10)$$

となる。これらの値を用いて解離度  $a_{H_2O}$  を求めると、

$$a_{H_2O} = \frac{[H^+]}{c_{H_2O}} = \frac{[OH^-]}{c_{H_2O}} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{5.533 \times 10^4 \times 10^{-3}} = 1.81 \times 10^{-9} \quad (2.11)$$

となる。イオンの極限モル伝導率（表 2.1.1）と  $a_{H_2O}$  から H<sub>2</sub>O の極限モル伝導率  $\Lambda[H_2O]$  は、

$$\begin{aligned} \Lambda[H_2O] &= \alpha_{H_2O} (\Lambda_+^\infty [H^+] + \Lambda_-^\infty [OH^-]) = 1.81 \times 10^{-9} \times 5.48 \times 10^{-2} \\ &= 9.92 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol} \end{aligned} \quad (2.12)$$



となる。したがって、理論純水の電気伝導率  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  は

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{H}_2\text{O}} &= \Lambda [\text{H}_2\text{O}] c_{\text{H}_2\text{O}} = 9.92 \times 10^{-11} \times 5.533 \times 10^4 \\ &= 5.49 \times 10^{-6} \text{ S/m}\end{aligned}\quad (2.13)$$

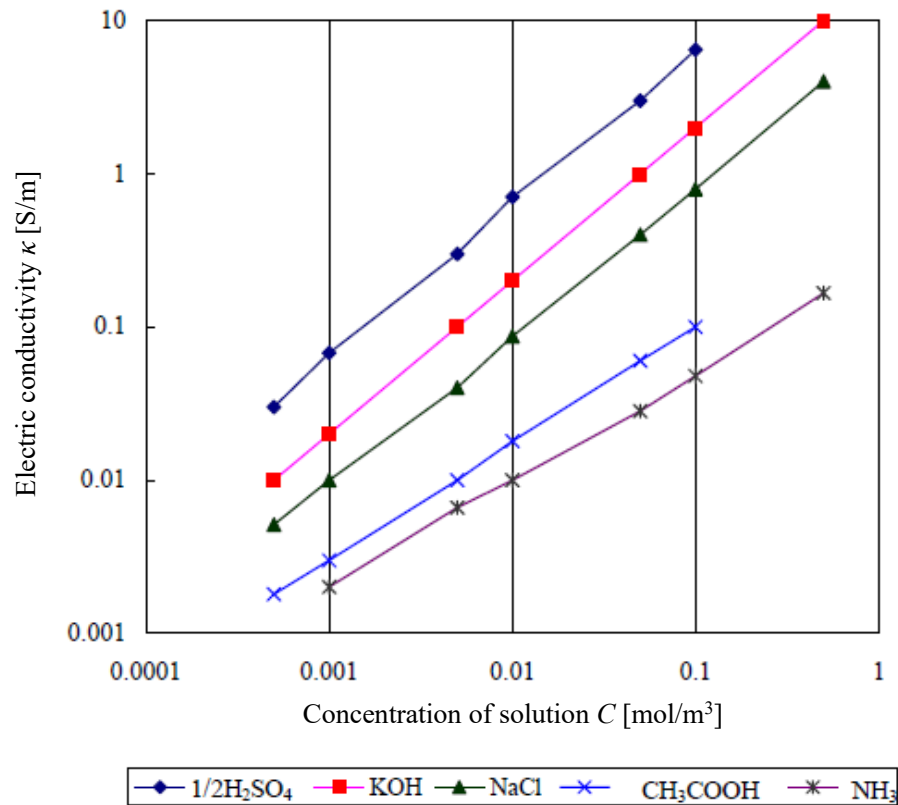
となる。

## (2) 電解質溶液の電気伝導率

溶質の水への溶解は、溶質同士の結合よりも溶質と水分子との相互作用のほうが強い場合に起こる。溶質と水分子が衝突することで、溶質同士の結合が外れる。しかし、水分子との相互作用が溶質同士の結合よりも弱ければ、溶質同士が再び結合し溶解は起きない。逆に水分子との相互作用が溶質同士の結合よりも強ければ、水分子が溶質を捉えて溶解が起こる。

電解質として使用されている物質の多くは、塩化ナトリウムのようなイオン結晶である。塩化ナトリウムを水に入れると、結晶表面の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は水分子から力を受け、水を形成している酸素原子の方へ  $\text{Na}^+$  が、水素原子の方へ  $\text{Cl}^-$  が引き寄せられて、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の間に働いている電氣的に引き合う力は、水との接触により弱められる。このため、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  のイオン結合が切れ、水中に溶解する。

電解質が溶媒に溶ける限度の量を溶解度という。溶解度の大きい電解質と溶媒の組合せを選択し電解質溶液を作成すると、イオン濃度が大きく、電気伝導性の高い電解質溶液ができる。また、電気伝導性は、単位体積当たりのイオンが多く存在するほど向上する。これは、イオンがキャリアとなって電子を運ぶからである。異なる電解質溶液の濃度と電気伝導率の関係を図 2.1.3 に示す。電解質の濃度が同じであっても、その種類によって電気伝導率は異なる。また、強電解質では濃度が 10 倍増加すると電気伝導率もほぼ 10 倍増加するが、弱電解質では濃度が 10 倍増加しても、電気伝導率は 3 倍程しか増加しない。これは、溶液中でのイオンの動く速度に違い、および、強電解質と弱電解質における解離割合の差により挙動の違いが原因であると考えられる<sup>(2-4)</sup>。


図 2.1.3 電解質溶液の比伝導率の電解質濃度依存性 <sup>(2-4)</sup>

イオンの動きやすさを表す量としてイオンの移動度が用いられる。これは、単位電場の強さのもとで、単位時間にイオンがどの程度の距離を進めるかを表す。

図 2.1.4 のような電解質溶液中に電流の方向に垂直な平面  $A[\text{m}^2]$  を考える。

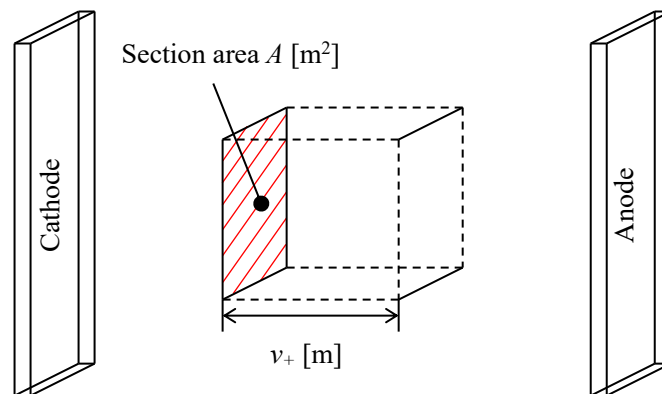


図 2.1.4 電気分解のモデル

初め平面  $A$  上に存在していたあらゆる陽イオンは陰極に向かい  $v_+$  [m] だけ移動する。1 秒間に面積  $A$  を横切って陽イオンにより運ばれる電荷の量は、断面  $A[\text{m}^2]$ 、長さ [m] の立体中に存在する陽イオンの電荷量に等しい。この溶液中の立体の体積は  $v_+A$  [ $\text{m}^3$ ] であり溶液中の陽イオンの濃度は  $c_+$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] である。したがって、この立体に含まれる陽イオンのモル数は、 $c_+ v_+ A$  [mol] とな

る．イオンにより運ばれる電荷量は Faraday の法則により  $F$  [C/mol]である．よって単位時間に面積  $A$  を通って陽イオンにより運ばれる電荷の量は  $c_+v_+AF$  [C]となる．

同様に陰イオンは面積  $A$  を通って， $c_-v_-AF$  [C/s]の電荷を運ぶ，電荷の移行の割合は電流に等しく，面積  $A$  を通って陽イオンにより運ばれる電流を  $I_+$ ，陰イオンによる分を  $I_-$ で表せば全電流  $I$  [C/s]は，

$$I = I_+ + I_- \quad (2.14)$$

となる．ここで，事柄を簡単にするために陽イオンと陰イオンが等しい電解質を考える．電解質の解離度  $\alpha_A$ ，水溶液濃度  $c_A$  [mol/m<sup>3</sup>]を用いると各イオン濃度は，

$$c_+ = c_- = \alpha_A c_A \quad (2.15)$$

となる．さらに，全電流  $I$ は，

$$\begin{aligned} I &= c_+ v_+ F A + c_- v_- F A \\ &= \alpha_A c_A F A (v_+ + v_-) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる．オームの法則 (Ohm's law) より，イオンの速度は電場の強さに依存する．したがって，各イオンの速度  $v_+$ ， $v_-$  [m/s]は，

$$v_+ = u_+ E_A, \quad v_- = u_- E_A \quad (2.17)$$

となる．ここで  $u_+$ ， $u_-$ はイオンの移動度[m<sup>2</sup>/(V·s)]であり，単位電場  $E_0$  (=1 V/m) において濃度  $c$  [mol/m<sup>3</sup>]のときの陽イオンおよび陰イオンの速度に等しい．よって電流密度  $i_A$  [C/m<sup>2</sup>·s]は，

$$i = \frac{I}{A} = \alpha_A c_A F (v_+ + v_-) = \alpha_A c_A F E_A (u_+ + u_-) \quad (2.18)$$

となる．したがって式 (2.3) よりモル伝導率  $\Lambda_A$ は，

$$\Lambda_A = \frac{\kappa_A}{c_A} = \frac{i_A}{c_A E_A} = \alpha_A F (u_+ + u_-) \quad (2.19)$$

となる． $c_A = 0$  では  $\alpha_A$ は弱電解質においてさえも 1 であるから，陽イオン及び陰イオンの移動度をそれぞれ  $u_+^0$ ， $u_-^0$ と表せば，極限モル伝導率  $\Lambda_A^\infty$  [S·m<sup>2</sup>/mol]は，

$$\Lambda_A^\infty = F(u_+^0 + u_-^0) \quad (2.20)$$

となる．式 (2.5) と比較すれば，各極限モル伝導率  $\Lambda_+^\infty$ ， $\Lambda_-^\infty$  [S·m<sup>2</sup>/mol]は，

$$A_{+A}^{\infty} = u_{+}^0 F, \quad A_{-A}^{\infty} = u_{-}^0 F \quad (2.21)$$

となる．式 (2.21) を検討することにより，イオンは溶液中を極めて遅い速度で移動するという事実がわかる．また  $A_{+A}^{\infty}$ ,  $A_{-A}^{\infty}$  は各イオンにより異なるため移動度も同様に異なる値を有する<sup>(2-2)</sup>．

## 2-1-2 電極における反応

### (1) 電気分解と酸化還元反応

電気分解において，電源の正極と接続する極を陽極，負極と接続する極を陰極といい，水溶液の電気分解では一般に，陽イオンが陰極へ，陰イオンが陽極へ向かって移動する．電気分解により両極で発生する反応は，電極および電解質溶液の種類により異なる．主な反応については表 2.1.3 に示すようにまとめられる．

表 2.1.3 水溶液の電気分解生成物

	電極材	陽イオン（イオン化傾向：大 → 小）									
		K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	...	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	...	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
(a) 陰極	Pt, C	┌───────────┐					└───────────┐				
		水素発生					金属の析出				
	Hg	酸性水溶液					Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu				
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>					Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag						
(a) 陰極	Pt, C	中性，アルカリ性水溶液									
		2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>									
	Hg	金属が生成（水銀との合金）									
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na（アマルガム）											

	電極材	陰イオン									
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	...	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>		
(b) 陽極	Pt, C	┌───────────┐					└───────────┐				
		酸素発生					ハロゲン化イオン濃度が高い場合ハロゲン単体が生成				
	Cu, Ag	酸性，中性水溶液					2Cl <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>				
2H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>											
(b) 陽極	Pt, C	アルカリ性水溶液									
		4OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup>									
	Cu, Ag	電極が溶解									
Cu → Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>					Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>						

炭素電極を用いた水の電気分解の場合，原則としてほとんどが分子の形態で存在しているが，わずかに解離してイオンの状態で存在している．水が解離すると各々，陽イオンである水素イオン H<sup>+</sup>，陰イオンである水酸化物イオン OH<sup>-</sup>になるが，実際には水素イオン H<sup>+</sup>ではなく，ヒドロニウムイオン H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>として存在する．また，このイオン化した状態は通常，水全体量からするとわずかなであるが，電気分解することによりイオン数を飛躍的に増やすことが可能である．

図 2.1.5 に示されるように，水を電気分解する際，陽極付近では水から電子が奪われる「酸化」

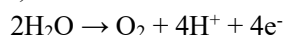
作用が発生し、水素イオンと酸素が生じ、酸素は気体となり外部に放出される。この反応により水素イオンが増加し、相対的に水酸化物イオンが減少する。このため陽極側では水素イオンを多く含む酸性水が生成される。

一方、陰極付近では水が電子を受け取る「還元」作用が発生し、水素と水酸化物イオンが生じ、水素は気体として外部に放出される。この反応により水酸化物イオンが増加し、相対的に水素イオンが減少する。このため陰極側では水酸化物イオンを多く含むアルカリ性水が生成される<sup>(2-5)</sup>。

(i) Dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$



(ii) Reaction on anode



(iii) Reaction on cathode

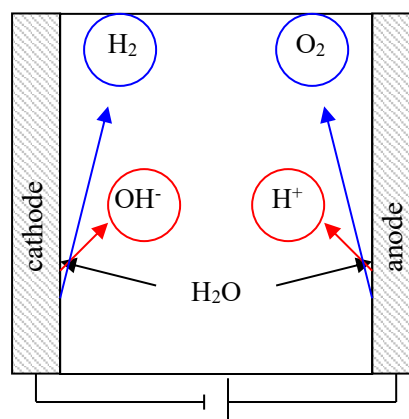
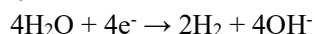


図 2.1.5 水の電気分解<sup>(2-5)</sup>

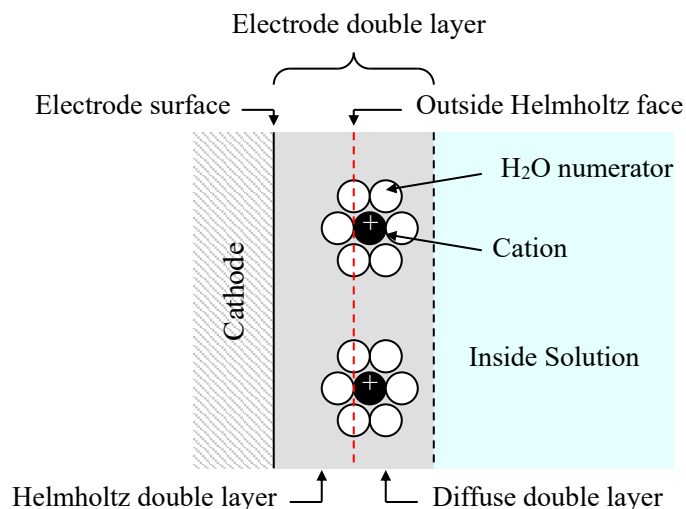
(2) Faraday の法則

電極反応により流れた電気量と反応量の間には一定の対応関係があり、物質 1 グラム当量（電子 1 mol の電気量で反応する物質の量）の電気化学変化を起こすために要する電気量は  $9.65 \times 10^4$  [C/mol] である。これを Faraday の法則という。また、Faraday の法則は、直流でも交流でも全ての電極反応に対して成り立ち、圧力、温度、濃度、電流密度、電解質の性質などにはまったく無関係で不変な法則である<sup>(2-6)</sup>。

(3) 電気二重層と電解槽における電圧

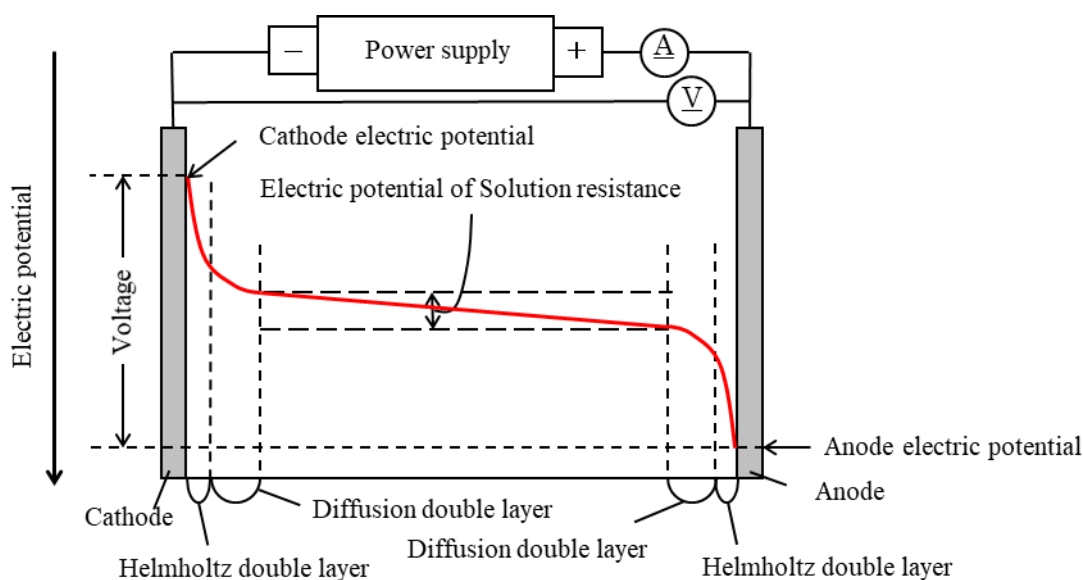
電極反応は電解質溶液と接する電極表面で発生する。電極と接している近傍の電解質溶液の構造を模式的に表すと図 2.1.6 のようになっている。図 2.1.6 は負に帯電した場合を示しており、電解質溶液中の陽イオンが電極表面に引きつけられてくる。陽イオンとしてはヒドロニウムイオンや、電解質として加えられている物質が解離して生じる陽イオンなどがある。しかし、水の一分子層が電極表面に吸着しており、陽イオンはその外側までしか接近できないことが多い。吸着した水分子層をはさんでイオンが電極に接近可能な最も短い距離の層をヘルムホルツ二重層という。Fe<sup>3+</sup>や Fe<sup>2+</sup>では 6 個の水分子が配位しているが、このように配位した水分子を持っているイオンはヘルムホルツ二重層の外側の面にきて電極と電子のやりとりをする。この面のことを外部ヘルムホルツ面という。これに対し、有機分子やそのイオンあるいは I<sup>-</sup>などのある種の無機の陰イオンなどは、これらが電極と直接接触することが多い。

電極が負に帯電していると、それと接する電解質溶液側には陽イオンが引きつけられてくるが、電極表面近傍の溶液層に陰イオンが存在しないということはない。陰イオンも存在するが、外部ヘルムホルツ面には少なく、電極側から電解質溶液方向へ離れるにしたがい徐々に陰イオンの存在割合は増加する。このように、外部ヘルムホルツ面の外側には、単位体積当たりの電解質溶液中に存在する陽イオンと陰イオンの電荷の総数に過不足の生じている層が存在する。この層のことを拡散二重層といい、ヘルムホルツ二重層と併せて電気二重層と呼ぶ。電気二重層の構造を図 2.1.6 に示す<sup>(2-7)</sup>。

図 2.1.6 電気二重層モデル<sup>(2-7)</sup>

電極の帯電状態は印加電圧を変化させることで変えることができ、それに応じて電極表面に集まってくる反対電荷を持ったイオンの分布状態も変化する。この状況はコンデンサに電圧を加えて電気を溜めることに似ており、電気二重層は電気を溜める性質を持っている。電気二重層では、主にヘルムホルツ二重層に電圧が印加され電気が溜まる。

これらのことより、電極間に電圧を加えて電気分解を行うときには、大部分の印加電圧は電気二重層、とりわけヘルムホルツ二重層にかかる。電解質溶液のイオン濃度が大きいほど電解槽内における溶液抵抗などの  $iR$  降下は小さくなるため、この傾向は更に助長され、図 2.1.7 に示す。

図 2.1.7 電位分布と印加電圧の関係<sup>(2-7)</sup>

溶液に別の相（電極）が接触したとき、その界面では電荷分離が起こり、電気二重層が形成され電位差が生じる。溶液に対して接触した相が相対的に運動しているとき、接触相の表面からある厚さの層にある溶液は粘性のために接触相とともに運動する。この層の表面（滑り面）と界面

から十分に離れた溶液の部分との電位差をゼータ電位 (zeta potential) という。

ゼータ電位は以下の原理により測定される。滑り面は接触相と同じ速度で運動するので、その速度は溶液と接触相の運動の相対速度と等しい。滑り面が一定速度で運動しているとき、そこに働く力は釣り合っている。溶液に対して一定の電圧  $V$  をかけた場合、この電圧による静電気力と溶液の粘性による摩擦力が釣り合う。その結果、ゼータ電位  $\zeta$  と溶液と接触相の運動の相対速度  $v$  との間には

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon} \frac{v}{V} \quad (3.22)$$

の関係 (ヘルムホルツ-スモルコウスキーの式) が成立する。 $\epsilon$  は溶液の誘電率 [F/m],  $\eta$  は溶液の粘度 [Pa·s] である。

電極が移動や、溶液が流動しても、ヘルムホルツ層内のイオンは電極表面に固定化されたままであると考えられている。つまり電極表面の実際の電位は外部ヘルムホルツ面の電位に相当するとみなせる。また溶液相を基準とした外部ヘルムホルツ面の電位がゼータ電位  $\zeta$  である。したがって電極反応を進めるうえで、このヘルムホルツ層に印加される電圧すなわちゼータ電位の差が重要となる。図 2.1.8 はゼータ電位概要図である<sup>(2-8)</sup>。

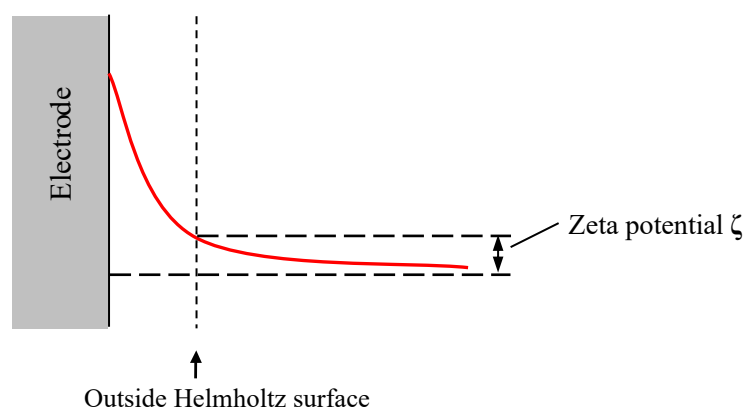


図 2.1.8 ゼータ電位モデル<sup>(2-8)</sup>



## 2-1-3 物質の移動過程

## (1) Fick の法則

電極反応は、電極と電解質溶液との界面で反応が進行するため、電極の表面ごく近傍にいる反応物質だけが、電極との間で電子の授受を行える。また、この位置にある物質が反応によって消費されると、反応物質はこの位置まで輸送されなければならない。この電荷をもった物質の輸送は、圧力場による対流、電場による泳動、化学ポテンシャル場による拡散によって構成される。しかし、電極近傍では、粘性のため液は滞留し、対流による寄与は無いものと考えられる。また、泳動は荷電粒子が静電場の電氣的力により、反対電荷をもつ電極方向にクーロン力で引き寄せられる現象であり、通常の電気分解では高濃度の支持塩を含有しているため、直接電極反応にあずからないところでこの現象が起きるため、泳動による輸送もほとんど無いものとされる。そのため拡散のみを対象として考える<sup>(2-9)</sup>。

拡散とは濃度の違いによって物質が濃い方から薄い方に移動する現象であり、その駆動力  $P_D$  は、化学ポテンシャルの勾配で与えられる。

$$P_D = -\frac{d\mu_i}{dx} = -\frac{RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.23)$$

したがって、定常状態における拡散速度  $v_D$  [m/s]は

$$v_D = \frac{1}{B} P_D = -\frac{RT}{BC_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.24)$$

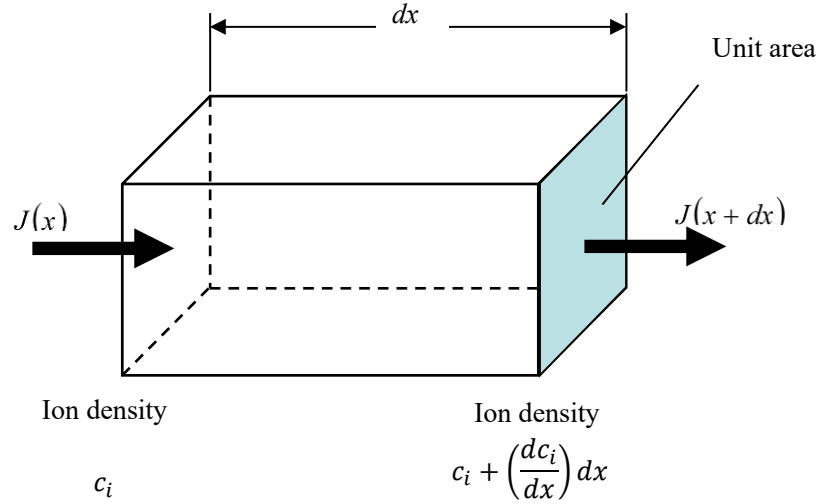
である。ここで、 $B$  [ $\Omega \cdot K \cdot s/m^2$ ]は比例定数である。また、濃度が濃いほうから薄いほうへと移動するため負の符号をもつ。 $c_i$  [mol/m<sup>3</sup>]あたりの拡散速度、すなわち流束  $J_i$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]は式 (2.24) より次のように表せる。

$$J_i = c_i v_D = -\frac{RT}{B} \frac{dc_i}{dx} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.25)$$

ここで、 $D_i$  は拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]である。すなわち、定常状態の拡散速度は濃度勾配に比例する。式 (2.25) は Fick の第一法則と呼ばれる。

いま、図 2.1.9 に示すような単位断面積をもつ長さ  $dx$  [m]の体積を考える<sup>(2-10)</sup>。またイオン  $i$  が左から右へ拡散するものとし、流入、流出における流束をそれぞれ  $J(x)$  [mol/s]、 $J(x+dx)$  [mol/s]とする。また流入面での濃度を  $c_i$  とすると流出面での濃度は  $c_i + \left(\frac{dc_i}{dx}\right)dx$  となる。




 図 2.1.9 微小体積を通過する流速<sup>(2-10)</sup>

流束は、 $[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ の次元をもつため、溶液中で毎秒増える物質の量は、 $J(x) - J(x+dx)$   $[\text{mol}/\text{s}]$ となる。これを液中の体積（ $1 [\text{m}^2] \times dx [\text{m}] = dx [\text{m}^3]$ ）で除すると、単位時間当たりの増加濃度

$\frac{dc_i}{dt_x}$   $[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ は以下のように表せる。

$$\frac{dc_i}{dt_x} = \frac{J(x) - J(x+dx)}{dx} \quad (2.26)$$

また流入出面での流束は、式（2.25）よりそれぞれ以下のようになる。

$$J(x) = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.27)$$

$$J(x+dx) = -D_i \frac{d}{dx} \left\{ c_i + \left( \frac{dc_i}{dx} \right) dx \right\} = -D_i \frac{dc_i}{dx} - D_i \frac{d^2c_i}{dx^2} dx \quad (2.28)$$

よって流入出間での物質収支は

$$J(x) - J(x+dx) = D_i \frac{d^2c_i}{dx^2} dx \quad (2.29)$$

となる。よって単位時間当たりの増加濃度は式（2.26）と式（2.29）より以下のように表せる。

$$\frac{\partial c}{\partial t_x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.30)$$

ここで偏微分を用いている理由は、左辺がある場所  $x$  での濃度の時間変化を示し、右辺はある時間  $t$  での濃度の距離に対する変化を示すためである。この偏微分方程式は Fick の第二法則と呼ばれ、非定常拡散の基本式である<sup>(2-11)</sup>。

## (2) 電極反応と物質移動

連続的な電極反応は、反応物質が電解質溶液内から電極表面近傍まで移動することによって生じる。そのため、電極表面において反応物質 B の消費される速度  $\frac{i_B}{nF}$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] は電解質溶液側からの物質移動速度  $J_B$  と等しく、以下のように表される。

$$\frac{i_B}{nF} = J_B \quad (2.31)$$

よって、式 (2.25) と式 (2.31) を用いると平面電極に対して、

$$\frac{\xi i_B}{nF} = -D_B \frac{dc_B}{dx} \quad (2.32)$$

が成り立つ。ここで、 $\xi$  は電流の符号と  $\frac{dc_B}{dx}$  の符号を一致させるために用いられ、酸化体に対して +1、還元体に対しては -1 とする。また、 $i_B$  [A/m<sup>2</sup>] は物質 B が電極表面で反応するために消費されている電流密度、 $n$  [-] は反応電子数、 $F$  はファラデー定数 ( $9.65 \times 10^4$  C/mol) である。 $x=0$  は電荷移動反応が発生する場所であり、式 (2.32) の  $\frac{dc_B}{dx}$  は  $x=0$  における濃度勾配である。また、式 (2.32) は拡散が定常においても非定常においても成り立つ境界条件である<sup>(2-12)</sup>。

## 2-2 殺菌性有効塩素生成機構に関する理論

### 2-2-1 有効残留塩素

#### (1) 遊離塩素と結合塩素

有効残留塩素とは、殺菌作用を示す塩素系の総称である。遊離塩素・結合塩素がこれにあたる。遊離塩素とは、次亜塩素酸 ( $\text{HClO}$ ) や次亜塩素酸イオン ( $\text{OCl}^-$ ) である。これらの遊離塩素は、pH 値によって次式のように可逆変化する。



このため、図 2.2.1 に示すように、pH 値によって  $\text{HClO}$  と  $\text{OCl}^-$  の存在比が変わる。殺菌効果は  $\text{HClO}$  が強く、 $\text{OCl}^-$  は著しく弱い。本研究においては、生成された溶液は pH5.0 前後となるため、溶液中の遊離塩素はほぼ  $\text{HClO}$  であると考えられる。遊離塩素は、強い酸化力で細菌細胞の持つ呼吸作用や膜透過性を破壊し、細菌の基本的な代謝機能に回復不能の損傷を与えることで殺菌効果を発揮している。

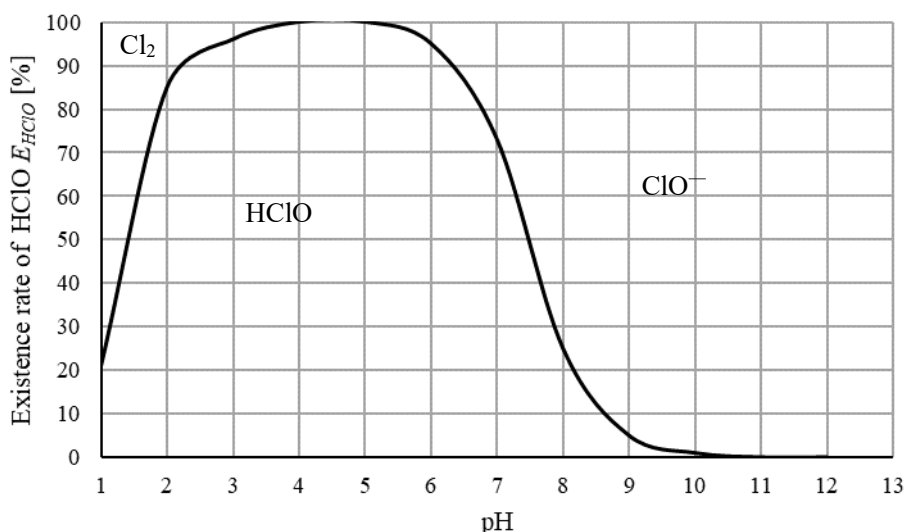


図 2.2.1 塩素の存在比率 <sup>(2-13)</sup>

水中にアンモニアや有機性の窒素化合物が存在する場合、塩素はそれらと反応してクロラミン ( $\text{NH}_2\text{Cl}_x$ ) となる。アンモニアとの反応式を次式に示す。



$\text{NH}_2\text{Cl}$  はモノクロラミン、 $\text{NHCl}_2$  はジクロラミンと呼ばれ、これらを結合塩素という。結合塩素は遊離塩素に比べれば弱いものの、殺菌または消毒力を有する。遊離塩素と同一の効果を発揮するためには、水温 20～25℃、pH7.0 において、遊離塩素の約 25 倍の濃度を必要とする<sup>(2-13)</sup>。

## (2) 塩素処理法

塩素消毒の方法は、アンモニアの反応のさせ方によって主に不連続点塩素処理と結合塩素処理とに分けられる。結合塩素は過剰の遊離塩素と反応して消失してしまうため、水中のアンモニアやその化合物が全て結合塩素に変化し終わった後、さらに塩素ガスの注入量を増やしていくと、結合塩素も遊離塩素も共に消失する。さらに、ある注入量でゼロに近くなり殺菌や消毒の効果を失ってしまう。このときの注入量を不連続点と呼ぶが、不連続点から更に塩素ガスの注入量を増やすと再び遊離残留塩素のみが増加し、殺菌・消毒効果が増す。不連続点を越えた遊離残留塩素による塩素消毒を不連続点塩素処理とよぶ。

また、過剰の遊離残留塩素を出さないようにして結合塩素のみで殺菌または消毒力を発揮させる方法を結合塩素処理と呼ぶ。なお、水道法施行規則で、給水末端の残留塩素濃度は、遊離残留塩素で 0.1 mg/L 以上（結合残留塩素で 0.4 mg/L 以上）保持するよう規定されている。ここで言う残留塩素とは、有効塩素が水中で殺菌作用を起こしたり、汚染物と反応したり、紫外線の作用で分解した後に、なお残留している有効塩素のことである<sup>(2-14)</sup>。

## (3) 次亜塩素酸 (HClO)

HClO は、有効塩素の中で最も強い殺菌力を示す。殺菌消毒剤として、飲料水、果実・野菜の消毒、乳製品製造を始め、各種食品の製造過程において装置、器具などの消毒に広く用いられている。表 2.2.1 に HClO の主な性質を示す。また、HClO は水溶液としてのみ存在し、最高で 25%までの濃厚溶液が得られる。また、熱の影響を受けやすく、水温 44 °C 付近から塩酸 (HCl) と酸素 (O<sub>2</sub>)、塩素酸 (HClO<sub>3</sub>) への分解が促進される。したがって、電気分解時には水溶液の温度に注意する必要がある<sup>(2-15)</sup>。

表 2.2.1 HClO の物性値<sup>(2-15)</sup>

構造式	H — O — Cl
解離定数 (25°C) $k_{\text{HClO}}$ [mol/l]	$2.95 \times 10^{-8}$
分子量 $M_{\text{HClO}}$ [g/mol]	52.45
分解温度 [°C]	44
酸化数	+1

## 2-2-2 次亜塩素酸 (HClO) 生成機構

HClO を電気分解により生成するためには、塩素化合物を電解補助剤として水に添加しなければならない。そこで、本研究では電解補助剤として取扱いが安全で容易な塩化ナトリウム (NaCl) を用いた。NaCl 水溶液を用いたときの HClO の生成過程を以下に述べる。

図 2.2.2 に無隔膜型電解槽を用いた NaCl 水溶液の電気分解による HClO の生成過程を示す。NaCl は水中においてナトリウムイオン Na<sup>+</sup>と塩化物イオン Cl<sup>-</sup>に解離している。電流を流すことで、陽極では、酸化作用により H<sub>2</sub>O が電子を奪われて O<sub>2</sub> と H<sup>+</sup>が生じ、Cl<sup>-</sup>が電子を奪われて Cl<sub>2</sub>が生じる。しかし、Cl<sup>-</sup>はハロゲンイオンであるため、陽極で優先的に反応が行われ、H<sub>2</sub>O の反応はあまり行われない。発生した Cl<sub>2</sub>の大部分は、そのまま気体として外部に流出するが、一部は、H<sub>2</sub>O に溶解して HClO を生成する。また、陰極では、還元作用により H<sub>2</sub>O に電子が与えられて、H<sub>2</sub>と水酸化物イオン OH<sup>-</sup>が生じる。また、陰極で生成された Na<sup>+</sup>は OH<sup>-</sup>と結合し NaOH (水酸化ナトリウム) となるが HCl (塩化水素) や HClO (次亜塩素酸) と結合し NaCl (塩化ナトリウム) や NaClO (次亜塩素酸ナトリウム) になる。また NaClO は殺菌・消毒性及び漂白性などを有し

ており塩素系漂白剤や殺菌剤としても広く使用されている物質である<sup>(2-16)</sup>。

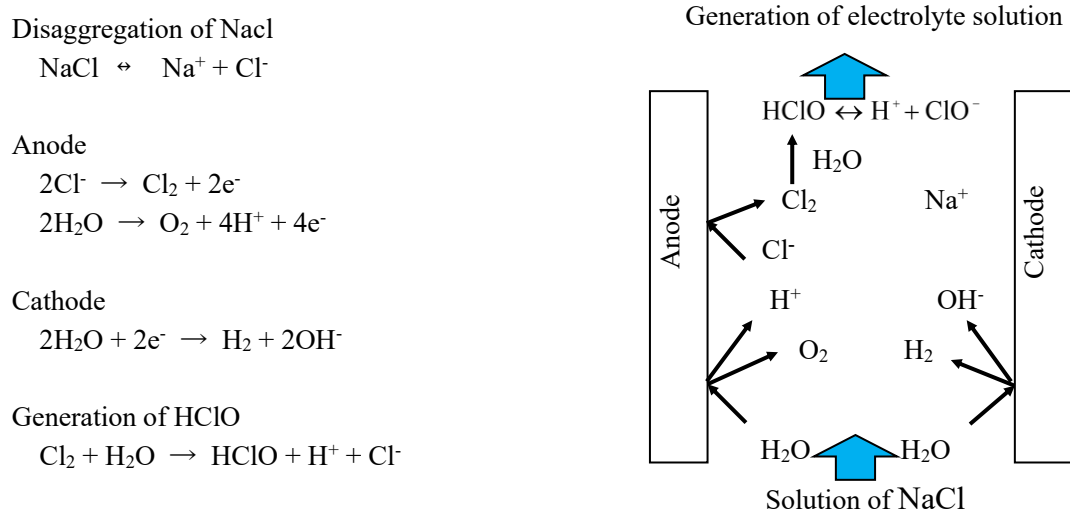


図 2.2.2 HClO の生成過程<sup>(2-16)</sup>

### 2-2-3 次亜塩素酸の理論分解電圧

HClO の生成には、2-2-2 節で述べたように、陽極において  $\text{Cl}_2$  が生成されなくてはならない。ここで、NaCl 水溶液を電気分解することで、 $\text{Cl}_2$  を生成させるために必要な電圧を考える。電圧を考えるにあたり、各電極で発生する標準電極電位を求めなければならない。この標準電極電位よりも大きな電位を与えることで、理論的には溶液の電気分解が生じる。また、標準電極電位は標準生成ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  を用いることで導き出せる。ここで、表 2.2.2 に代表的な標準生成ギブズエネルギーを示す。

表 2.2.2 標準生成ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  [kJ/mol] <sup>(2-17)</sup>

Inorganic compound		Organic compound	
CO	-137.17	CH <sub>4</sub>	-50.72
HCl	-95.30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-32.82
H <sub>2</sub> O (L)	-237.13	CH <sub>3</sub> COOH (L)	-389.9
NO <sub>2</sub>	+51.30	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+209.20
O <sub>3</sub>	+163.2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+68.15
Cation		Anion	
H <sup>+</sup>	0	OH <sup>-</sup>	-157.24
K <sup>+</sup>	-283.27	Cl <sup>-</sup>	-131.23
Na <sup>+</sup>	-261.91	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-108.74
Ag <sup>+</sup>	+77.11	HS <sup>-</sup>	+12.08
Cu <sup>2+</sup>	+65.49	S <sup>2-</sup>	+85.8

電気分解の際、各電極で放出される標準生成ギブズエネルギーは電気エネルギーとして放出される。このため、次式 (2.37) の関係が成り立つ。

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta V \quad (2.37)$$

ここで,  $n$  は反応に関与する電子数[mol],  $F$  はファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ,  $\Delta V$  は電位差[V]を表している.

陽極での反応は,



であり,  $\text{Cl}^-$  から  $\text{Cl}_2$  が生成される. 1 mol の  $\text{Cl}^-$  に対して電子 1 mol が移動することから,  $\text{Cl}_2$  発生に必要な電位差  $\Delta V_{\text{Cl}_2}$  は, 式 (2.37) より,

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{Cl}_2} &= -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \\ &= -\frac{-131.23 \times 10^3}{1 \times 9.65 \times 10^4} = 1.36 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.39)$$

となる.

一方, 陰極においては,

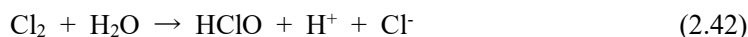


であり,  $\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{H}_2$  が生成する. 1 mol の  $\text{OH}^-$  に対して電子 2 mol が移動することから,  $\text{H}_2$  発生に必要な電位差  $\Delta V_{\text{H}_2}$  は, 式 (2.37) より,

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{H}_2} &= -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \\ &= -\frac{-157.24 \times 10^3}{2 \times 9.65 \times 10^4} = 0.81 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.41)$$

となる.

よって,  $\text{HClO}$  生成のための電気分解として生じる全体の反応は, 式 (2.39), (2.41) の和で与えられるため,



となるので,

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta V_{\text{Cl}_2} + \Delta V_{\text{H}_2} \\ &= 1.36 + 0.81 = 2.17 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.43)$$

となる.

陽極で  $\text{Cl}_2$  を生成するために必要となる理論的な最小の電位差は, 式 (2.43) より 2.17 V である

ことがわかる．また，この電位差を理論分解電圧という．しかし，実際には微量な不純物や，電極における過電圧などの影響により，理論分解電圧よりも高い印加電圧を必要とする．したがって，電流電圧特性を実際に求める必要がある<sup>(2-18)</sup>．

## 2-3 気液二相流に関する理論

### 2-3-1 気液二相流の概要

気液二相流とは気体と液体の混合流のことである。気液二相流は、気相と液相の界面が形を変えて様々な幾何学的形状を示す。また気相が圧縮性を持つので流れの様相は複雑である。したがって、工業装置に関わる気液二相流の流動及び伝熱問題を解明するには、両相それぞれが持つ性質・状態とそれらの時空間分布特性を明らかにしなければならない。そのため気液二相流の流動状態はいくつかの流動様式に分類され、それらにより気液二相流問題の取扱いの簡単化が行われている。

気液二相流の流れを複雑にする要因は、流体の物理的性質（温度、圧力、密度、粘性、表面張力など）、流路系、流体の流量などと、流れの様相自体の複雑さが考えられる。そこで、ある基準条件のもとでの流動様式判別法を示し、他の条件での判別には適当な換算方法を用いるなど、全様式推定の一般化を図ることが進められている。

流動様式の判定を振り返ると、まず目視観察によって行われ、次いで高速度写真、X線撮影法、 $\gamma$ 線、レーザー光線、電極法などが用いられるようになった。とくに判定方法に主観的任意性が介入する欠点を避けるため、客観的判定法の必要性が提言され、現在は流動様式の特徴と特性を的確に表す物理量、例えば静圧、差圧、壁面せん断力、ボイド率などに着目し、その測定値の適切な処理によって流動様式を客観的に判定する方法が種々試みられている。

そこで、気液二相流の流動状況について、観察または何らかの適切な物理量の測定値に基づき分類された流動様式に視点を置いて示す<sup>(2-19)</sup>。

垂直上向き気液二相流の流動様式（図 2.3.1 参照）

〔1〕気泡流

連続した液相中に小気泡が分散した流れ。

〔2〕スラグ流

管路断面を満たすほど大きい特徴的な砲弾形の気泡と小気泡を含む液体部分が、交互に存在する流れ。

〔3〕環状流

気相流量が増え、液相が壁面方向に押しやられ管壁に沿った環状液膜となる流れ。気相は管中心部を連続的にかなりの速度で流れる。

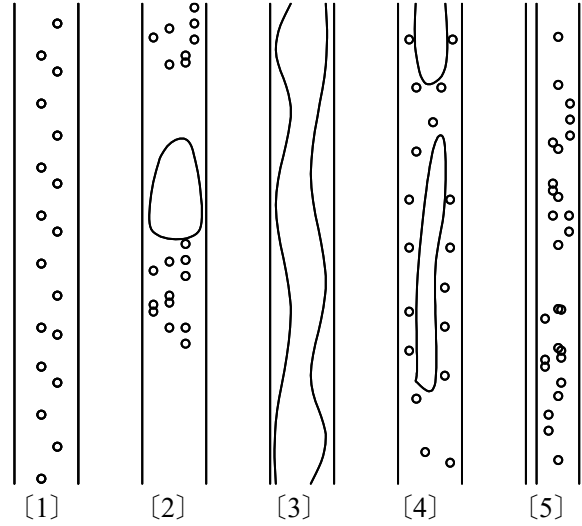
〔4〕フロス流またはチャーン流

スラグ流の液相流量が多い場合で、液体スラグ中に多数の気泡を含んだ流れ。

〔5〕環状噴霧流

環状流の液相流量が多い場合で、気相の管断面中心部（コア部）には多数の液滴を同伴している流れ。液膜中に気泡を伴うときもあり、また気相コア部に液滴の集まったものを含むこともある。




 図 2.3.1 垂直上向き二相流の流動様式<sup>(2-19)</sup>

### 2-3-2 流動様式判定式

流動様式の存在限界または様式間の遷移条件を表す判定式として、数多くの提案がなされている。これらの中で、ひとつの目安となる物理量が管内径  $d$ 、体積含有率（ボイド率） $\alpha$ 、気体容積流量比  $\beta$  である。

ボイド率  $\alpha$  は、一次元流的な場合では全流路面積中で気相が占める面積割合、三次元流では考える点を囲む微小体積中で気相が占める体積割合と定義され、次式で表わされる。

$$\alpha_L + \alpha_G = 1 \quad (2.44)$$

ここで、添字の  $L, G$  はそれぞれ液相、気相を表す。また、もうひとつの目安である物理量、気体容積流量比  $\beta$  は、全容積流量に対する気相の容積流量の比であり、次式で定義される。

$$\beta = \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} = \frac{j_G}{j_G + j_L} \quad (2.45)$$

ここで、 $j_L, j_G$  はそれぞれ液相、気相の容積流束を表し、次のような関係がある。

$$\frac{Q_G}{A_G + A_L} = v_G \alpha_G \equiv j_G \quad (2.46)$$

$$\frac{Q_L}{A_G + A_L} = v_L \alpha_L \equiv j_L \quad (2.47)$$

ここで、 $A_G, A_L$  は気相、液相の断面積、 $v_L, v_G$  はそれぞれ液相、気相の速度を表す。

このボイド率、気体容積流量比を流動様式の判定量として用いると、過去の研究から以下に示した式が用いられることが分かっている<sup>(2-20)</sup>。

気泡流の存在限界

$$\beta < 1.071 - 0.727 \frac{(j_G + j_L)^2}{d} \quad (2.48)$$

気泡流からスラグ流への遷移式

$$\alpha_G = 0.2 \quad (2.49)$$

$$\alpha_G = 0.3 \quad (2.50)$$

$$j_G = 0.56j_L + 0.16 \left[ \frac{gd(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L} \right]^{0.5} \quad (2.51)$$

気泡流からチャーン流への遷移式

$$\frac{j_G}{\sqrt{gd}} = 0.45 \left( \frac{j_G + j_L}{\sqrt{gd}} \right)^{0.75} \quad (2.52)$$

気泡流から環状噴霧流への遷移式

$$0.5 < (1 - \beta) < 0.7 \quad (2.53)$$

## 参考文献

- (2-1) 米山宏, 電気化学, (1986), p. 32, 大日本図書
- (2-2) 米山宏, 電気化学, (1986), pp. 32-35, 大日本図書
- (2-3) 米山宏, 電気化学, (1986), p. 41, 大日本図書
- (2-4) 米山宏, 電気化学, (1986), pp. 29-30, 大日本図書
- (2-5) 藤嶋昭, 相沢益男, 井上徹, 電気化学測定法(上), (1984), pp. 1-5, 技報堂
- (2-6) 米山宏, 電気化学, (1986), pp. 14-15, 大日本図書
- (2-7) 米山宏, 電気化学, (1986), p. 100, 大日本図書
- (2-8) 電気化学通信教育会, 電気学会電気講座 電気化学, (1976), pp. 122-124
- (2-9) 小久見善人, 新世代工学シリーズ 電気化学, (2000), p. 47, オーム社
- (2-10) 藤嶋昭, 相沢益男, 井上徹, 電気化学測定法(上), (1984), pp. 132-135, 技報堂
- (2-11) 電気化学通信教育会, 電気学会電気講座 電気化学, (1976), pp. 157-158
- (2-12) 電気化学通信教育会, 電気学会電気講座 電気化学, (1976), pp. 162-163

- (2-13) 川北和徳, 上水道工学, (1985), pp. 112-113, 森北出版
- (2-14) 川北和徳, 上水道工学, (1985), p. 114, 森北出版
- (2-15) 次亜塩素酸の科学 基礎と応用, (2012), pp. 13-17, 米田出版
- (2-16) 次亜塩素酸の科学 基礎と応用, (2012), pp. 65-66, 米田出版
- (2-17) HEISHIN THE ENGINEER'S BOOK, volume19, [https://www.engineer-book.com/ebw/Table\\_sort\\_stdenthalpy\\_stdentropy\\_sort.do?table\\_name=stdenthalpy\\_stdentropy](https://www.engineer-book.com/ebw/Table_sort_stdenthalpy_stdentropy_sort.do?table_name=stdenthalpy_stdentropy),  
閲覧日 2023/12/20
- (2-18) 米山宏, 電気化学, (1986), p. 71, 大日本図書
- (2-19) 日本機械学会, 気液二相流技術ハンドブック, (2006), pp. 1-2, コロナ社
- (2-20) 日本機械学会, 気液二相流技術ハンドブック, (2006), pp. 8-17, コロナ社

## 第 3 章 実験計画法

- 3-1 実験計画法概要
- 3-2 実験計画法の原理
- 3-3 直交配列法を用いた方法
- 3-4 直交配列表を用いた有意検定（交互作用を考慮しない場合）

### 3-1 実験計画法概要

実験計画法とは、必要なデータを最小規模の実験で得るための実験の仕方の設計と、実験によって得たデータから必要な情報を得るための解析の方法で、数理統計学を応用した方法である。実験計画法を用いることによって、次のようなことができる。

- ・多くの因子の中から、特性に大きな影響を持つ要因を見つけ出す
- ・取り上げた要因以外の要因が全体にどの程度影響しているかを知る
- ・特性が最も良くなる条件を知る
- ・特性の真の値を推測する

工業における実験計画法は、製品の改良や改善、コスト低減といった製品の開発や設計における技術課題の解決、品質管理や製造における問題の解決に際して、固有技術からのアプローチに加えて帰納的にアプローチする方法として広く活用されている<sup>(3-1)</sup>。本研究では印加電流、投入流量、NaCl 水溶液濃度、電極板間隔、電極板アスペクト比の 5 つのパラメータのそれぞれの寄与度を確認する。これによりどのパラメータを重視して運転したらよいか提案を行う。

### 3-2 実験計画法の原理

実験計画法において基本となる原理として、次の 5 つがあげられる。

#### 1) 無作為化の原理

無作為化の原理とは、実験に取り上げなかった要因の影響が、実験結果に偏って入ってくるのを避けるために実験を無作為化することという。実験を無作為化することによって、実験結果に入ってくる実験の場の影響を確率変数としてとらえることができるので、統計解析が可能になるのである。

#### 2) 繰り返しの原理

繰り返しの原理とは、実験結果の再現性を高めるために、同じ実験を繰り返すことという。実験を繰り返すことによって、実験結果の検出力を高め、推定の精度を高めることができる。

#### 3) 小分けの原理

小分けの原理とは、要因効果の検出力を高めるために、実験の場を空間的や時間的に分けることによって、できるだけ均一なものにすることをいう。一般に、空間的や時間的に近いものほど同じような性質をもっている。実験日原材料ロットなどのように、実験の場をばらつかせる要因を積極的に実験に組み入れることによって、要因効果の検出力を高めることができる。

#### 4) 交絡の原理

交絡とは、2 つ以上の要因が絡み合っているために、目的とする要因の効果が分離できないことという。交絡の原理とは、実験の規模を小さくするために、あらかじめ効果がないと分かっている要因を、実験に取り上げた要因に積極的に交絡させることという。原則として、要因相互の交絡は避けるべきであるが、固有技術の知識や経験から、効果に影響しないと分かっている要因を積極的に実験に取り上げる要因に交絡させることによって、実験の効率を高めることができる。

#### 5) 直交化の原理

直交化の原理とは、同じ回数の実験から高い検出力で信頼性の高い推定結果を得るために、直交したデータをとることをいう。直交したデータとは、たとえば 2 つの因子  $A$  と  $B$  を取り上げてそれぞれを 2 水準に設定し、 $A_1B_2 \sim A_2B_2$  の水準組み合わせで順序を無作為化して実験した場合に得られる表 3.1 に示すデータである。

表 3.1 直交化されたデータ<sup>(3-2)</sup>

	$B_1$	$B_2$	平均
$A_1$	$x_{11}$	$x_{12}$	$\bar{x}_1$
$A_2$	$x_{21}$	$x_{22}$	$\bar{x}_2$
平均	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}$

$\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  との差：因子  $A$  の効果

$\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  との差：因子  $B$  の効果

表 3.1 において、 $x_{11}$  は  $A_1B_1$ 、 $x_{21}$  は  $A_2B_1$ 、 $x_{12}$  は  $A_1B_2$ 、 $x_{22}$  は  $A_2B_2$  のデータ、 $\bar{x}_1$  は  $A_1$  における平均値、 $\bar{x}_2$  は  $A_2$  における平均値、 $\bar{x}_1$  は  $B_1$  における平均値、 $\bar{x}_2$  は  $B_2$  における平均値、 $\bar{x}$  は全データの平均値を意味する。

$\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  は、いずれも  $B_1$  と  $B_2$  の効果が平均して入っているので、 $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  との差は因子  $A$  の効果を表している。同様に、 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$  はいずれも  $A_1$  と  $A_2$  の効果が平均して入っているので  $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$  との差は因子  $B$  の効果を表している。このように、それぞれの因子の効果が他の因子の効果に影響されずに取り出せるように得られたデータを直交しているという<sup>(3-2)</sup>。

### 3-3 直行配列表を用いた方法

直交配列表による方法は、直交配列表に割付けた因子の水準組合せにもとづいて行う実験の計画と解析の方法である。直交配列表による方法は、一部実施法と交絡法の原理を用いているので、取り上げた因子のすべての水準組合せで実験することなく、必要とする情報を得ることができる。直交配列表を用いることによって、実験の規模をさほど大きくせず多くの因子を一度に取り込んだ実験が可能になる。

$2^2$  型の要因配置法による実験で直交配列表の性質を説明する。 $2^2$  型の要因配置法による実験は、2 水準の因子 2 つを取り上げた二元配置で、繰り返しが無い場合の実験である。2 つの因子を  $A$ 、 $B$  とし、因子  $A$  の水準を  $A_1$ 、 $A_2$ 、因子  $B$  の水準を  $B_1$ 、 $B_2$  とすると、この実験結果のデータは表 3.2 のように表わされる<sup>(3-3)</sup>。

表 3.2  $2^2$  型の要因配置実験のデータ<sup>(3-3)</sup>

	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$x_{11}$	$x_{12}$
$A_2$	$x_{21}$	$x_{22}$

この実験におけるデータの構造は次式で表わされる。

$$x_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (3.1)$$

ここで

$$\sum \alpha_i = 0, \quad \sum \beta_j = 0, \quad \sum_i (\alpha\beta)_{ij} = 0, \quad \sum_j (\alpha\beta)_{ij} = 0, \quad \varepsilon_{ij} \in N(0, \sigma_e^2)$$

$$i = 1, 2, j = 1, 2$$

また,  $\mu$  は一般平均,  $\alpha_i$  は因子  $A$  の効果,  $\beta_i$  は因子  $B$  の効果,  $(\alpha\beta)_{ij}$  は因子  $A$  と  $B$  の交互作用効果,  $\varepsilon_{ij}$  は誤差,  $\sigma_e^2$  は誤差分散である. ただし, 繰り返しをしていないので交互作用  $A \times B$  は誤差と交絡している.

ここでは,  $i = 1, 2, j = 1, 2$  あるから次のようになる.

$$\sum \alpha_i = 0 \text{ は, } \alpha_1 + \alpha_2 = 0$$

$$\sum \beta_j = 0 \text{ は, } \beta_1 + \beta_2 = 0$$

$$\sum_i (\alpha\beta)_{ij} = 0 \text{ は, } j = 1 \text{ のとき, } (\alpha\beta)_{11} + (\alpha\beta)_{21} = 0$$

$$j = 2 \text{ のとき, } (\alpha\beta)_{12} + (\alpha\beta)_{22} = 0$$

$$\sum_j (\alpha\beta)_{ij} = 0 \text{ は, } i = 1 \text{ のとき, } (\alpha\beta)_{11} + (\alpha\beta)_{12} = 0$$

$$i = 2 \text{ のとき, } (\alpha\beta)_{21} + (\alpha\beta)_{22} = 0$$

これらのことを図 3.1 で説明する.

表 3.2 の  $x_{11}, x_{12}, x_{21}, x_{22}$  の母数をそれぞれ  $\mu_{11}, \mu_{12}, \mu_{21}, \mu_{22}$  とすると, 因子  $A$  の水準  $A_1, A_2$  における効果  $\alpha_1, \alpha_2$ , 因子  $B$  の水準  $B_1, B_2$  における効果  $\beta_1, \beta_2$ , 交互作用  $A \times B$  の各水準における効果  $(\alpha\beta)_{11}, (\alpha\beta)_{12}, (\alpha\beta)_{21}, (\alpha\beta)_{22}$  は, それぞれ図 3.1 のように表わすことができる.

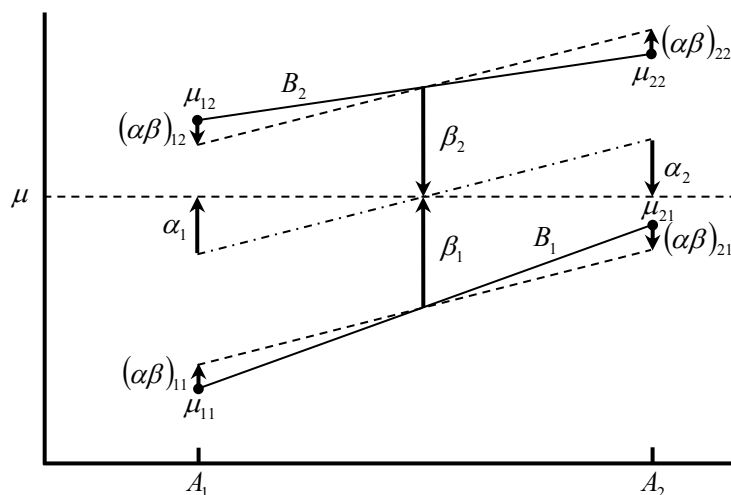


図 3.1 因子 A と B の効果と交互作用効果<sup>(3,4)</sup>

図 3.1 において, 因子  $A$  の水準  $A_1$  と  $A_2$  における効果  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  に着目すると,  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  は矢印の向きは異なるが大きさは同じである. したがって  $\alpha_1 + \alpha_2 = 0$  となる. これを次のように表す.

$$\alpha_1 = -\alpha_2 \equiv \alpha \quad (3.2)$$

因子  $B$  の水準  $B_1$  と  $B_2$  における効果  $\beta_1$  と  $\beta_2$  についても, 同様に  $\beta_1 + \beta_2 = 0$  となる. これを次のように表す.

$$\beta_1 = -\beta_2 \equiv \beta \quad (3.3)$$

交互作用効果  $A \times B$  がある場合には、図 3.1 に示すように  $\mu_{12}$  と  $\mu_{22}$  を結ぶ線は平行にはならない。

図 3.1 において、水準  $A_1$  における交互作用効果  $(\alpha\beta)_{11}$  と  $(\alpha\beta)_{12}$  に着目すると、 $(\alpha\beta)_{11}$  と  $(\alpha\beta)_{12}$  は矢印の向きは異なるが大きさは同じである。したがって、 $(\alpha\beta)_{11} + (\alpha\beta)_{12} = 0$  であるから、 $(\alpha\beta)_{11} = -(\alpha\beta)_{12}$  となる。

水準  $A_1$  における交互作用効果  $(\alpha\beta)_{21}$  と  $(\alpha\beta)_{12}$  に着目すると、 $(\alpha\beta)_{21}$  と  $(\alpha\beta)_{12}$  は矢印の向きは異なるが大きさは同じである。したがって、 $(\alpha\beta)_{21} + (\alpha\beta)_{12} = 0$  であるから、 $(\alpha\beta)_{21} = -(\alpha\beta)_{12}$  となる。

同様にして、水準  $B_1$  における交互作用効果は  $(\alpha\beta)_{11} + (\alpha\beta)_{21} = 0$  であるから、 $(\alpha\beta)_{11} = -(\alpha\beta)_{21}$  となる。

また、水準  $B_2$  における交互作用効果は  $(\alpha\beta)_{12} + (\alpha\beta)_{22} = 0$  であるから、 $(\alpha\beta)_{12} = -(\alpha\beta)_{22}$  となる。

以上を次のように表す。

$$(\alpha\beta)_{11} = -(\alpha\beta)_{22} = -(\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} \equiv \alpha\beta \quad (3.4)$$

式(3.2)~(3.4)を用いて、表 3.2 のデータを表すと次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x_{11} &= \mu + \alpha_1 + \beta_1 + (\alpha\beta)_{11} + \varepsilon_{11} = \mu + \alpha + \beta + \alpha\beta + \varepsilon_{11} \\ x_{12} &= \mu + \alpha_1 + \beta_2 + (\alpha\beta)_{12} + \varepsilon_{12} = \mu + \alpha - \beta - \alpha\beta + \varepsilon_{12} \\ x_{21} &= \mu + \alpha_2 + \beta_1 + (\alpha\beta)_{21} + \varepsilon_{21} = \mu - \alpha + \beta - \alpha\beta + \varepsilon_{21} \\ x_{22} &= \mu + \alpha_2 + \beta_2 + (\alpha\beta)_{22} + \varepsilon_{22} = \mu - \alpha - \beta + \alpha\beta + \varepsilon_{22} \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

式(3.5)の  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha\beta$  を推定するには最小二乗法を用いる。すなわち、残差（実測値と推定値の差）の二乗和が最小になるときの  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha\beta$  を推定する。  $x_{11}$ ,  $x_{12}$ ,  $x_{21}$ ,  $x_{22}$  の残差をそれぞれ  $e_{11}$ ,  $e_{12}$ ,  $e_{21}$ ,  $e_{22}$  で表すと、式(3.5)より次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} e_{11} &= x_{11} - (\hat{\mu} + \hat{\alpha} + \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta}) \\ e_{12} &= x_{12} - (\hat{\mu} + \hat{\alpha} - \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta}) \\ e_{21} &= x_{21} - (\hat{\mu} - \hat{\alpha} + \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta}) \\ e_{22} &= x_{22} - (\hat{\mu} - \hat{\alpha} - \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta}) \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

残差の二乗和が最小になるときの  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ ,  $\hat{\alpha\beta}$  は、次式を  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ ,  $\hat{\alpha\beta}$  のそれぞれで偏微分してゼロとおいて求める。

$$\begin{aligned} e_{11}^2 + e_{12}^2 + e_{21}^2 + e_{22}^2 &= \{x_{11} - (\hat{\mu} + \hat{\alpha} + \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta})\}^2 + \{x_{12} - (\hat{\mu} + \hat{\alpha} - \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta})\}^2 \\ &\quad + \{x_{21} - (\hat{\mu} - \hat{\alpha} + \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta})\}^2 + \{x_{22} - (\hat{\mu} - \hat{\alpha} - \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta})\}^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$



式(3.7)において  $e_{11}^2 + e_{12}^2 + e_{21}^2 + e_{22}^2 = e^2$  とし, この  $e^2$  を  $\hat{\mu}$  で次のように偏微分してゼロとおく.

$$\begin{aligned}\frac{\partial e^2}{\partial \hat{\mu}} &= -2\{ (x_{11} - \hat{\mu} - \hat{\alpha} - \hat{\beta} - \widehat{\alpha\beta}) + (x_{12} - \hat{\mu} - \hat{\alpha} + \hat{\beta} + \widehat{\alpha\beta}) \\ &\quad + (x_{21} - \hat{\mu} + \hat{\alpha} - \hat{\beta} + \widehat{\alpha\beta}) + (x_{22} - \hat{\mu} + \hat{\alpha} + \hat{\beta} - \widehat{\alpha\beta}) \} \\ &= -2(x_{11} + x_{12} + x_{21} + x_{22} - 4\hat{\mu}) = 0\end{aligned}$$

これより,  $\hat{\mu}$  は次のようになる.

$$\hat{\mu} = \frac{x_{11} + x_{12} + x_{21} + x_{22}}{4} = \bar{\bar{x}}$$

次に,  $e^2$  を  $\hat{\alpha}$  で次のように偏微分してゼロとおく.

$$\begin{aligned}\frac{\partial e^2}{\partial \hat{\alpha}} &= -2\{ -(x_{11} - \hat{\mu} - \hat{\alpha} - \hat{\beta} - \widehat{\alpha\beta}) - (x_{12} - \hat{\mu} - \hat{\alpha} + \hat{\beta} + \widehat{\alpha\beta}) \\ &\quad + (x_{21} - \hat{\mu} + \hat{\alpha} - \hat{\beta} + \widehat{\alpha\beta}) + (x_{22} - \hat{\mu} + \hat{\alpha} + \hat{\beta} - \widehat{\alpha\beta}) \} \\ &= -2(-x_{11} - x_{12} + x_{21} + x_{22} + 4\hat{\alpha}) = 0\end{aligned}$$

これより,  $\hat{\alpha}$  は次のようになる.

$$\hat{\alpha} = \frac{x_{11} + x_{12} - x_{21} - x_{22}}{4} = \frac{\bar{x}_{1\cdot} - \bar{x}_{2\cdot}}{2}$$

同様にして, 求めた  $\hat{\beta}$  と  $\widehat{\alpha\beta}$  を, 上で求めた  $\hat{\mu}$  と  $\hat{\alpha}$  を含めて次に示す.

$$\left. \begin{aligned}\hat{\mu} &= \frac{x_{11} + x_{12} + x_{21} + x_{22}}{4} = \bar{\bar{x}} \\ \hat{\alpha} &= \frac{x_{11} + x_{12} - x_{21} - x_{22}}{4} = \frac{\bar{x}_{1\cdot} - \bar{x}_{2\cdot}}{2} \\ \hat{\beta} &= \frac{x_{11} - x_{12} + x_{21} - x_{22}}{4} = \frac{\bar{x}_{\cdot 1} - \bar{x}_{\cdot 2}}{2} \\ \widehat{\alpha\beta} &= \frac{x_{11} - x_{12} - x_{21} + x_{22}}{4}\end{aligned}\right\} (3.8)$$

式(3.8)より, 次が成り立つ.

$$\begin{aligned}
 x_{11} &= \hat{\mu} + \hat{\alpha} + \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta} \\
 x_{12} &= \hat{\mu} + \hat{\alpha} - \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta} \\
 x_{21} &= \hat{\mu} - \hat{\alpha} + \hat{\beta} - \hat{\alpha\beta} \\
 x_{22} &= \hat{\mu} - \hat{\alpha} - \hat{\beta} + \hat{\alpha\beta}
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

この式の $\hat{\mu}$ ,  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ ,  $\hat{\alpha\beta}$ の係数とデータとの関係を表 3.3 のように表す. この表のデータ  $x_{11}$ ,  $x_{12}$ ,  $x_{21}$ ,  $x_{22}$  は,  $\hat{\alpha}$ の列を  $A$ ,  $\hat{\beta}$ の列を  $B$  とした結果として, 得られたものである.

表 3.3 データと母数の推定値の係数との関係<sup>(3-5)</sup>

データ	$\hat{\mu}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{\beta}$	$\hat{\alpha\beta}$
$x_{11}$	1	1	1	1
$x_{12}$	1	1	-1	-1
$x_{21}$	1	-1	1	-1
$x_{22}$	1	-1	-1	1

表 3.3 は, 次の性質を持っている.

- 1) 任意の 2 列の数字の積和はゼロになる. このことから直交配列表といわれている.
- 2)  $\hat{\alpha}$ と $\hat{\beta}$ の列に対応する数字を行ごとに掛けると,  $\hat{\alpha\beta}$ の列の数字になる.
- 3)  $\hat{\mu}$ の列を除く任意の 2 列の数字を行ごとに掛けると, もう 1 つの列の数字になる.
- 4) 因子  $A$  と  $B$  を $\hat{\mu}$ の列を除く任意の 2 列に割付けると, この 2 つの列の数字を行ごとに掛けて得られる数字の列が交互作用  $A \times B$  の列になる.
- 5) 各列の数字は, 式(5.8)において 1/4 を除いたデータに掛かる係数と同じである. したがって, この表から $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha\beta$ といった母数を次式を用いて推定することができる<sup>(3-5)</sup>.

$$\text{母数の推定} = \frac{\text{該当する列の数字とそれに対応するデータとの積和}}{\text{実験回数}} \tag{3.10}$$

### 3-4 直交配列表を用いた有意検定 (交互作用を考慮しない場合)

交互作用を考慮する必要がない 2 水準の因子を取り上げて実験するとき, 取り上げた因子のすべての水準組合せで実験すると実験規模が大きくなりすぎる場合に適用する方法で次のことを知ることができる.

- ・問題とする特性に対して, 取り上げた因子は効果があるか
- ・問題とする特性に対して, 効果がある因子のすべての水準組合せにおける特性値の母平均はどのような値か
- ・特性値が最も良くなるときの因子の水準組合せはどれで, その水準組合せにおける母平均はどのような値か
- ・実験誤差の大きさはどの程度か

なお, 誤差 $\varepsilon$ に関しては独立性, 等分散性, 不偏性, 正規性が成り立つことを前提としている<sup>(3-6)</sup>.

データ数を  $N$ ，列番  $i$  における水準 1 のデータの和を  $T_{i[1]}$ ，水準 2 のデータの和を  $T_{i[2]}$  とすると，列番  $i$  における平方和  $S_i$  は次式で求められる．

$$S_i = \frac{(T_{i[1]})^2 + (T_{i[2]})^2}{N/2} - CT \quad (3.11)$$

ここで，修正項  $CT$  は次式で求める．

$$CT = \frac{(T_{i[1]} + T_{i[2]})^2}{N} \quad (3.12)$$

式(3.11)は，次式で表すことができる．

$$S_i = \frac{(T_{i[1]} - T_{i[2]})^2}{N} \quad (3.13)$$

因子と誤差の平方和は，それらを割付けた列の平方和である．因子の自由度  $v_A$  は 1 であり，誤差の列が 2 列以上ある場合は，誤差の自由度は誤差の列の自由度の和，すなわち誤差の列の数になる．また，要因ごとの分散  $V_A$ ，要因効果を検定するための有意水準  $\alpha$  における棄却域  $F_0$  は次で表わされる．

$$V_A = \frac{S_A}{v_A} \quad (3.14)$$

$$F_0 = \frac{V_A}{V_e} \quad (3.15)$$

ここで  $V_e$  は誤差分散を表す．有意水準を指定して検定する場合，有意でない要因は無視する．無視する因子は，次式を用いて誤差にプールする．ただし，固有技術等から判断して無視できない場合には，有意でなくても誤差にプールしない．

$$V'_e = \frac{S_e + \text{無視する因子の平方和の和}}{v_e + \text{無視する因子の自由度の和}} = \frac{S'_e}{v'_e} \quad (3.16)$$

この新しい誤差分散を用いて，さらに新しい有意水準を決め，より実験に寄与する要因の検定を行う<sup>(3-7)</sup>．

## 参考文献

- (3-1) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅰ，(2002)，pp. 2-6，日科技連出版
- (3-2) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅰ，(2002)，pp. 7-9，日科技連出版
- (3-3) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅱ，(2002)，p. 2，日科技連出版
- (3-4) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅱ，(2002)，p. 3，日科技連出版
- (3-5) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅱ，(2002)，pp. 4-7，日科技連出版
- (3-6) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅱ，(2002)，p. 13，日科技連出版
- (3-7) 二見良治，西敏明，課題解決のための実験計画法Ⅱ，(2002)，pp. 16-18，日科技連出版

## 第 4 章 実験装置及び実験方法

### 4-1 実験装置

#### 4-1-1 流水式電解装置概要

#### 4-1-2 構成機器

#### 4-1-3 測定器具

### 4-2 実験方法

#### 4-2-1 電流電圧特性測定

#### 4-2-2 次亜塩素酸濃度測定実験手順

#### 4-2-3 可視化像撮影手順

#### 4-2-4 測定器具の検定

## 4-1 実験装置

### 4-1-1 流水式電解装置概要

本研究では、実験装置として流水式電解装置を使用する。電解装置の写真を図 4.1 に示す。実験装置全体は図 4.2 に示す。実験装置は電解装置本体、チューブポンプ (AZ ONE 製)、電気分解用電源装置、電圧測定用デジタルマルチメーター、電流測定用デジタルマルチメーター、検査・排水用ビーカーから構成される。

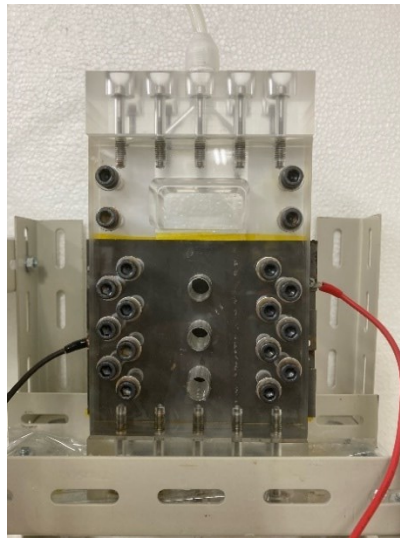
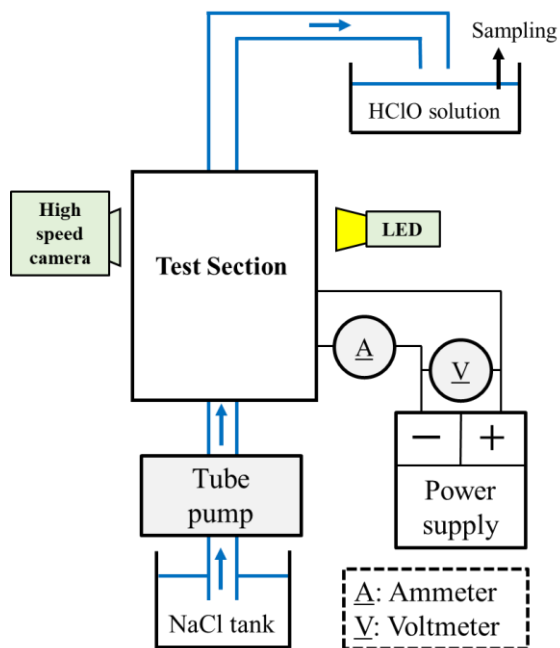
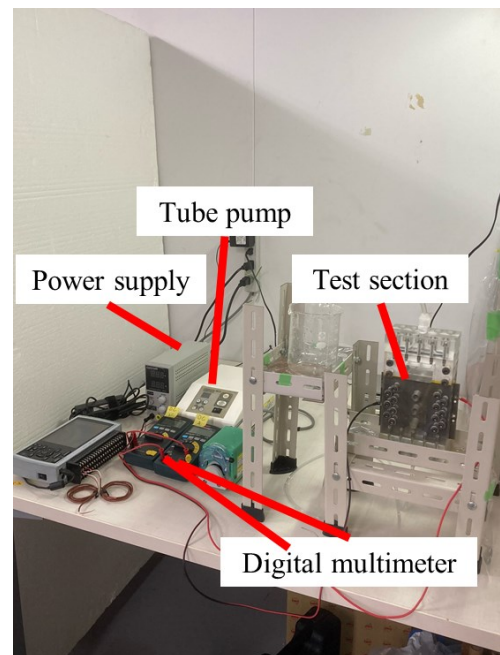


図 4.1 電解装置



(a) 実験装置概略



(b) 実験装置全体

図 4.2 実験装置

電解装置の電極板間隔は、テフロン板のスペーサーを電極板の間に挟むことで調整している。テフロン板を使用する理由として次亜塩素酸と反応しないためである。スペーサーの厚みは 5.0 mm とした。電極板は、チタン製であり、アスペクト比を  $\gamma$  とすると、縦 100 mm、横 50 mm の  $\gamma = 2$  のものを使用する。また、用いた電極板の厚さは 0.5 mm であり、幅 130 mm、長さ 100 mm、であり、表面に厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  の Pt コーティングを施している。

また、電解部分上部には装置内部の流れを可視化できるように縦 20 mm、横 50 mm の透明アクリル製の窓が設けてある。また、表 4.1 にテストセクションの仕様を示す。

表 4.1 テストセクション仕様

アスペクト比 $\gamma$	2
電極板間隔 $d$ [mm]	5.0
電解面積 $S$ [ $\text{m}^2$ ]	0.0050

チタン電極板は装置側面に外部電源接続用端子を接続している。部品の組み立てにはそれぞれの部品に基準面を設け、基準面を合わせながら組み立てることにより組み立て誤差が最小になるように設計した。装置材料には、次亜塩素酸に耐性をもつアクリル樹脂を使用しており、各部品の接着面に O リングを取り付けるとともに、表面にはフッ素グリースを塗布することで水漏れを防いだ。装置側面、母材を繋ぐ六角ボルトの隙間からの水漏れを防ぐために、平座金で O リングを抑える構造にした。

電解装置の入口に整流部が設けられており、電解質溶液が一様流分布形で流れるように設計されている。入口部分には投入用に内径 3 mm のタイゴンチューブを取り付け、出口部分にはサンプリング用として内径 6 mm のポリエチレンチューブを取り付けた。チューブポンプにより送られた電解質溶液は、電解装置を通過後、ポリエチレンチューブより排水される。

可視化像撮影のため高速度カメラを用いて撮影を行う。高速度カメラに可動式支持台を付けることにより各軸方向の微調整を可能にした。また、微細な気泡を明瞭に捉えるため、高速度カメラにはズームレンズを使用した。また、光量の確保のため、背面から LED を用いて照射した。

### 4-1-2 構成機器

本節では，本実験装置を構成する機器や，各種計測機器について述べる．

#### (1) チューブポンプ：AS ONE, Multitube pump, PHU-1/COU-3

本機構では，作成した NaCl 水溶液をテストセクションに投入する．回転数で投入流量を制御し，回転数が  $0\sim 50\text{ min}^{-1}$  の範囲で投入流量を決定する．また，使用するチューブの径で投入流量を変更できる．図 4.3 にチューブポンプの写真を示す．また，表 4.2 にチューブポンプの仕様について示す．



図 4.3 チューブポンプ

表 4.2 チューブポンプ仕様

AS ONE Multitube pump Pump head unit PHU-1/ Control unit COU-3	
寸法 [mm]	ポンプヘッドユニット 70 × 126 × 87 コントロールユニット 165 × 252 × 99
チューブ径 / 流量範囲	φ 1 × 3 mm / 8 ~ 210 mL/h φ 2 × 2 mm / 23 ~ 600 mL/h φ 3 × 5 mm / 45 ~ 1,100 mL/h
回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	0 ~ 50
流量精度	±2 %
最大流圧 [MPa]	MAX 0.20
動作粘度 [MPa]	MAX 2,000
動作温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-10 ~ 100
チューブ材質	Sillicon, Tygon
チューブ利用数	1
電源	AC100 V , 50/60 Hz

## (2) 電圧測定用マルチメータ，電流測定用マルチメータ：三和電気計器，CD771

本機構の電圧測定用マルチメータと電流測定用マルチメータは電圧，電流の両方を測定できるものを 2 つ使用して電圧，電流を測定する．図 4.4 にマルチメータの写真を示す．また，表 4.3 にマルチメータの仕様を示す．



図 4.4 デジタルマルチメータ

表 4.3 デジタルマルチメータ仕様

三和電気計器 デジタルマルチメータ CD771 型			
レンジ	4.000 [V]	確度	±(0.9%rdg+2dgt)
		入力抵抗 [MΩ]	約 11
	4.000 [A]	確度	±(2.0%rdg+3dgt)
		入力抵抗 [MΩ]	0.01
動作方式		Δ-Σ 方式	
動作温度/湿度		5℃～40℃, 80%RH 以下ただし結露なし	
電源		単 3 電池(R6P)2 本	
寸法 [mm]		166(L)×82(W)×44(D)	
質量 [g]		360	

## (5) 直流安定化電源：CUSTOM，DPS-3005

本機構は，テストセクションで NaCl 水溶液の電気分解を行う際に電流を流すために使用する．電流は直流で流れ，電流，電圧のどちらかの制御を行う．図 4.5 に直流安定化電源の写真を示す．また，表 4.5 に直流安定化電源の仕様を示す．





図 4.5 直流安定化電源

表 4.5 直流安定化電源仕様

DPS-3005	
入力電圧[V]	AC100±10, 50Hz/60Hz
出力電圧[V]	0～30.0
出力電流[A]	0～5.0
電圧表示部確度[%]	±(1+5dgrt)
電流表示部確度[%]	±(2+5dgrt)
効率	85%以上
サイズ[mm]	70(W)×150(H)×220(D)
重量[kg]	1.35

### 4-1-3 測定器具

本節では，本実験で使用する測定器具について述べる．

#### (1) パーソナル電子天秤：エー・アンド・デイ，Personal electronic balance, EJ-610B

本器具は，投入する NaCl 水溶液を作成する際，生成水や塩化ナトリウムの質量を測定するために使用する．図 4.6 に電子天秤の写真を示す．また，表 4.6 に電子天秤の仕様を示す．



図 4.6 電子天秤

表 4.6 電子天秤仕様

パーソナル電子天秤 EJ-610B	
秤量 [g]	610
最小表示 [g]	0.01
再現性 [g]	0.01
直線性 [g]	±0.03
計量皿寸法 [mm]	φ110
質量 [g]	870

#### (2) マイクロピペット：Micropipette, NPX-1000, LH0301009

本器具は，サンプリングした次亜塩素酸の希釈を行うために使用する．また，サンプリングした次亜塩素酸は生成濃度によって希釈倍率を変更しており，そのために 1 mL のピペットと 10 mL のピペットの 2 種類を使用する．図 4.7 にマイクロピペットの写真を示す．また，表 4.7 に 1 mL，表 4.8 に 10 mL ピペットの仕様を示す．



図 4.7 1mL ピペット(左), 10mL ピペット(右)

表 4.7 1 mL ピペット仕様

NPX-1000	
容量範囲 [ $\mu$ L]	100~1,000
測定容量 [ $\mu$ L]	1,000
精度 [%]	$\pm 0.7$
再現性 [%]	$< 0.2$

表 4.8 10 mL ピペット仕様

LH0301009	
容量範囲 [mL]	1~10
測定容量 [mL]	10
精度 [%]	$\pm 0.6$
再現性 [%]	$< 0.2$

## (3) ポケット残留塩素計：Pocket residual chlorine meter, DR300

本器具は，サンプリングした次亜塩素酸の濃度を測定するために使用する．本器具の測定範囲内まで希釈した電解次亜塩素酸水をサンプリングセルに入れ，遊離塩素測定試薬を投入し，次亜塩素酸濃度の測定を行う．図 4.8 にポケット残留塩素計，サンプリングセルの写真を示す．また，表 4.9 にポケット残留塩素計の仕様を示す．



図 4.8 ポケット残留塩素計(左), サンプルングセル(右)

表 4.9 ポケット残留塩素計仕様

DR300 ポケット残留塩素計	
測定方法	吸光測定法
分析方法	DPD
波長 [nm]	528±2
光源	発光ダイオード
寸法 [cm]	6.9(W)×15.7(H)×3.4(D)
質量 [kg]	0.25
測定範囲 [mg/L]	0～2.00
電源要件	単 4 電池 4 本
動作環境	0～50℃, 相対湿度 0～90%, 結露なし
フィルター帯域幅 [nm]	15
吸光度範囲	0～2.5 Abs

測定法は DPD 試薬を用いた吸光光度法で遊離塩素を測定する。DPD 試薬による発色は緑色光（510～560 nm 付近の域）を吸収する。そのため、検査液は人間の目にはピンク色に見える。また、この測定器は、図 4.9 に示すように光源と受光素子および電子回路より構成される。光源には DPD 発色による最大吸収波長付近（510～560 nm）の緑色光を用いる。

測定原理は、光源から出た光が、発色によって吸収された後の透過光量を、受光素子で電気信号に変換し、濃度をデジタル表示する。発色液と、発色していない透明液（ブランク）の透過光量の比を透過率  $H$  [%]といい、透過率の逆数の常用対数  $L = \log_{10} (1/H)$  を吸光度  $L$  [-]という。吸光度とは、特定の波長の光に対して物質の吸収強度を示す尺度となる無次元量である。また、この測定装置の測定法である吸光光度法は、あらかじめ、既知の塩素濃度における吸光度を求めて検量線を作成した後、測定時の吸光度  $L$  と検量線より塩素濃度を算出する方法である。塩素濃度と吸光度  $L$  の関係は、図 4.10 のように線形関係を示す。

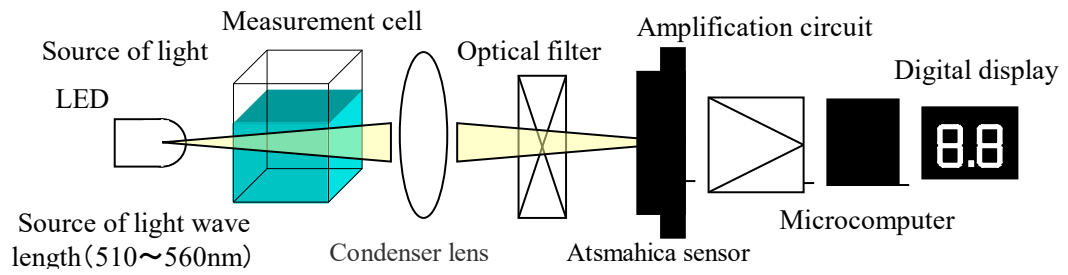


図 4.9 吸光光度法の原理

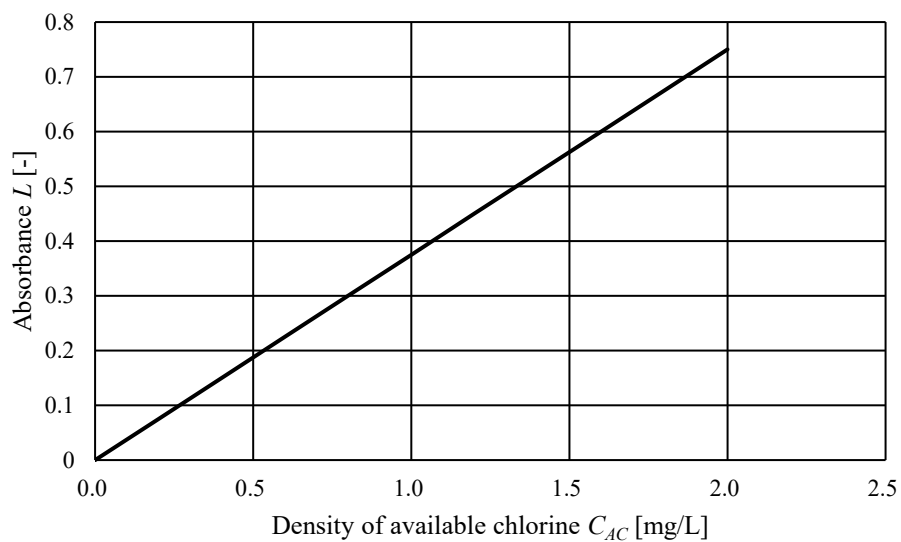


図 4.10 有効塩素と吸光度の関係<sup>(4-1)</sup>

(4)高速度カメラ: ディテクト, HAS-U2M

本研究では, 高速度カメラにズームレンズを取り付けて撮影した. 表 4.10 に HAS-U2M の仕様を示す.

表 4.10 HAS-U2M の仕様

ディテクト HAS-U2M		
センサ	1 インチ CMOS	
有効画素数	2,592 × 2,048 (530 万画素)	
撮影速度	100 ~ 7,500	
記録濃度階調	モノクロ	10 bit
最大シャッター速度 [sec]	1/100,000	
センサ感度 (550 nm 時) [V/lux.s]	7.7	

## (5)ズームレンズ: HOZAN, L-816

本製品は、高速度カメラに取り付け、テストセクション内の流動および気泡挙動を可視化するために使用する。表 4.11 に本製品の仕様を示す。

表 4.11 ズームレンズの仕様

レンズマウント	C マウント
光学倍率	0.56 ~ 4X
絞り	F14 ~ 28
レンズ構成	8 群 14 枚 (マゼンタコート付)
作動距離 [mm]	105

## (6)LED ライト : HOZAN, L-703 LED ライト

LED ライトは発熱が少なくテストセクションを照射する際、テストセクションの温度に影響を与える影響が少ない。表 4.12 に本製品の仕様を示す。

表 4.12 LED ライトの仕様

型式		L-703			
LED		白色 Power LED 1 個 X 2			
LED 寿命		約 36300 時間			
色温度		6500 [K]			
定格電圧		DC12V (AC アダプター付)			
消費電力		5.6 [W]			
外径寸法		本体 : 90 (W) X 37 (H) X 100 (D) [mm] (ベースプレート取り付け時) 90 (W) X 35 (H) X 58 (D) [mm] (ベースプレート取り外し時) アーム長 : 400 [mm]			
重量		425 [g]			
拡散フィルター		無		有	
発光部からの距離 [mm]		50	100	50	100
照度 [lx]	1 灯	249,000	81,000	35,400	11,500
	2 灯	337,000	126,800	38,300	14,400

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 電流電圧特性測定

電気分解により有効塩素を生成するためには、2-2-3 節で述べた理論分解電圧以上の電圧を印加する必要がある。そのため、本実験にて使用する電極における電流電圧特性を把握する必要がある。したがって、流水式電解装置において、以下に示す手順で実験を行った。

- (1-1) 所定濃度の NaCl 水溶液を作製する。
- (1-2) 作製した NaCl 水溶液を定電圧出力状態にて、電圧を変化させながら電気分解を行い、電圧、電流を測定する。
- (1-3) 得られた結果より、電流電圧曲線を作成し分解電圧を求める。

### 4-2-2 次亜塩素酸濃度測定実験手順

実験の準備として、ピペット、メスフラスコ、ビーカー、残留塩素計（HACH 社製）を準備する。試験管、ピペット、メスフラスコ、ビーカーはあらかじめ生成水で洗浄する。実験装置は 4-1-1 節で述べたものを使用し、以下に述べる手順にて実験を行った。

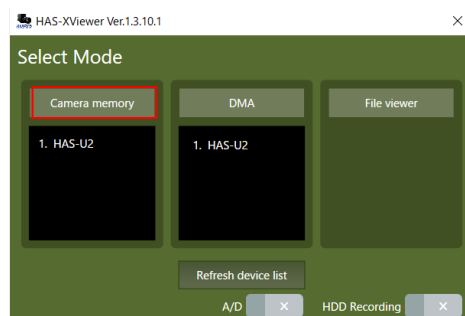
- (2-1) 使用する生成水の密度と温度を測定する。
- (2-2) 所定濃度の NaCl 水溶液を作製する。
- (2-3) 作製した NaCl 水溶液を、チューブポンプにて流水式電解装置に投入する。
- (2-4) 投入した NaCl 水溶液が装置上部に来たことを確認してから、デジタルマルチメーター、直流安定化電源の順に起動する。
- (2-5) 電気分解を行う。
- (2-6) 電気分解により得られた溶液をピペットにて 60 ml 採取し、遊離塩素濃度測定に移る。
- (2-7) 得られた溶液をビーカーからピペットにて 10 ml 採取し、メスフラスコへ入れる。
- (2-8) メスフラスコを十分に攪拌させた後、標線近くまで生成水を入れる。このとき、濃度測定の際の測定値が 1.20 付近になるように可能な限り調節する。
- (2-9) メスフラスコからピペットにて 10 ml 採取し、濃度測定器用のサンプルセルへ入れる。
- (2-10) ◇マークを手前に合わせてサンプルセルを濃度測定器にセットする。
- (2-11) ZERO ボタンを 1 回押す。
- (2-12) 0.00 と表示されたことを確認後、サンプルセルを取り出す。
- (2-13) サンプルセルに DPD 試薬を 1 回分入れて、完全に溶かす。
- (2-14) ◇マークを手前に合わせて、サンプルセルを濃度測定器に再度セットする。
- (2-15) READ ボタンを 1 回押す。（測定可能範囲は 2.20 mg/L であり、それを超えた場合は 2.20 mg/L が点滅する。）※ 試薬の量が多い（溶け残る）場合は問題ないが、少ない場合は正確な測定ができないので、封を開けた際に中を 1 度確認する。また、試薬が変色していないかも確認する。
- (2-16) 全てのサンプリングの測定が終了したら、デジタルマルチメーター、直流安定化電源、チューブポンプの順に電源を OFF にする。
- (2-17) 全ての器具を生成水で洗浄する。

### 4-2-3 可視化像撮影手順

- (3-1) 可視化動画撮影に使用するパソコンの電源および高速度カメラの電源を ON にする。撮影ソフトウェア（ディテクト、HAS-XViewer Ver.1.3.10.1）を起動し、図 4.11 (a) に示す



ように, [Select Mode] 画面において, [Camera memory] を選択する. [Reference] 画面より, 解像度は [Size] から (図 4.11 (b)), フレーム速度は [FPS] から (図 4.11 (c)), シャッター速度は [Shutter speed] から (図 4.11 (d)), 状況に応じて適宜変更する. なお, 撮影した動画を再生する場合は, 図 4.11 (a) の [Select Mode] 画面において, [File viewer] を選択する.



(a) 動画撮影または動画再生選択画面

Size			
2592x2048	1600x1200	1920x1080	1280x1024
1024x1024	1280x768	1024x768	800x600
640x480	512x480	320x320	576x256
320x240	240x180	320x120	320x20

(b) 解像度の設定

FPS
1500 fps
1000 fps
800 fps
500 fps

(c) 撮影速度の設定

Shutter speed				
Open	1/1500	1/2000	1/2500	1/3000
1/3500	1/4000	1/4500	1/5000	1/6000
1/7000	1/8000	1/10000	1/15000	1/20000
1/25000	1/30000	1/40000	1/50000	1/80000
1/100000				

(d) シャッター速度の設定

図 4.11 高速度カメラの設定 (ディテクト, HAS-U2M)

- (3-2) 可動式支持台にて位置を調節したのち, 可視化動画の撮影を行う. (5) で示したカメラ撮影条件を設定したのち, [Rec] ボタンを押し, 撮影を行う (図 4.12)



図 4.12 可視化動画撮影画面

- (3-3) 撮影完了後, 保存タブを開き, 保存場所およびファイル名を入力する. また, 同様に, 保存するファイルのデータ容量が大きい場合, 保存するフレーム数を設定し, 可視化動画を保存する.

#### 4-2-4 測定器具の検定

本研究において, 生成された次亜塩素酸の濃度を測定する際に, 濃度を測定機器の測定範囲に収める必要があり, 生成される次亜塩素酸の濃度の都合上希釈をすることは必要不可欠である. 希釈の倍率は何千倍にも及び, マイクロピペットのサンプリング量が希釈した際の濃度に大きな影響を与える. そこで, 質量と比重からマイクロピペットでサンプリングした体積を算出し, 検



定を行う。検定の方法として、サンプリングを 100 回行い電子秤で質量を測定し、室温及び気圧から算出した密度を用いて一回のサンプリング量を算出する。検定はそれぞれ 3 回行った。表 4.13 に 1 mL、表 4.14 に 10 mL のマイクロピペットの平均値、標準偏差、確率誤差及び測定値を示す。また、図 4.13 に 1mL、図 4.14 に 10mL それぞれの精度検定の結果を示す。

表 4.13 1 mL マイクロピペット検定結果

	1 回目	2 枚目	3 回目	平均値
平均体積 [mL]	0.992	0.991	0.992	0.992
標準偏差	0.0079	0.0100	0.0084	0.0088
確率誤差	0.0060	0.0068	0.0062	0.0063
測定値 [mL]	0.992±0.006	0.991±0.007	0.992±0.006	0.992±0.006

表 4.14 10 mL マイクロピペット検定結果

	1 回目	2 枚目	3 回目	平均値
平均体積 [mL]	10.01	10.00	10.00	10.00
標準偏差	0.0170	0.0169	0.0171	0.0170
確率誤差	0.0088	0.0087	0.0088	0.0088
測定値 [mL]	10.01±0.01	10.00±0.01	10.00±0.01	10.00±0.01

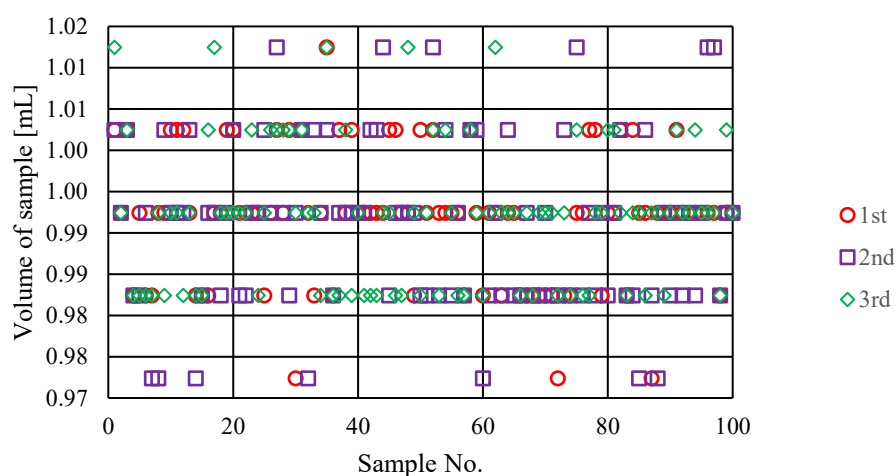


図 4.13 1 mL マイクロピペット精度検定結果

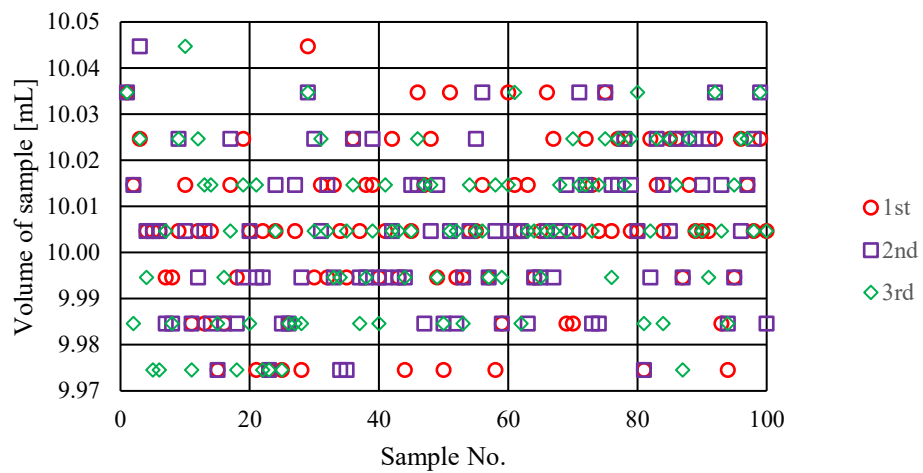


図 4.14 10 mL マイクロピペット精度検定結果

## 参考文献

- (4-1) 長谷川盛一，小西浩之，鈴木俊也，保坂三継，栗田雅行，DPD 法による水道水中の残留塩素の測定条件の検討，東京健安研セ年報，p.273-277，(2015)

## 第 5 章 実験結果及び考察

### 5-1 濃度，効率，生成量の測定方法

#### 5-1-1 濃度の測定方法

#### 5-1-2 効率の算出方法

#### 5-1-3 生成量の算出方法

#### 5-1-4 寄与度の算出方法

#### 5-1-5 ボイド率の算出方法

### 5-2 実験結果及び考察

#### 5-2-1 実験条件

#### 5-2-2 気泡に対する評価

#### 5-2-3 高濃度を目指した運転条件

#### 5-2-4 高効率を目指した運転条件

#### 5-2-5 大量生成を目指した運転条件

## 5-1 濃度，効率，生成量の測定方法

### 5-1-1 濃度の測定方法

2-2-2 節で述べたように HClO 生成に関わる電気分解反応は  $\text{Cl}_2$  生成である．この際， $\text{Cl}^-$  が 1 mol に対して電子 1 mol が必要となる．よって，投入する  $\text{Cl}^-$  に対して等量の電子を投入させなければならない．そこで「水溶液によって投入される  $\text{Cl}^-$  のモル数」と「電流によって投入される  $e^-$  のモル数」が等しくなるように条件式を以下に算出した．

$$\frac{\dot{Q}_{\text{NaCl}} \times C_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \times 10^{-6} = \frac{I_s \times S}{F} \quad (5.1)$$

ここで， $C_{\text{NaCl}}$  は投入 NaCl 濃度 [mg/L]， $M_{\text{NaCl}}$  は NaCl 分子量 [kg/kmol]， $\dot{Q}_{\text{NaCl}}$  [mL/s] は投入流量， $I_s$  [A/m<sup>2</sup>] は電流密度， $S$  は電解面積 [m<sup>2</sup>]， $F$  はファラデー定数 ( $9.65 \times 10^4$  C/mol) である．

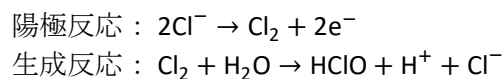
- 1) 印加電流における生成濃度の変化をみるために印加電流を 200～1,000 A/m<sup>2</sup> まで増加させて電気分解を行い生成濃度の変化を見ていく．
- 2) 次に投入流量においても印加電流における生成濃度の変化と 0.0252 ～ 0.316 mL/s まで増加させ生成濃度の変化をみていく．

上記の 1)，2) を電極板間隔 5.0 mm，電極板アスペクト比 0.5 において行い，電気分解によって発生する気泡が生成濃度に与える影響を電極板による装置構造の観点から評価していく．

### 5-1-2 効率の算出方法

本研究では，生成効率を評価するに当たり，「目的の物質をつくるのに使われた電気量」と「実際に物質を作るのに使われた電気量」との比を表わす電流効率の式を用いることとする．

2-2-2 節で述べたように，HClO 生成には  $\text{Cl}_2$  生成が必須である．以下に  $\text{Cl}_2$  生成において重要な反応部分を抜粋した．



反応式より，電子 2 mol に対して  $\text{Cl}_2$  が 1 mol 生成される．また， $\text{Cl}_2$  が 1 mol に対して HClO が 1 mol 生成される．つまり，電子 2 mol に対して HClO が 1 mol 生成されることになる．また，電流効率  $\eta_{AC}$  [-] は，電解に用いられた全電気量に対して，実際に生成に用いられた電気量との比なので，生成 HClO 濃度から算出した次亜塩素酸のモル数  $N_{AC}$  [mol] と，投入電荷量から算出したモル数  $N_e$  [mol] との割合で求めることができる．

$$\eta_{AC} = \frac{N_{AC} \times 2}{N_e} \quad (5.2)$$

また，HClO モル数  $N_{AC}$  [mol]，投入電荷量  $N_e$  [mol] が以下の式で表わすことができる．

$$N_{ac} = \frac{C_{AC} \times d \times S}{M_{AC}} \quad (5.3)$$

$$N_e = \frac{I_s \times S \times t}{F} \quad (5.4)$$

ここで、 $C_{AC}$ は生成 HClO 濃度[mg/L]、 $d$ は電極板間隔[mm]、 $S$ は電解面積[m<sup>2</sup>]、 $M_{AC}$ は HClO の分子量[kg/kmol]、 $I_s$ は電流密度[A/m<sup>2</sup>]、 $t$ は電解時間[s]を表わす。また、電解時間の算出方法を以下に示す。

$$t = \frac{S \times d \times 10^{-6}}{\dot{Q}_{NaCl}} \quad (5.5)$$

ここで、 $\dot{Q}_{NaCl}$ は投入流量[mL/s]を表す。  
以上より、式(5.2)に式(5.3)～(5.5)を代入することで次式が得られる。

$$\eta_{AC} = \frac{2 \times C_{AC} \times \dot{Q}_{NaCl} \times F}{M_{AC} \times I_s \times S} \times 10^{-6} \quad (5.6)$$

本研究では式(5.6)を用いて効率評価を行う。

### 5-1-3 生成量の算出方法

本研究では、生成量の評価をするにあたり、生成された次亜塩素酸濃度にその時の投入流量を掛けることで、単位時間当たりの生成量を算出する。

$$P_{AC} = C_{AC} \times \dot{Q}_{NaCl} \quad (5.7)$$

ここで、 $P_{AC}$ は次亜塩素酸生成量[mg/s]、 $C_{AC}$ は次亜塩素酸濃度[mg/L]、 $\dot{Q}_{NaCl}$ は投入流量[mL/s]を表す。本研究ではこの式を用いて生成量評価を行う。

### 5-1-4 寄与度の算出方法

本研究では、次亜塩素酸濃度、生成効率、生成量の 3 つの評価パラメータに対する印加電流、投入流量、電極板間隔の寄与度を算出し、実機使用の際にいずれのパラメータを重視したらよいかを定量的に評価を行う。寄与度の算出には 3 章で説明した実験計画法における直交配列表を使った方法を用いる。以下に算出式を示す。

$$C_R = \frac{S_i - f_i \times V_e}{S_t} \times 100 \quad (5.8)$$

ここで、 $C_R$ は寄与度、 $S_i$ は要因  $i$  における平方和、 $f_i$ は要因  $i$  の自由度、 $V_e$ は誤差の分散、 $S_t$ は全体の平方和を表す。それぞれの算出式を以下に示す。

$$S_i = \frac{(T_{i(1)} - T_{i(2)})^2}{n} \quad (5.9)$$

ここで、 $T_i$ は要因  $i$  における水準のデータの和、 $n$  はデータ数を表す。

$$V_e = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})}}{\sqrt{n}} \quad (5.10)$$

ここで、 $x_i$ は各データの値、 $\bar{x}$ は要因  $i$  の平均値を表す。

$$S_t = \sum (x_i - \bar{x}) \quad (5.11)$$

本研究ではこれらの式を用いて寄与度を算出する。

### 5-1-5 ボイド率の算出方法

気液二相流の場合、ボイド率は流れる流路に対して気相が占める体積割合のことである。ボイド率は気液二相流動特性を把握するための重要なパラメータである。ボイド率を測定する手法としてプローブ電極を用いた静電容量法が挙げられるが、本実験では電気分解により液相の誘電率が変化することに加え、電気分解により電荷の移動が活発なことから正確な静電容量を測定することは困難である。そこで、プローブなどのセンサを使用せず、気泡や流動、電気分解に影響を及ぼすことなく測定することが可能な、可視化像に対して気泡径計測を行うことでボイド率を算出した。測定は4回行いそれぞれボイド率を算出し、4回の平均値をボイド率  $\alpha$  とした。以下に流動状態に適した測定方法を提案する。

気泡流の可視化動画を、図 5-1 (a)に可視化画像を一例として挙げ、(b)に気泡流の概要図を示す。図 5-1 (a)のように評価対象とする断面を通過する気泡の数と大きさは一様ではないことがわかる。また本実験条件下では電極板間隔である 5 mm よりも大きい気泡は確認されなかった。よって図 5-1 (b)のように検査体積を設定し、検査体積内のすべての気泡径を球形と仮定し計測する。気泡が  $m$  個ある場合、次の様に  $D_1, D_2, \dots, D_k, \dots, D_m$  と計測する。すべての気泡径を計測し、式 (5.12) に代入しボイド率を算出する。

$$\alpha = \frac{1}{b \times h \times d} \sum_{k=1}^m \left( \pi \frac{D_m^3}{6} \right) \quad (5.12)$$

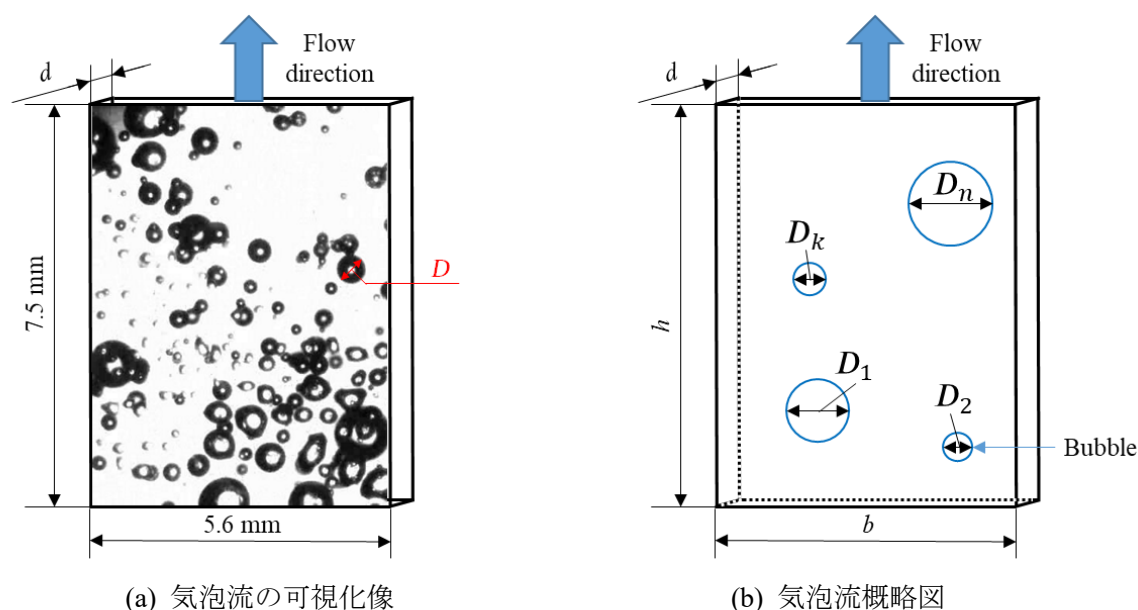


図 5-1 気泡流ボイド率計測方法

## 5-2 実験結果及び考察

### 5-2-1 実験条件

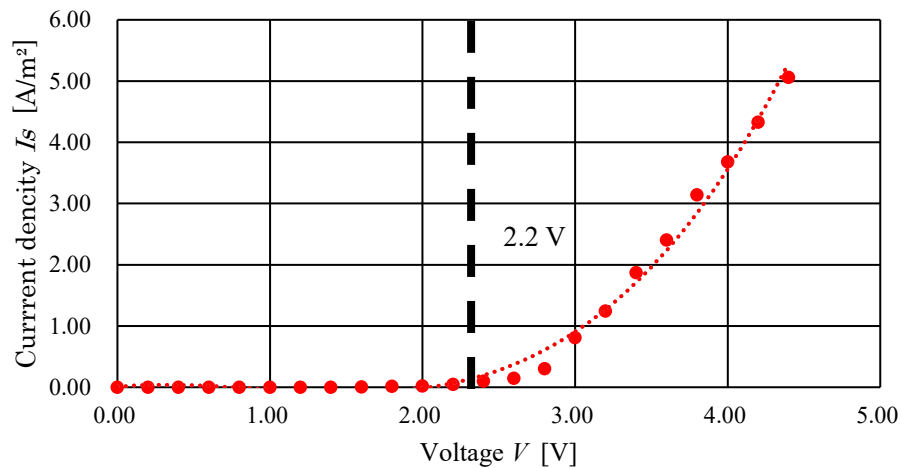
本実験は、濃度、効率、生成量のそれぞれの評価パラメータに適した運転条件の提案を行っていくことを目的としている。過去の実験から NaCl 濃度に関してはいずれの評価パラメータにおいても  $C_{NaCl} = 50,000$  mg/L の時に最も高い値を示したので、本実験では NaCl 濃度  $C_{NaCl} = 50,000$  mg/L で行った。電極板アスペクト比  $\gamma = 2.0$  は電解面積が縦 100mm、横 50mm のものを指す。表 5-1 に実験条件を示す。

表 5-1 実験条件

アスペクト比 $\gamma$ [-]	2.0
電極板間隔 $d$ [mm]	5.0
電流密度 $I_S$ [A/m <sup>2</sup> ]	200 ~ 1,000
投入流量 $\dot{Q}_{NaCl}$ [mL/s]	0.0252 ~ 0.316
NaCl 濃度 $C_{NaCl}$ [mg/L]	50,000

$Cl_2$  生成において、投入水溶液が十分に電気分解されているか、また電極板の性能を調べるために、電流電圧特性の実験を行った。条件として投入流量  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0660$  mL/s の下で実験を行った。その結果を図 5-2 に示す。

通電後の電流と電圧が比例関係にある部分と横軸との交点を求めると、電圧値はおよそ 2.2 V となることがわかった。この結果は理論分解電圧である 2.17 V とおおむね一致する。ゆえに、電気分解の際、電解電圧が 2.2 V に達していない場合は  $Cl_2$  が安定して生成されていないと判断し、評価の対象としないこととした。

図 5-2 電流電圧特性 ( $Q_{NaCl}=0.0660$  mL/s)

### 5-2-2 気泡に対する評価

5-1-5 節の式(5.12)を用いてボイド率を算出するため、可視化像内に存在する気泡の気泡径測定を行った。気泡計測では解析ソフト(HAS-XViewer Ver.1.3.10.1)を使用し、ソフト内における直径測定機能を用いる。解析に用いた可視化像は 7.5 mm に対して 512 pixel と撮影したため、1 画素あたり 0.0146 mm となる。重なっている気泡に対しては前後のフレームを確認することで気泡径の測定を行った。気泡直径測定の例を図 5-3 に、可視化像の例を図 5-4~ 5-8 に示す。

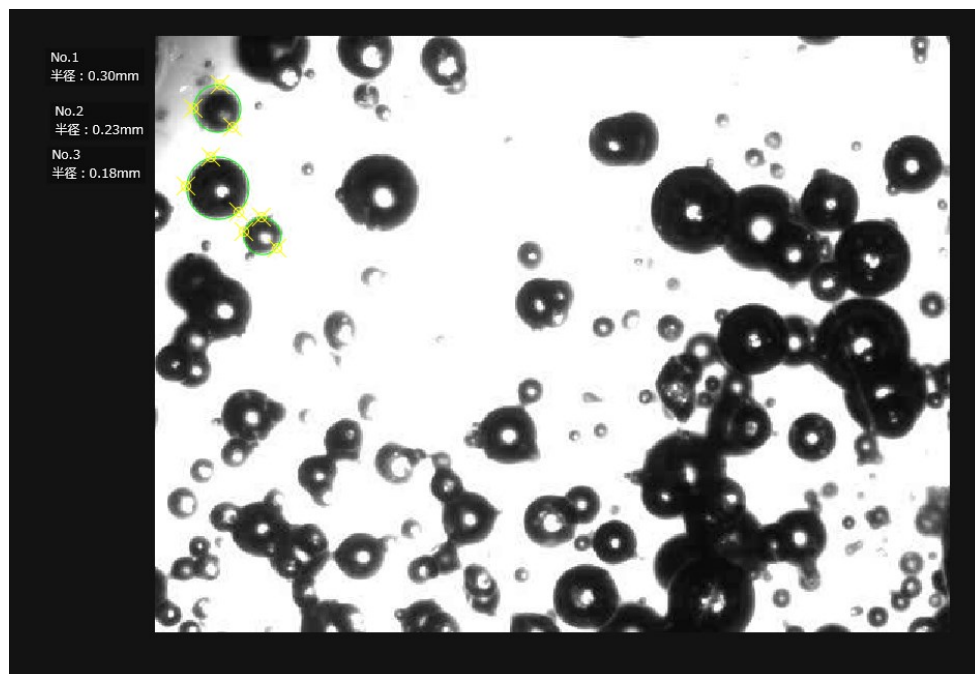


図 5-3 気泡直径測定例



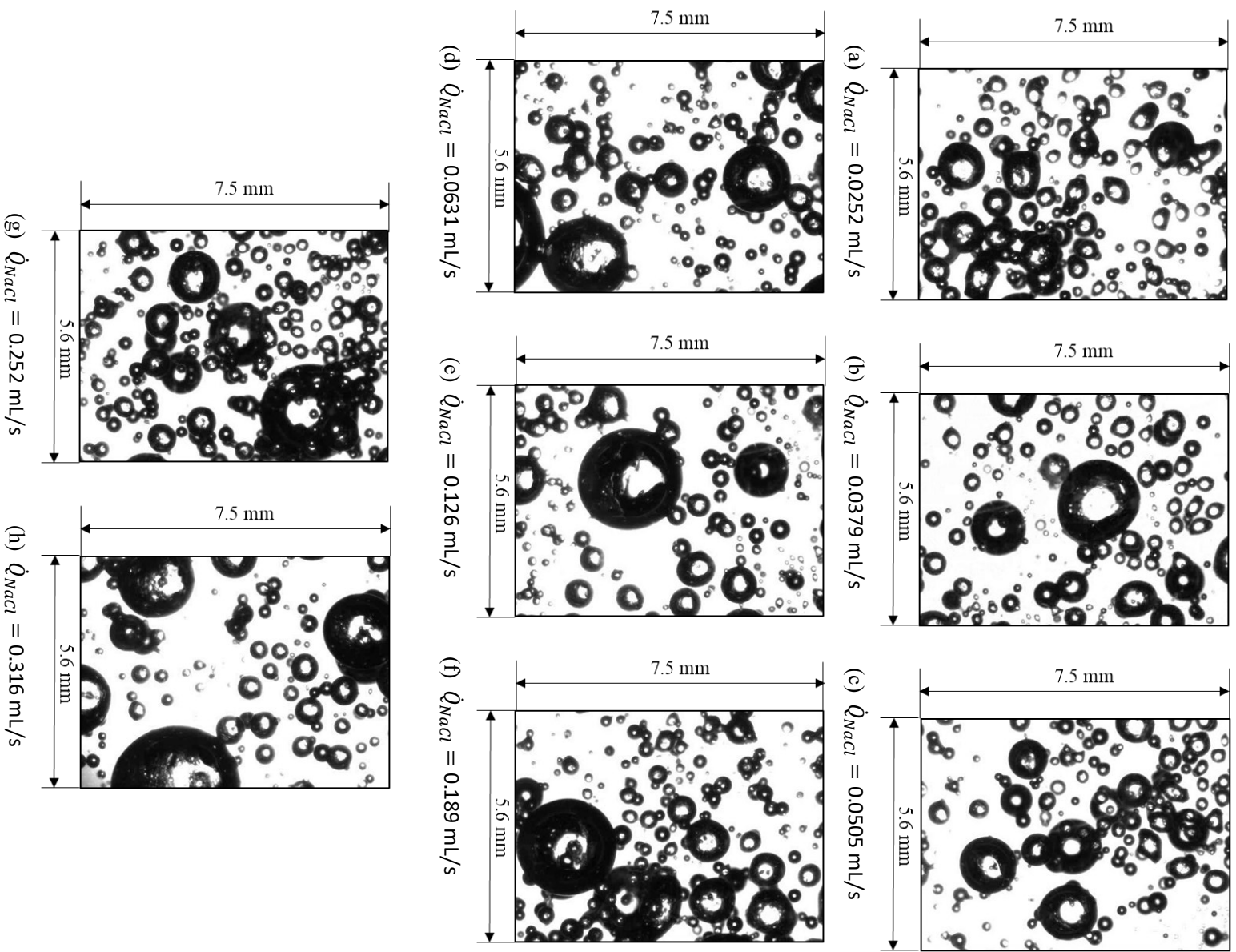


図 5-4  $I_s = 200 \text{ A/m}^2$  可視化像

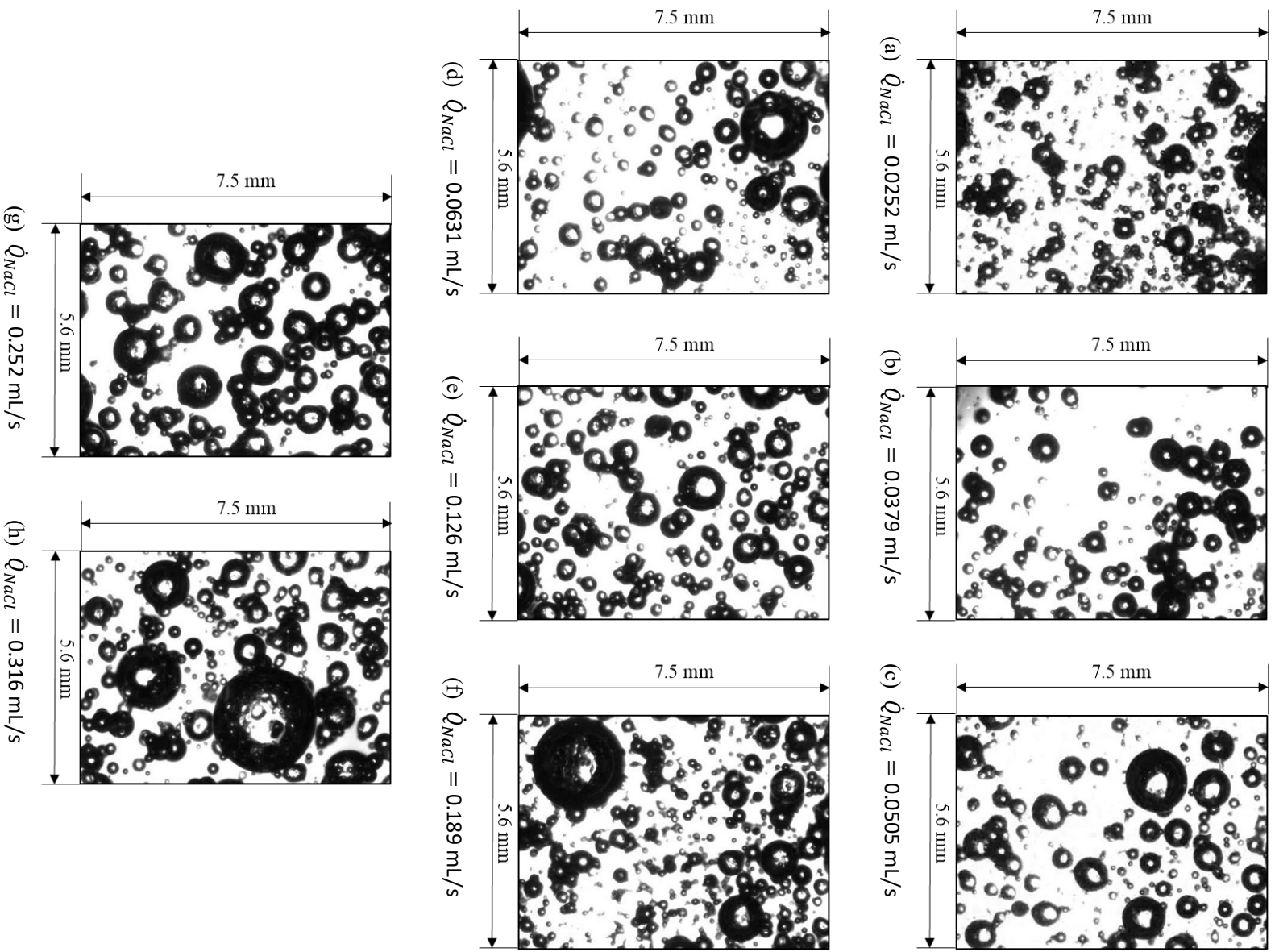


図 5-5  $I_S = 400 \text{ A/m}^2$  可視化像

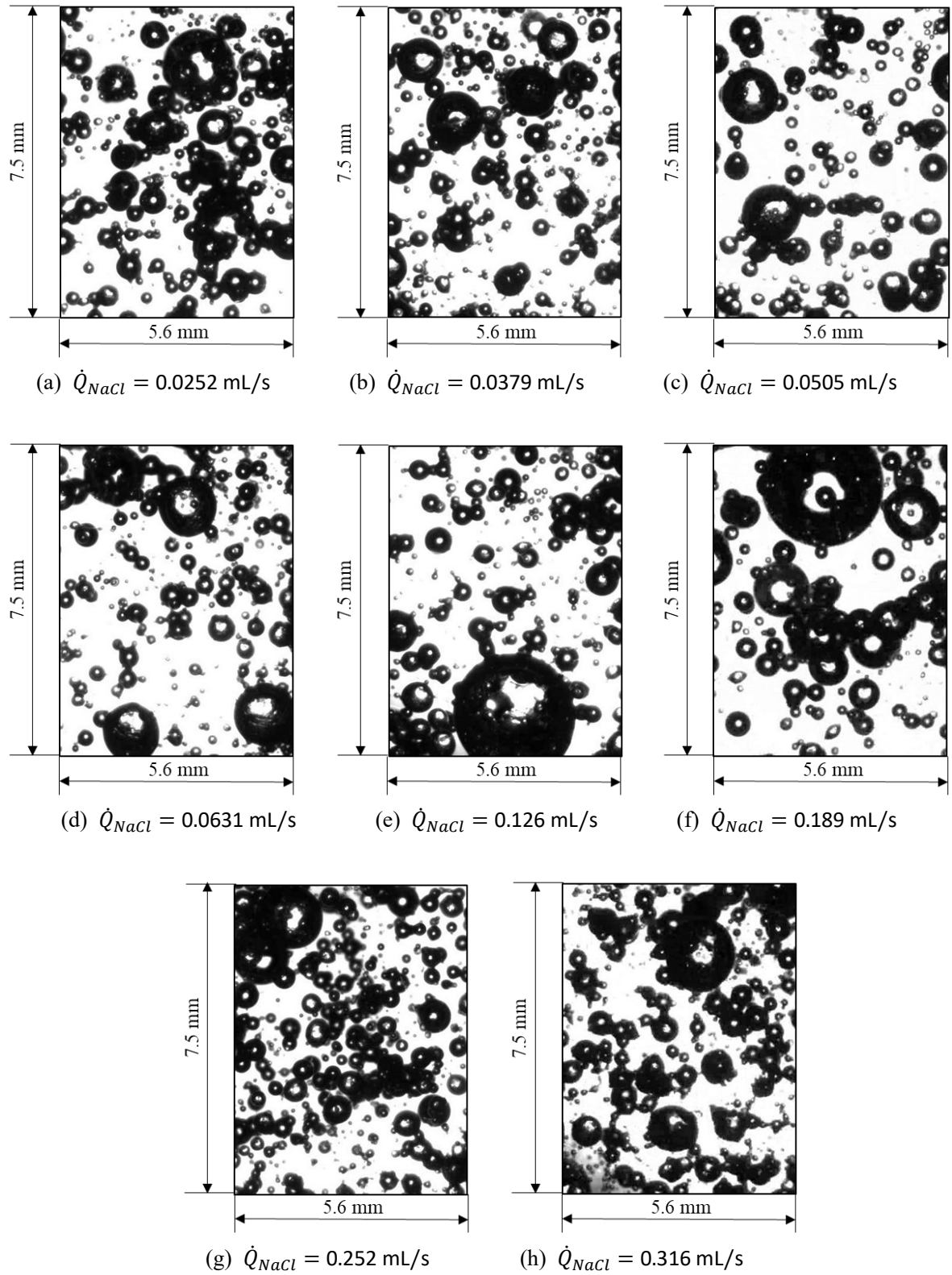


図 5-6  $I_S = 600 \text{ A/m}^2$  可視化像



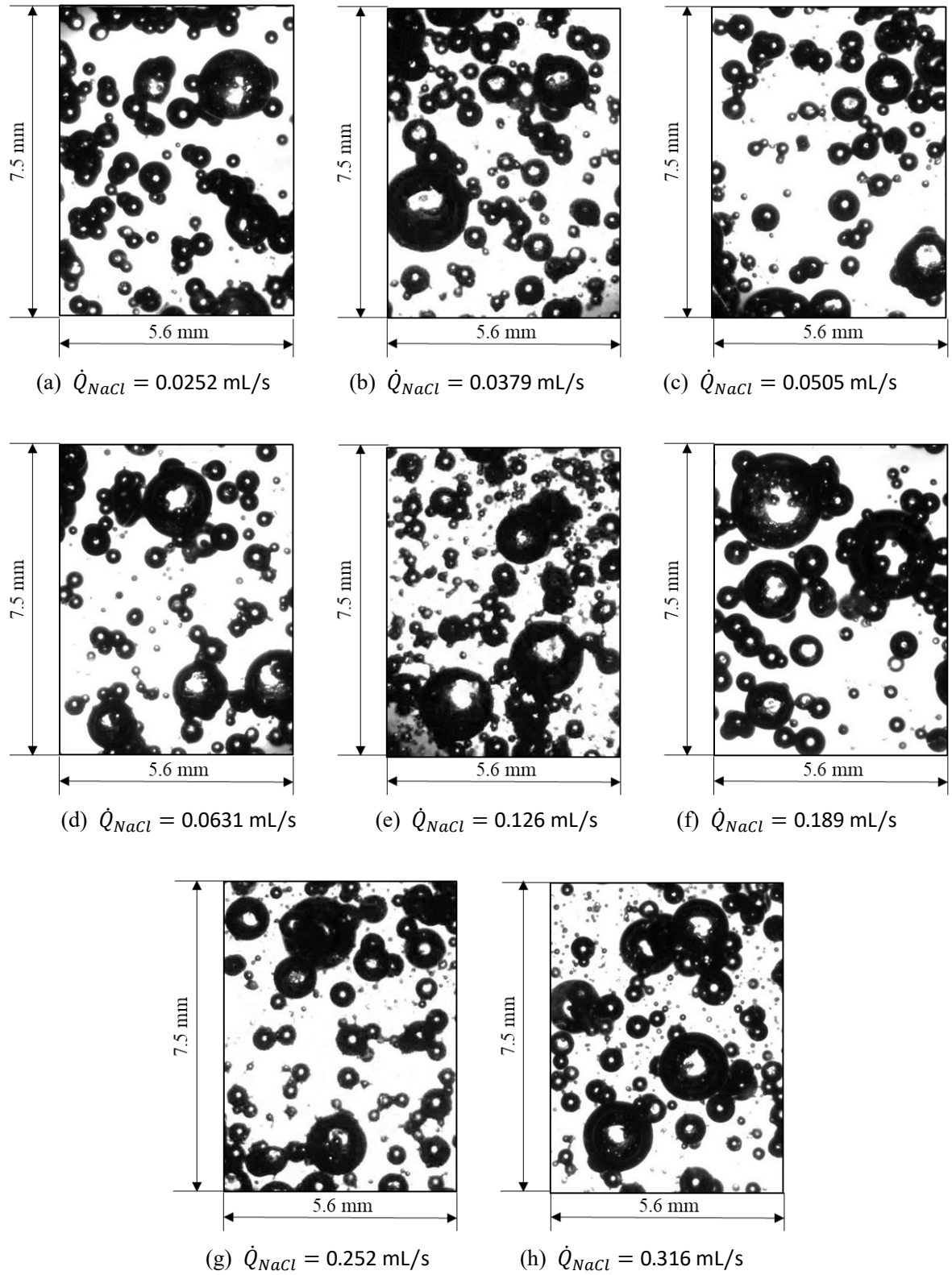


図 5-7  $I_s = 800 \text{ A/m}^2$  可視化像

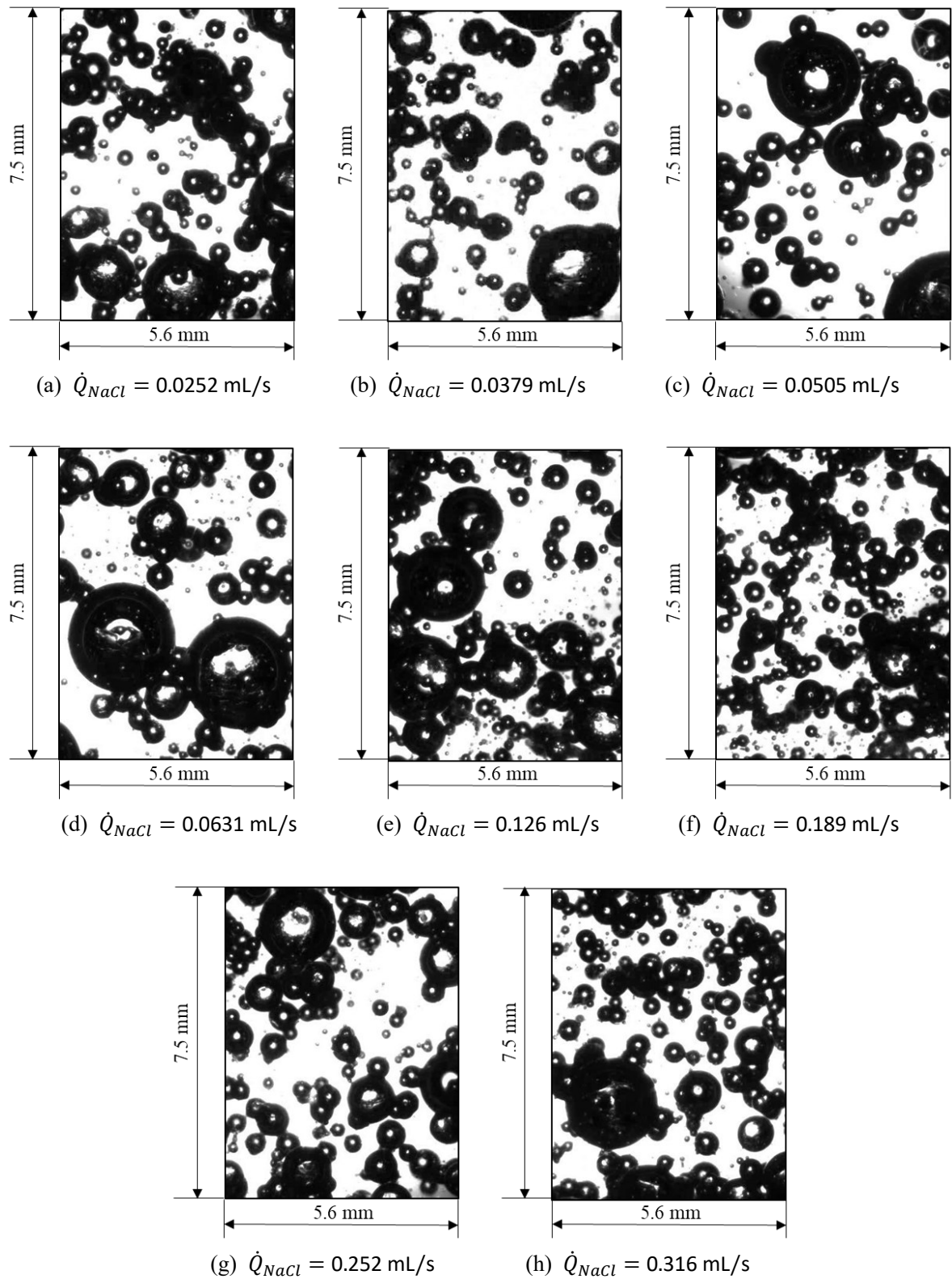
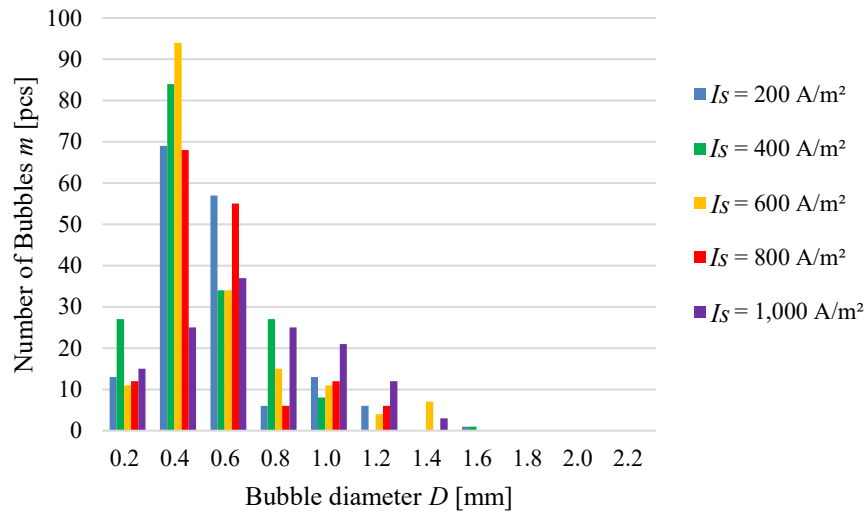
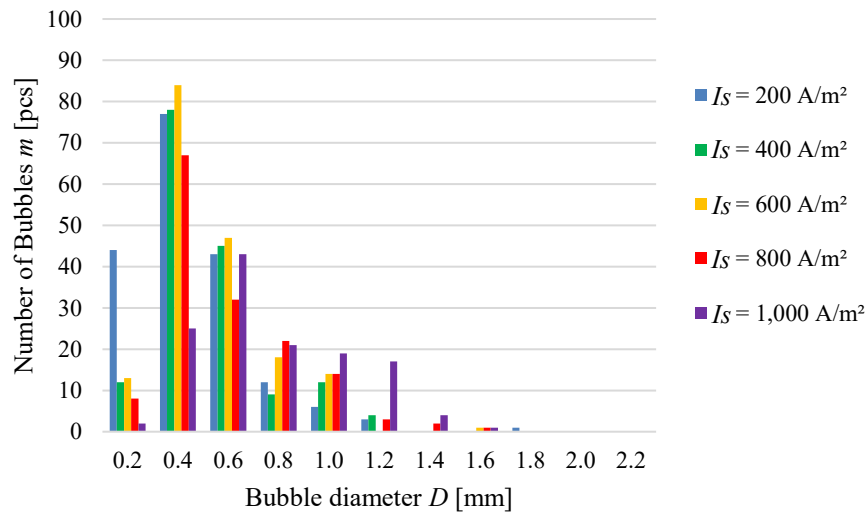


図 5-8  $I_s = 1,000 \text{ A/m}^2$  可視化像

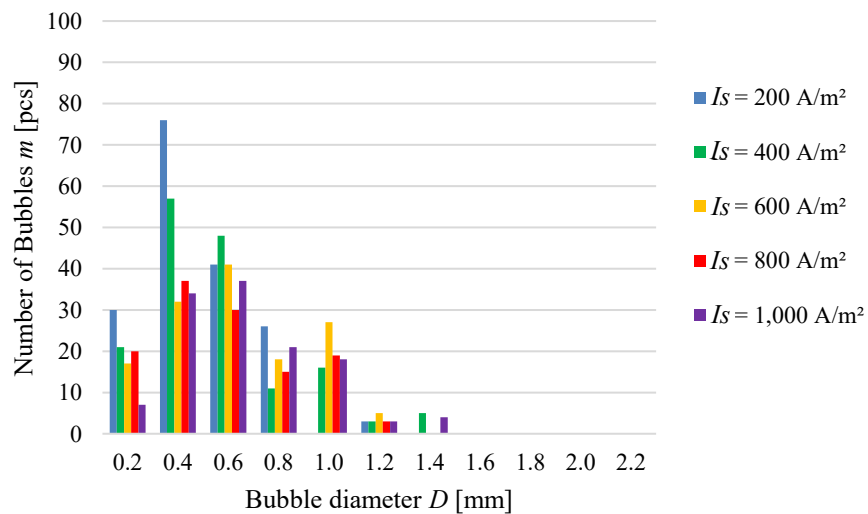
気泡径測定によって得られた各流量条件における気泡径の分布図を図 5-9 (a) ~ (h) に示す.



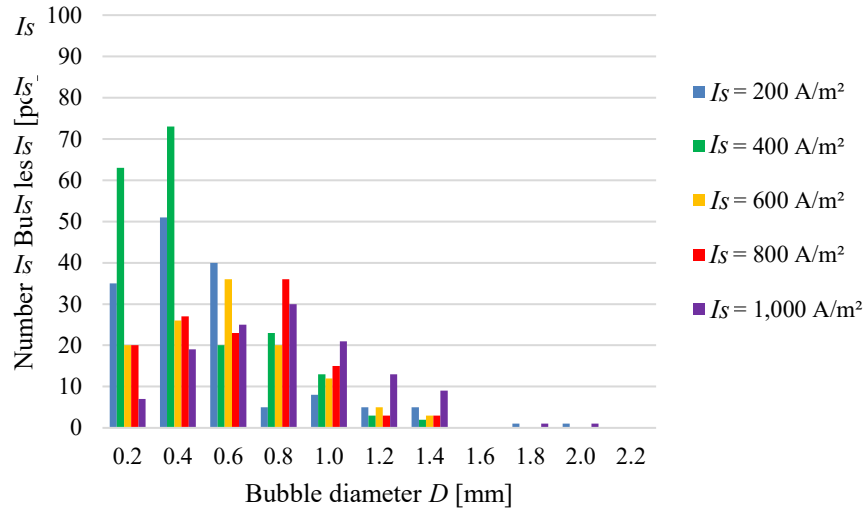
(a)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0252 \text{ mL/s}$



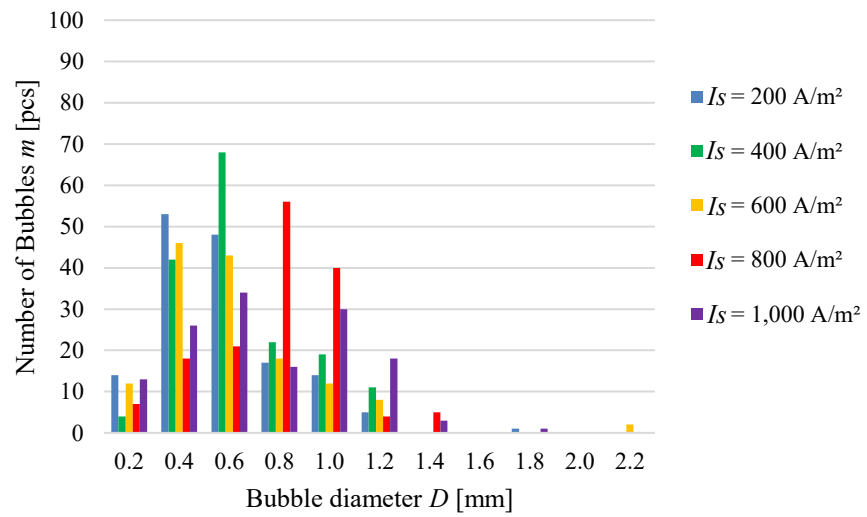
(b)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0379 \text{ mL/s}$



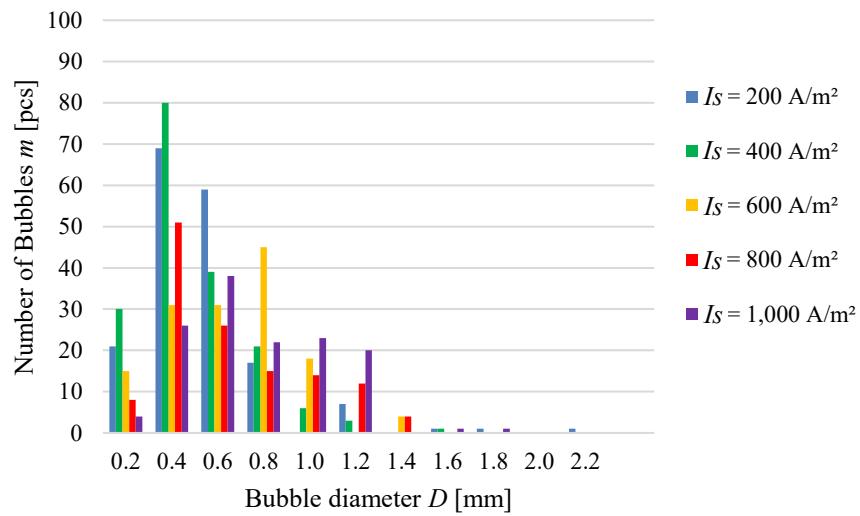
(c)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0505 \text{ mL/s}$



(d)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0631 \text{ mL/s}$



(e)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.126 \text{ mL/s}$



(f)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.189 \text{ mL/s}$

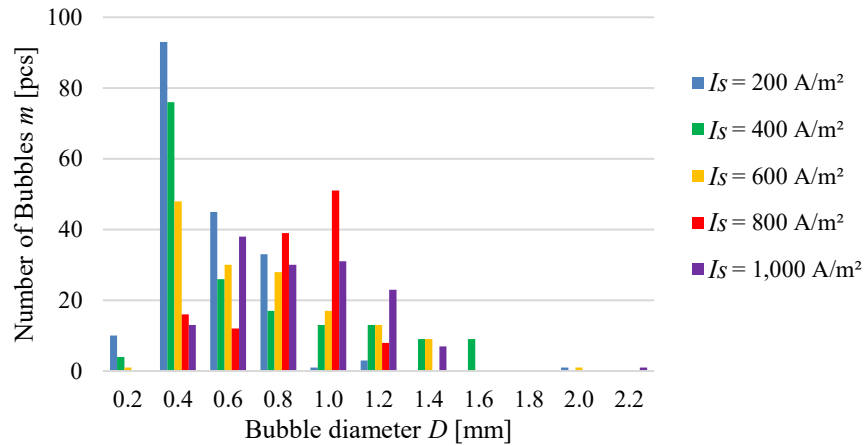
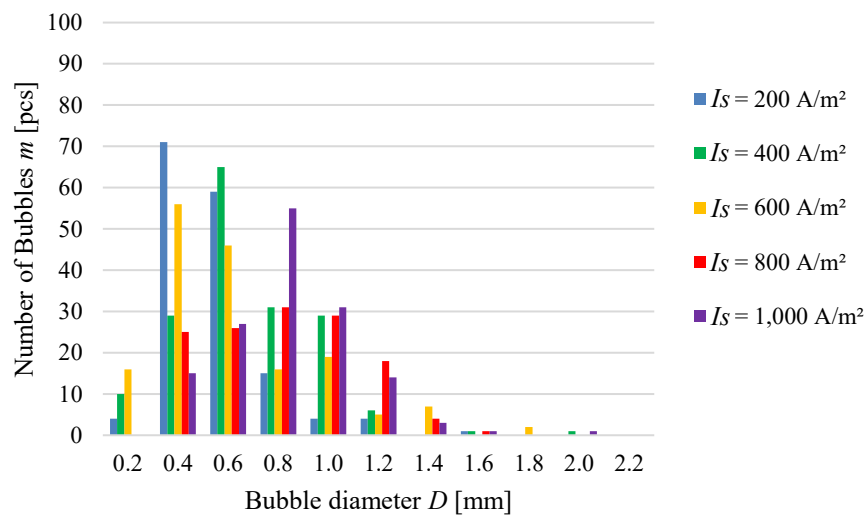
(g)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.252 \text{ mL/s}$ (h)  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.316 \text{ mL/s}$ 

図 5-9 気泡径分布図

気泡直径の分布図の結果から、投入流量が等しい的条件下において、電流密度が増加するに従い気泡径が増大する傾向を示した。電気分解時の電極板の濡れ性は電流密度により変化することが明らかになっている<sup>(5-1)</sup>。このことから、電流密度の増加により濡れ性が変化したことで、電極板からの離脱気泡直径が増大していると予想される。また、電流密度が増加するに従い気泡直径の分布が気泡径増大方向に広がった。これは、電流密度の大きい条件では気泡の成長速度が上昇し液中に存在する気体の割合が増加することから気泡の衝突の回数が増加することが示唆された。



表 5-2 に測定した気泡数及びボイド率の表を示す．また，各条件における気泡径の傾向の比較のため式(5.13)を用いて平均気泡径 $\bar{D}$ を算出した．

$$\bar{D} = \frac{\sum_{k=1}^m D_k}{m} \quad (5.13)$$

投入流量はチューブポンプの回転数を設定することで制御を行った．電圧はデジタルマルチメーターで測定したものを示す．電流密度は印加した電流を電解面積で割ることで設定した．

表 5-2 気泡計測結果

投入流 $\dot{Q}_{NaCl}$ [mL/s]	電圧 $V$ [V]	電流密度 $I_s$ [A/m <sup>2</sup> ]	平均気泡径 $\bar{D}$ [mm]	気泡数 $m$ [pcs]	ボイド率 $\alpha$ [-]
0.0252	3.28	200	0.48	164	0.038
0.0379	3.28		0.36	186	0.040
0.0505	3.29		0.38	176	0.033
0.0631	3.31		0.42	151	0.041
0.126	3.33		0.43	153	0.040
0.189	3.34		0.41	176	0.050
0.252	3.34		0.42	186	0.049
0.316	3.34		0.45	158	0.044
0.0252	3.80	400	0.39	183	0.064
0.0379	3.80		0.50	160	0.067
0.0505	3.80		0.47	161	0.057
0.0631	3.80		0.35	197	0.066
0.126	3.81		0.47	167	0.080
0.189	3.82		0.41	180	0.072
0.252	3.84		0.50	167	0.095
0.316	3.89		0.53	172	0.092
0.0252	4.32	600	0.46	176	0.067
0.0379	4.35		0.45	177	0.083
0.0505	4.37		0.55	140	0.081
0.0631	4.39		0.52	122	0.063
0.126	4.45		0.48	141	0.058
0.189	4.47		0.58	145	0.079
0.252	4.41		0.54	147	0.11
0.316	4.46		0.56	167	0.11
0.0252	4.73	800	0.48	160	0.066
0.0379	4.70		0.47	149	0.063
0.0505	4.68		0.48	124	0.065
0.0631	4.66		0.59	127	0.072
0.126	4.71		0.62	151	0.071
0.189	4.72		0.74	130	0.087
0.252	4.75		0.75	126	0.11
0.316	4.80		0.74	134	0.13
0.0252	4.97		0.64	138	0.083

0.0379	4.91	1,000	0.68	132	0.088
0.0505	4.93		0.67	124	0.073
0.0631	4.99		0.71	126	0.088
0.126	5.01		0.71	141	0.11
0.189	5.04		0.71	135	0.12
0.252	5.04		0.74	143	0.13
0.316	5.09		0.73	147	0.15

電気分解によって生成される気泡は電極板近傍に発生し、成長した後に電極板近傍から離脱し上昇する。流量変化による気泡数の変化を表すグラフを図 5-10 に示す。印加電流が一定の場合、投入流量が増加することで液相の流速が増加することから気泡に加わるせん断力は大きくなるため、電極板近傍からの離脱が早くなり気泡数が増加することが予測される。しかし、図 5-10 から、印加電流が一定の場合、投入流量の変化による気泡数への影響は有意な差として現れなかった。これは、壁面付近の流速は流路中央部と比較し遅くなることから、流量の増加によるせん断力の増加が小さく、表面張力支配となっていることが示唆された。

流量変化による平均気泡径の変化を表すグラフを図 5-11 に示す。図 5-11 から、印加電流が一定の場合、投入流量が増加するに従い平均気泡径が大きくなる傾向を示した。これは流量が大きくなるにつれて装置内の流れが激しくなることで、気泡同士の衝突し合体する機会が増加しているためだと考えられる。また電流密度が大きくなることで気泡の成長速度が上昇し液中に存在する気体の割合が増加することから、電流密度の大きい条件下では電流密度が小さい条件下と比較し気泡径の増加割合が大きくなっている。また、投入流量が大きくなるに従い、被反応物の供給量が増加し、全電解反応に対する気体発生 of 電解反応の割合が増加するため気泡径が増大すると考えられる。

気泡数と気泡径の関係を表すグラフを図 5-12 に示す。図 5-12 より、印加電流の増加に従い気泡数が減少し気泡径が増加する傾向を示した。これは単位時間当たりの電子の移動が増加した結果、気泡の成長速度が上昇し液中に存在する気体の割合が増加したことで、気泡同士が衝突合体する機会が増えるためだと考えられる。次亜塩素酸は気液の界面にて塩素分子が加水分解することによって生成されるため、気液界面の面積が大きいほど生成量が増加する。電気分解によって発生した気体体積が等しい場合、気泡数が増えるほど総表面積は増加するため、電極で発生した塩素が加水分解する効率が向上するといえる。そのため、印加電流の小さい条件では発生した塩素が次亜塩素酸にならないまま排出される割合が少ないと考えられる。

算出されたボイド率の結果のグラフを図 5-13 に示す。図 5-13 からボイド率は印加電流が増加するに従い増加する傾向を示した。印加電流が増加するに従い電極板間方向の物質移動速度が上昇し、電極板近傍に被反応物の供給量が増加したことで反応が促進されたと考えられる。また、電極板近傍の気泡の成長が速くなり、気泡が電極板近傍から離脱するまでの時間が短くなるため、 $\text{Cl}_2$  生成反応が次々と起こったと考えられる。

また、ボイド率は投入流量が増加するに従い増加する傾向を示した。投入流量の小さい条件では、被反応物の供給速度が電気分解による消費速度よりも小さく、気体発生を伴わない副反応の割合が増加したと考えられる。投入流量が増加するに従って、被反応物の供給量が増加し電気分解の消費速度に追いつくことでボイド率が増加していく。また、印加電流の小さい条件において投入流量によるボイド率の増加は緩やかであった。これは、電気分解による被反応物の消費速度が小さく、投入流量の増加による影響が小さくなったと考えられる。

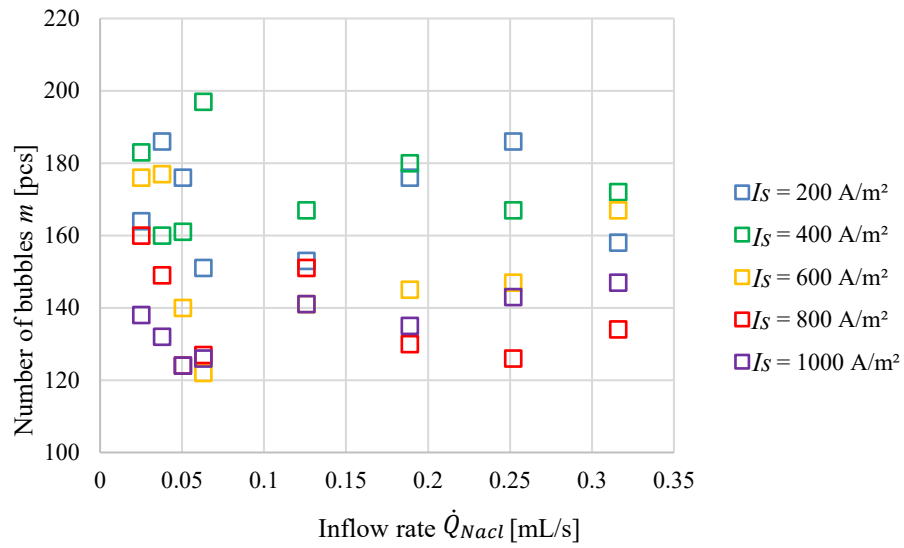


図 5-10 投入流量に対する気泡数

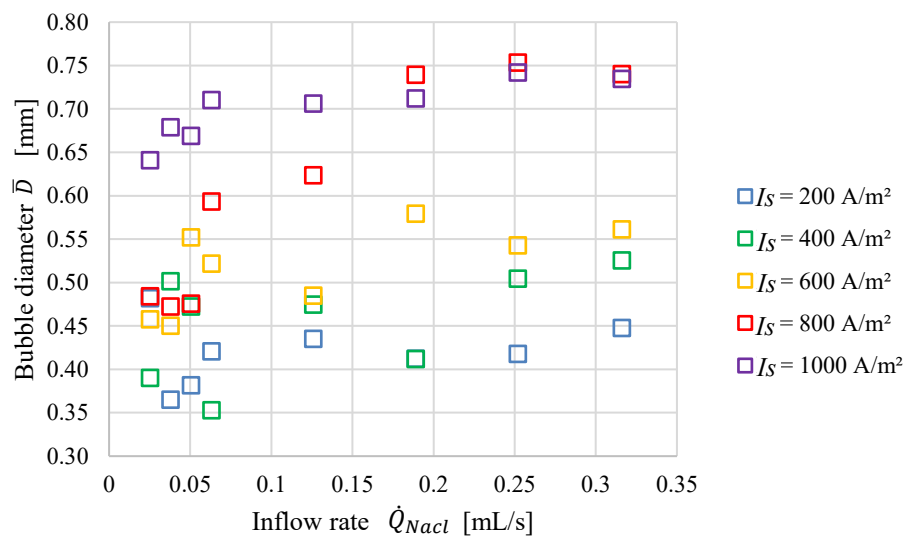


図 5-11 投入流量に対する平均気泡径

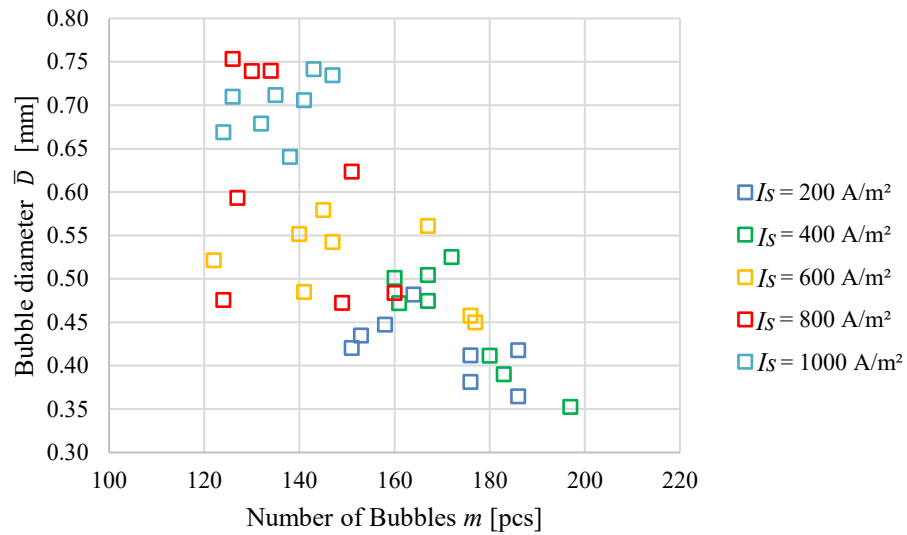


図 5-12 気泡数に対する気泡径

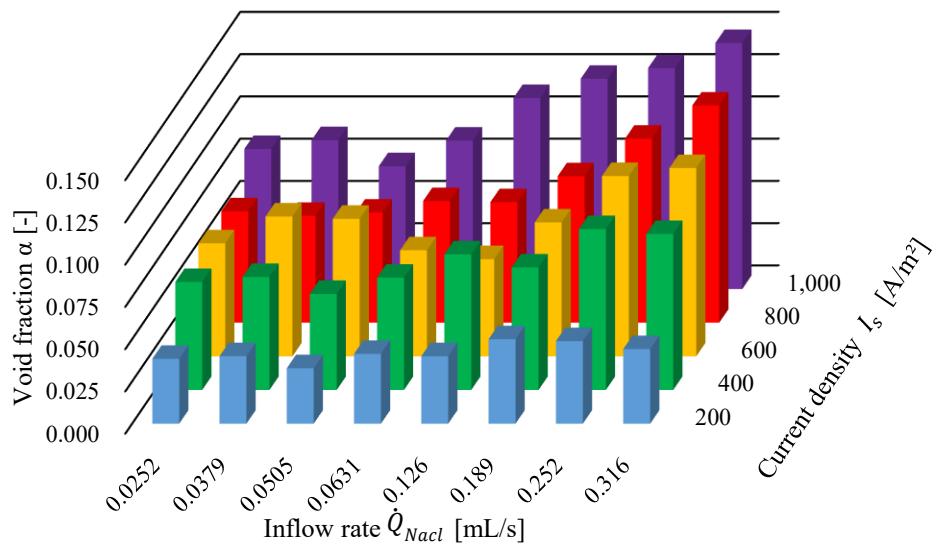


図 5-13 ボイド率結果

## 5-2-3 高濃度を目指した運転条件

表 5-3 に次亜塩素酸生成濃度の測定結果を示す。

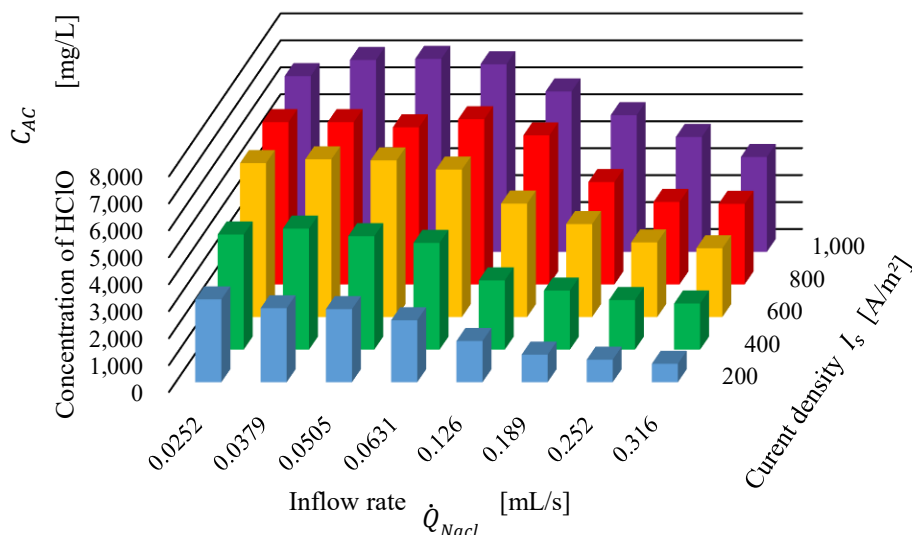
表 5-3 実験結果 $C_{AC}$ 

投入流 $\dot{Q}_{NaCl}$ [mL/s]	電圧 $V$ [V]	電流密度 $I_s$ [A/m <sup>2</sup> ]	HClO 濃度 $C_{AC}$ [mg/L]
0.0252	3.28	200	3,070
0.0379	3.28		2,740
0.0505	3.29		2,710
0.0631	3.31		2,300
0.126	3.33		1,530
0.189	3.34		1,020
0.252	3.34		837
0.316	3.34		682
0.0252	3.80	400	4,270
0.0379	3.80		4,490
0.0505	3.80		4,210
0.0631	3.80		3,960
0.126	3.81		2,570
0.189	3.82		2,190
0.252	3.84		1,840
0.316	3.89		1,710
0.0252	4.32	600	5,710
0.0379	4.35		5,850
0.0505	4.37		5,810
0.0631	4.39		5,470
0.126	4.45		4,210
0.189	4.47		3,450
0.252	4.41		2,770
0.316	4.46		2,550
0.0252	4.73	800	6,020
0.0379	4.70		6,020
0.0505	4.68		5,830
0.0631	4.66		6,130
0.126	4.71		5,530
0.189	4.72		3,800
0.252	4.75		3,060
0.316	4.80		2,990
0.0252	4.97	1,000	6,520
0.0379	4.91		7,120
0.0505	4.93		7,160
0.0631	4.99		6,960
0.126	5.01		5,950
0.189	5.04		5,070

0.252	5.04		4,260
0.316	5.09		3,520

高濃度に次亜塩素酸を生成するための運転条件について、表 5-4 から印加電流が大きいほど次亜塩素酸濃度が大きくなっていることがわかる。これは電気分解時の物質移動速度は電流密度に比例しているため、印加電流が増加するに従い  $\text{Cl}^-$  の移動速度が増加し、電極板近傍により多くの  $\text{Cl}^-$  が供給された結果、 $\text{Cl}_2$  反応が増加することで次亜塩素酸濃度が大きくなったと考えられる。一方で印加電流の小さい条件では  $\text{Cl}^-$  の移動量が小さくなるため、本来優先的に行われる  $\text{Cl}^-$  の反応ではなく、 $\text{H}_2\text{O}$  の酸化や  $\text{ClO}^-$  の酸化といった副反応によって  $\text{O}_2$  が発生し、有効塩素が十分に生成されなかったと考えられる。また 5-3-1 節の結果から印加電流が小さくなるに従い気泡径が小さくなり気泡数が増加する傾向があり、低印加電流条件では気液界面総面積が気体生成量に対し多くなっているが、気泡内の酸素割合が増加したことで  $\text{Cl}_2$  の加水分解が十分に行われなかったことが示唆された。

続いて投入流量に関して、投入流量が小さいほど次亜塩素酸濃度が大きくなる傾向を示した。これは投入流量が小さい場合、流速が減少することで電極板近傍に  $\text{Cl}^-$  が滞在する時間が増加し、 $\text{Cl}_2$  生成の反応が多く起こることで次亜塩素酸濃度が大きくなったと考えられる。一方で投入流量が増加するに従い  $\text{Cl}^-$  の供給量が増え、電気分解の反応速度を上回ったことで反応することなく電解装置から排出される  $\text{Cl}^-$  の割合が増加したため、濃度が低下していったと考えられる。また 5-3-1 節の結果から投入流量が大きくなるに従い気泡径が増加する傾向を示し、気体生成量に対し気液界面の総表面積が小さくなり  $\text{Cl}_2$  の加水分解効率が低下したことも濃度低下の原因となっている。また投入流量を小さくした際、ピークとなる点が確認された。これは  $\text{Cl}^-$  の供給量が少ないことから電極板近傍に反応に必要な  $\text{Cl}^-$  が反応しきってしまい、反応できる  $\text{Cl}^-$  が存在せず、 $\text{Cl}_2$  が生成されなかったため次亜塩素酸濃度が減少したと考えられる。そのため、投入流量の小さい条件では陽極にて  $\text{H}_2\text{O}$  の酸化や  $\text{ClO}^-$  の酸化といった副反応によって酸素が発生していると考えられる。

図 5-14 実験結果  $C_{AC}$ 

続いて、本実験で扱ったパラメータとして印加電流、投入流量がある。これらのパラメータが次亜塩素酸濃度にどれほど寄与しているかを、3 章で説明した実験計画法における直交配列表を使った方法を用いて調べた。

はじめに全体の平方和  $S_t$  を算出する。

$$S_t = \sum (C_{AC} - \bar{C}_{AC})^2 \cong 135000000$$

次に印加電流要因の平方和 $S_I$ を算出する.

$$S_I = \frac{(T_{200} + T_{400} + T_{600} + T_{800} + T_{1000} - T_t)^2}{n} \cong 77400000$$

また, 印加電流密度要因の誤差分散 $V_{el}$ は,

$$V_{el} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (C_{AC} - \bar{C}_{AC})^2}}{\sqrt{n}} \cong 1640000$$

以上から, 印加電流密度の寄与度 $C_{RI}$ は

$$C_{RI} = \frac{S_I - f_I \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 52.6$$

次に投入流量要因の平方和 $S_Q$ を算出する.

$$S_Q = \frac{(T_{0.0252} + T_{0.0379} + T_{0.0505} + T_{0.0631} + T_{0.126} + T_{0.189} + T_{0.252} + T_{0.316} - T_t)^2}{n} \cong 54400000$$

また, 投入流量要因の誤差分散 $V_{eQ}$ は,

$$V_{eQ} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (C_{AC} - \bar{C}_{AC})^2}}{\sqrt{n}} \cong 2520000$$

以上から, 投入流量の寄与度 $C_{RQ}$ は

$$C_{RQ} = \frac{S_Q - f_Q \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 27.2$$

結果として, 印加電流が 52.6%, 投入流量が 27.2%という順番になった. この結果から次亜塩素酸を高濃度に生成しようとする場合, 印加電流を最も重視したらよいといえる.

## 5-2-4 高効率を目指した運転条件

表 5-4 に 5-1-2 節で述べた式(5.6)を用いて算出した生成効率結果を示す。

表 5-4 実験結果 $\eta_{AC}$ 

投入流 $\dot{Q}_{NaCl}$ [mL/s]	電圧 $V$ [V]	電流密度 $I_s$ [A/m <sup>2</sup> ]	生成効率 $\eta_{AC}$ [-]
0.0252	3.28	200	0.285
0.0379	3.28		0.383
0.0505	3.29		0.504
0.0631	3.31		0.533
0.126	3.33		0.708
0.189	3.34		0.711
0.252	3.34		0.776
0.316	3.34		0.793
0.0252	3.80	400	0.198
0.0379	3.80		0.313
0.0505	3.80		0.391
0.0631	3.80		0.460
0.126	3.81		0.596
0.189	3.82		0.761
0.252	3.84		0.853
0.316	3.89		0.994
0.0252	4.32	600	0.176
0.0379	4.35		0.272
0.0505	4.37		0.360
0.0631	4.39		0.423
0.126	4.45		0.650
0.189	4.47		0.800
0.252	4.41		0.856
0.316	4.46		0.988
0.0252	4.73	800	0.140
0.0379	4.70		0.210
0.0505	4.68		0.271
0.0631	4.66		0.356
0.126	4.71		0.641
0.189	4.72		0.660
0.252	4.75		0.709
0.316	4.80		0.869
0.0252	4.97	1,000	0.121
0.0379	4.91		0.199
0.0505	4.93		0.266
0.0631	4.99		0.323
0.126	5.01		0.552



0.189	5.04		0.705
0.252	5.04		0.790
0.316	5.09		0.818

高効率に次亜塩素酸を生成するための運転条件について、表 5-6 から電流密度が増加するに従い、生成効率が減少していることが分かる。これは、印加電流が増加するに従い  $\text{Cl}^-$  の消費速度が速くなり供給不足になることで陽極での  $\text{O}_2$  反応割合が増加していることが原因であると考えられる。特に投入流量が小さい範囲では  $\text{Cl}^-$  の供給量が少なくなるため顕著である。また、印加電流が大きくなるに従い気泡径が大きくなり気泡数が減少する傾向があり、低印加電流条件では気液界面総面積が気体生成量に対し小さくなっているため、発生した  $\text{Cl}_2$  の加水分解の効率が低下していると考えられる。

続いて投入流量に関して、投入流量が増加するに従い生成効率が增加していることが分かる。これは、投入流量が増加することで  $\text{Cl}^-$  の供給量が増え、電極板近傍の  $\text{Cl}^-$  不足が解消されていくためであると考えられる。

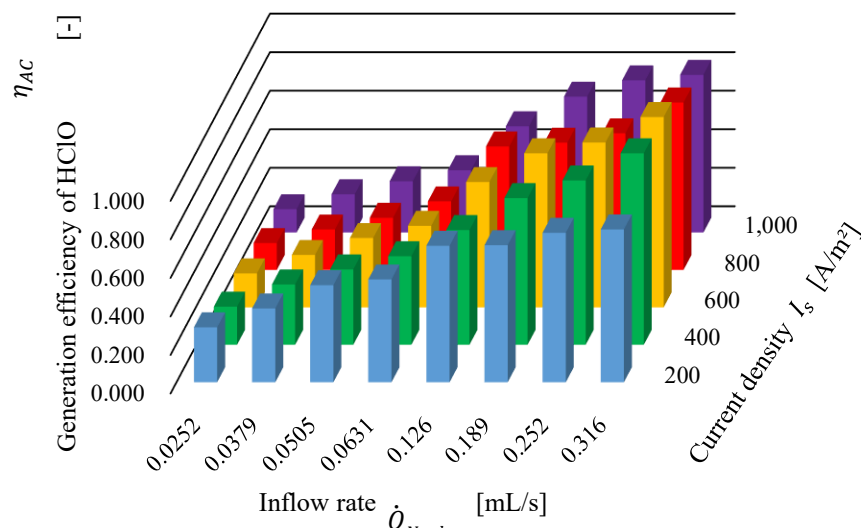


図 5-15 実験結果  $\mu_{AC}$

続いて、本実験で扱ったパラメータとして印加電流、投入流量がある。これらのパラメータが次亜塩素酸効率にどれほど寄与しているかを調べた。

はじめに全体の平方和  $S_t$  を算出する。

$$S_t = \sum (\mu_{AC} - \bar{\mu}_{AC})^2 \cong 2.57$$

次に印加電流要因の平方和  $S_I$  を算出する。

$$S_I = \frac{(T_{200} + T_{400} + T_{600} + T_{800} + T_{1000} - T_t)^2}{n} \cong 0.0936$$

また、印加電流密度要因の誤差分散  $V_{eI}$  は、

$$V_{ei} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (\mu_{AC} - \bar{\mu}_{AC})}}{\sqrt{n}} \cong 0.0707$$

以上から、印加電流密度の寄与度 $C_{RI}$ は

$$C_{RI} = \frac{S_i - f_i \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 7.4$$

次に投入流量要因の平方和 $S_Q$ を算出する.

$$S_Q = \frac{(T_{0.0252} + T_{0.0379} + T_{0.0505} + T_{0.0631} + T_{0.126} + T_{0.189} + T_{0.252} + T_{0.316} - T_t)^2}{n} \cong 2.39$$

また、投入流量要因の誤差分散 $V_{eQ}$ は、

$$V_{eQ} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (\mu_{AC} - \bar{\mu}_{AC})}}{\sqrt{n}} \cong 0.00567$$

以上から、投入流量の寄与度 $C_{RQ}$ は

$$C_{RQ} = \frac{S_i - f_i \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 91.4$$

結果として、投入流量が 91.4%、印加電流が 7.4%という順番になった．この結果から次亜塩素酸を高効率に生成しようとする場合、投入流量を重視したらよいといえる．

## 5-2-5 大量生成を目指した運転条件

表 5-5 に 5-1-3 節で述べた式(5.7)を用いて算出した次亜塩素酸生成量結果を示す。

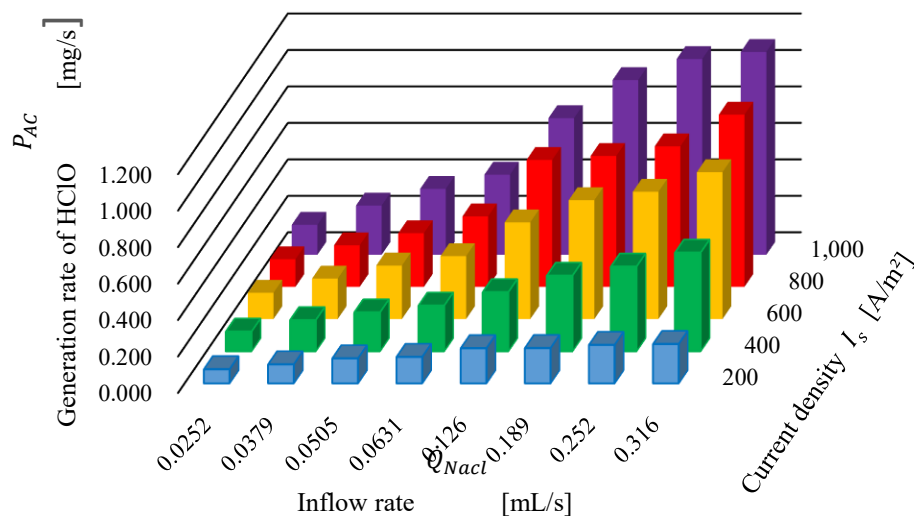
表 5-5 実験結果 $P_{AC}$ 

投入流 $\dot{Q}_{NaCl}$ [mL/s]	電圧 $V$ [V]	電流密度 $I_s$ [A/m <sup>2</sup> ]	HClO 濃度 $P_{AC}$ [mg/s]
0.0252	3.28	200	0.0774
0.0379	3.28		0.104
0.0505	3.29		0.137
0.0631	3.31		0.145
0.126	3.33		0.193
0.189	3.34		0.193
0.252	3.34		0.211
0.316	3.34		0.216
0.0252	3.80	400	0.108
0.0379	3.80		0.170
0.0505	3.80		0.213
0.0631	3.80		0.250
0.126	3.81		0.324
0.189	3.82		0.414
0.252	3.84		0.464
0.316	3.89		0.540
0.0252	4.32	600	0.144
0.0379	4.35		0.222
0.0505	4.37		0.293
0.0631	4.39		0.345
0.126	4.45		0.530
0.189	4.47		0.652
0.252	4.41		0.698
0.316	4.46		0.806
0.0252	4.73	800	0.152
0.0379	4.70		0.228
0.0505	4.68		0.294
0.0631	4.66		0.387
0.126	4.71		0.697
0.189	4.72		0.718
0.252	4.75		0.771
0.316	4.80		0.945
0.0252	4.97	1,000	0.164
0.0379	4.91		0.270
0.0505	4.93		0.362
0.0631	4.99		0.439
0.126	5.01		0.750
0.189	5.04		0.958

0.252	5.04		1.07
0.316	5.09		1.11

大量に次亜塩素酸を生成するための運転条件について、表 5-8 から電流密度が大きい時に次亜塩素酸生成量が大きくなっていることが分かる。電気分解時の物質移動速度は電流密度に比例しているため、印加電流が増加するに従い  $\text{Cl}^-$  の移動速度が増加し、電極板近傍により多くの  $\text{Cl}^-$  が供給された結果、 $\text{Cl}_2$  反応が増加することで次亜塩素酸生成量が大きくなる。

続いて投入流量に関して、増加するほど次亜塩素酸生成量が大きくなっていることが分かる。これは、投入流量が増加することで  $\text{Cl}^-$  の供給量が増え、電極板近傍の  $\text{Cl}^-$  不足が解消されることで  $\text{Cl}_2$  生成反応が連続的に起こったためだと考えられる。また、投入流量が増加することで、生成された次亜塩素酸が速やかに排出されることで装置内部の次亜塩素酸濃度が低い状態で保たれることにより、 $\text{Cl}_2$  の加水分解が促進されたことや、陽極での次亜塩素酸の酸化によって次亜塩素酸が塩素酸になる割合が減少したと考えられる。また、ボイド率と生成量は投入流量 0.126~0.316 mL/s の範囲で似た傾向を示した。ボイド率は気体の総発生量を示しており、生成量は発生した  $\text{Cl}_2$  から次亜塩素酸に変換された量を示しているため、投入流量 0.126~0.316 mL/s の範囲では陽極での  $\text{Cl}_2$  発生割合が増加していると考えられる。投入流量 0.0252~0.0631 mL/s の範囲では投入流量の減少に対しボイド率の減少が緩やかであったことから、陽極での  $\text{O}_2$  の発生割合が増加していると考えられる。生成量は投入流量と次亜塩素酸濃度の積から算出している。生成濃度は投入流量が増加するに従い減少する傾向を示したため、生成濃度と生成量は投入流量の変化に関して対極の変化をしていることが分かる。このことから次亜塩素酸生成量に対しては次亜塩素酸濃度よりも投入流量の影響が大きいといえる。

図 5-16 実験結果  $P_{AC}$ 

続いて、本実験で扱ったパラメータとして印加電流、投入流量がある。これらのパラメータが次亜塩素酸生成量にどれほど寄与しているかを調べた。

はじめに全体の平方和  $S_t$  を算出する。

$$S_t = \sum (P_{AC} - \bar{P}_{AC})^2 \approx 3.33$$

次に印加電流要因の平方和 $S_I$ を算出する.

$$S_I = \frac{(T_{200} + T_{400} + T_{600} + T_{800} + T_{1000} - T_t)^2}{n} \cong 1.13$$

また、印加電流密度要因の誤差分散 $V_{el}$ は、

$$V_{el} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (P_{AC} - \bar{P}_{AC})}}{\sqrt{n}} \cong 0.630$$

以上から、印加電流密度の寄与度 $C_{RI}$ は

$$C_{RI} = \frac{S_I - f_I \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 26.3$$

次に投入流量要因の平方和 $S_Q$ を算出する.

$$S_Q = \frac{(T_{0.0252} + T_{0.0379} + T_{0.0505} + T_{0.0631} + T_{0.126} + T_{0.189} + T_{0.252} + T_{0.316} - T_t)^2}{n} \cong 1.74$$

また、投入流量要因の誤差分散 $V_{eQ}$ は、

$$V_{eQ} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (P_{AC} - \bar{P}_{AC})}}{\sqrt{n}} \cong 0.00500$$

以上から、投入流量の寄与度 $C_{RQ}$ は

$$C_{RQ} = \frac{S_Q - f_Q \times V_e}{S_t} \times 100 \cong 41.5$$

結果として、投入流量が 41.5%、印加電流が 26.3%という順番になった。この結果から次亜塩素酸を大量に生成しようとする場合、投入流量を重視したらよいといえる。

## 参考文献

(5-1) Vogt, H. et al, The limits of the analogy between boiling and gas evolution at electrodes, Heat & Mass Transfer Vol.47, No.4, (2004), p.787-795

## 第 6 章 結論

本研究は、流水式電解装置を用いた次亜塩素酸の生成実験を行い、気泡の挙動が次亜塩素酸生成特性に与える影響を定量的に評価した上で、高濃度、高効率、大量生成に適した運転の条件を提案することを目的としている。電極板寸法縦 100 mm、横 50 mm、電極板間隔 5.0 mm の流水式電解装置にて投入 NaCl 濃度  $C_{Ac} = 50,000$  mg/L に対して、電流密度  $I_s = 200 \sim 1,000$  A/m<sup>2</sup>、投入流量  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0252 \sim 0.316$  mL/s と変更し実験を行った。評価パラメータについては、次亜塩素酸濃度は残留塩素測定器で濃度の測定を行い、生成効率、生成量は算出式から導いた。以上の評価パラメータの変化から印加電流、投入流量の影響をそれぞれ実験計画法にて寄与度を算出した。

可視化計測では、装置上部に設けた窓を高速度カメラで撮影しすることで電極板近傍の気泡形成状態を推測した。

以下に、本研究で得られた結果を示す。

### 1. 気泡可視化計測

流水式電解装置内の気泡は電極板と電解液の接触面積を減少させ、流路の閉塞等を引き起こすことから、次亜塩素酸生成特性に大きな影響を与える。そこで、高速度カメラを用いて装置内の可視化を行うことで気泡を定量的に計測し、電極板近傍の気泡の挙動を推測した。その結果、装置内の流れは気泡流であったため、気泡径の測定を行うことでボイド率を算出した。可視化計測の結果、電流密度が増加するに従い気泡径が大きくなり気泡数が減少する傾向を示した。これは気泡の生成速度が上昇し液中の気体割合が増加することで気泡同士が衝突、合体する機会が増えるためだと推測した。また、ボイド率は、投入流量が増加するに従い増加した。これは被反応物の供給量が電気分解によって消費される被反応物の消費量に漸近するためである。さらに、ボイド率は、電流密度が増加するに従い増加した。これは物質移動速度が上昇することで、電極板近傍への被反応物の供給量が増加したためである。

### 2. 高濃度をめざした運転条件

生成濃度について、投入流量が一定の条件下では電流密度が増加するに従い増加した。これは物質移動速度が増加し電極板近傍に Cl<sup>-</sup> が多く供給されたためである。一方で、印加電流の小さい条件下では、物質移動速度が小さく電極板近傍に Cl<sup>-</sup> の供給不足になることで、O<sub>2</sub> の発生する副反応の反応割合が増加し、濃度が低下している。電流密度が一定の条件下では、投入流量が減少するに従い濃度が増加した。これは投入流量が増加するに従い反応することなく電解装置から排出される Cl<sup>-</sup> の割合が増加したためである。また、電流密度が大きい条件下にて、投入流量  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0379 \sim 0.0505$  mL/s でピークが現れた。投入流量がさらに小さくなると、Cl<sup>-</sup> の供給量が少ないことから電極板近傍に反応に必要な Cl<sup>-</sup> が反応しきってしまい、Cl<sub>2</sub> が生成されなかったため次亜塩素酸濃度が減少したと考えられる。

電流密度  $I_s = 1,000$  A/m<sup>2</sup>、投入流量  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0505$  mL/s のとき、最高生成濃度  $C_{Ac} = 7,160$  mg/L を得た。また、それぞれのパラメータの生成濃度に対する寄与度について、印加電流 52.6 %、投入流量 27.2 % となり、生成濃度に対する影響は印加電流が最も大きかった。

以上の結果から高濃度を目的に運転する際には、電流密度を大きく、投入流量は  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.0505$  mL/s 付近にするとよい。

### 3. 高効率をめざした運転条件

生成効率について、投入流量が一定の条件下では電流密度が増加するに従い減少した。これは印加電流が増加するに従い Cl<sup>-</sup> の消費速度が速くなり供給不足になることで陽極での O<sub>2</sub> 反応割合が増加していることが原因であると考えられる。また可視化計測の結果から、気泡数が減少し気泡径が大きくなることで気液界面の総表面積が減少し、発生した塩素の加水分解の効率が低下したためだと考えられる。電流密度が一定の条件下では、投入流量が増加するに従い効率が向上した。投入流量が増加することで Cl<sup>-</sup> の供給量が増え、電極板近傍の Cl<sup>-</sup> 不足が解消されていくためであると考えられる。

電流密度  $I_s = 400$  A/m<sup>2</sup>、投入流量  $\dot{Q}_{NaCl} = 0.316$  mL/s のとき、最高生成効率  $\eta_{Ac} = 0.994$  を得た。また、それぞれのパラメータの生成効率に対する寄与度について、印加電流 7.4 %、投入流量 91.4 % となり、生成効率に対する影響は投入流量が最も大きかった。

以上の結果から高効率を目的に運転する際には、電流密度は $I_s = 200 \sim 400 \text{ A/m}^2$ の範囲で、投入流量は大きくするのがよい。

#### 4. 大量生成を目指した運転条件

生成量について、投入流量が一定の条件下では電流密度が増加するに従い増加した。これは物質移動速度が増加し電極板近傍に $\text{Cl}^-$ が多く供給されたためである。電流密度が一定の条件下では投入流量が増加するに従い生成量が増加した。これは、電極板近傍への被反応物の供給量が増加することに加えて、生成された次亜塩素酸が速やかに排出され、装置内の次亜塩素酸濃度が低い状態になり、塩素の加水分解が促進したためだと推測した。

電流密度 $I_s = 1,000 \text{ A/m}^2$ 、投入流量 $\dot{Q}_{\text{NaCl}} = 0.316 \text{ mL/s}$ のとき、最高生成量 $P_{AC} = 1.11 \text{ mg/s}$ を得た。それぞれのパラメータの生成量に対する寄与度について、印加電流26.3%，投入流量41.5%となり、生成量に対する影響は投入流量が最も大きかった。

以上の結果から大量生成を目的に運転する際には、印加電流、投入流量を大きくするのがよい。

以上より、可視化像から気泡計測を行った結果、各因子が次亜塩素酸生成特性に及ぼす影響を多角的に推測することが可能になった。本実験条件下では、気泡による流路の閉塞は見られなかった。また、電流密度が減少するに従い気泡数が増加するとともにその径が小さくなる傾向を示し、生成効率の向上に寄与していることが示唆された。



## 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始，細部にわたる親切丁寧なご指導を賜りました，丸山直樹 教授に謹んで感謝の意を表します．

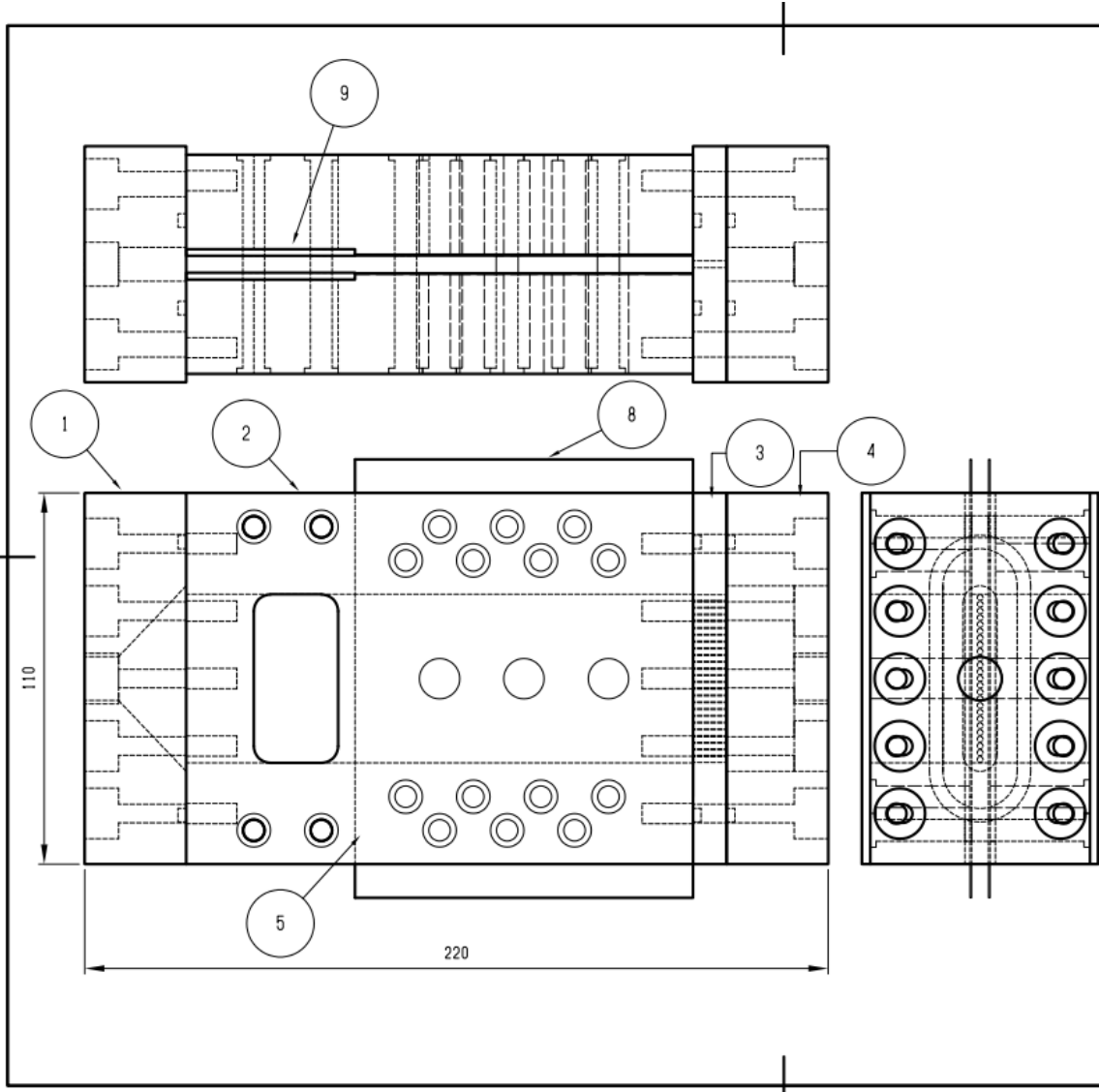
また，本研究の進行の過程でご教授をいただきました，西村顕 准教授に謹んで感謝の意を表します．

研究のみならず，研究室生活においても様々なことに御協力頂きました熱エネルギーシステム研究室の皆様，特に同輩の，藤森雅大 氏，伊藤将吾 氏，小川翔矢 氏，佐藤瑞起 氏，前誉 氏，三島大季 氏，森浩平 氏，後輩の舘優輔 氏，Keeni Jyoji 氏，西速汰 氏，東奨悟 氏，宮崎開 氏，宇佐美孝陽 氏，また家族の皆様に厚く御礼申し上げます．

令和 5 年 2 月 1 日  
熱エネルギーシステム研究室  
佐治 弘義

## 付録

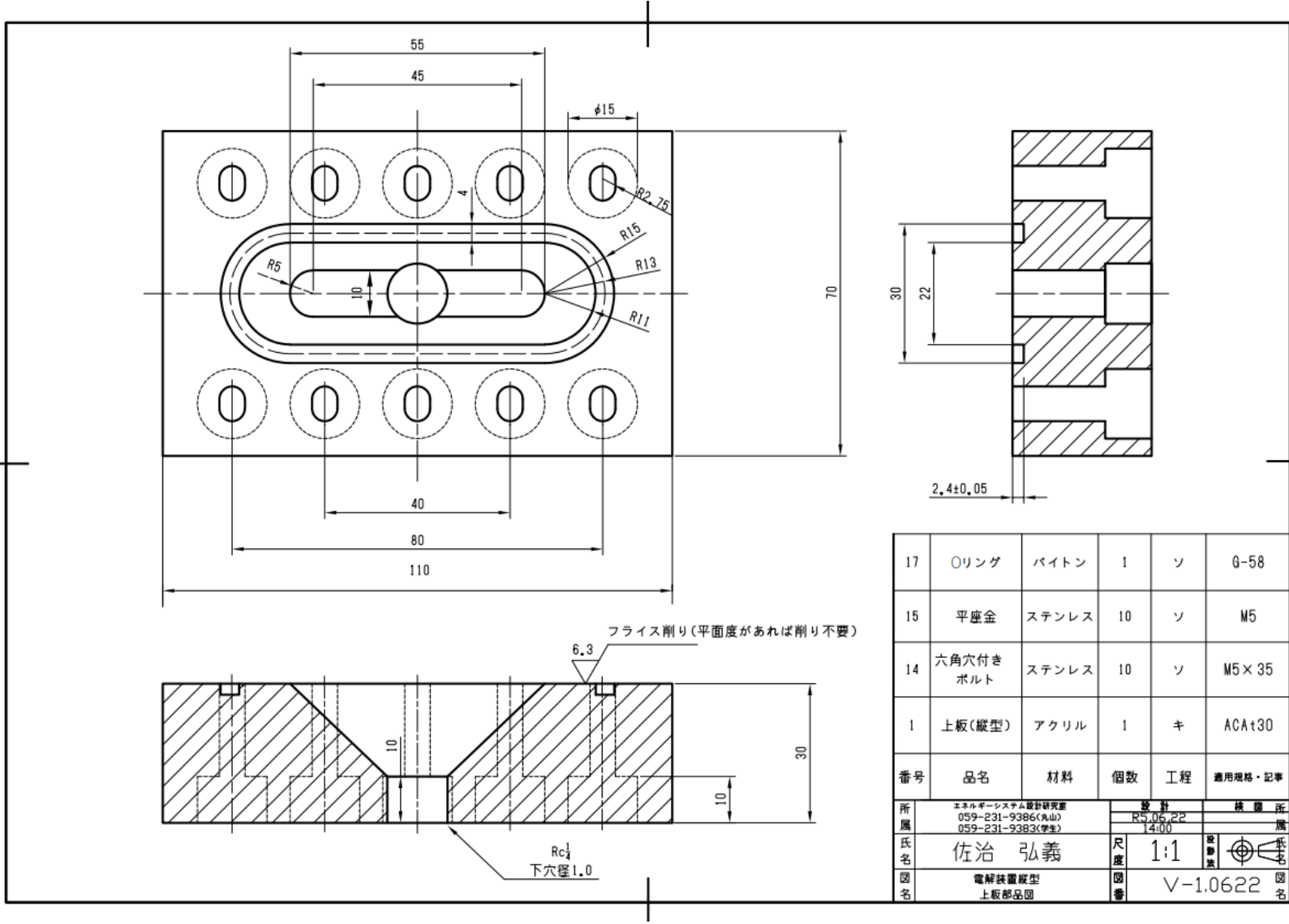
付図 1.1 組立図



21	カラー	アクリル	6	キ	
20	平座金	ステンレス	6	ソ	M12
19	六角ボルト	黄銅	6	ソ	M12×20
18	○リング	バイトン	36	ソ	P6
17	○リング	バイトン	3	ソ	058
16	インサート スプリュー	ステンレス	20	ソ	M5-08-10
15	平座金	ステンレス	20	ソ	M5
14	六角穴付きボルト	ステンレス	10	ソ	M5×35
13	六角穴付きボルト	ステンレス	10	ソ	M5×45
12	平座金	ステンレス	36	ソ	M6
11	六角ナット	ステンレス	18	ソ	M6
10	六角穴付きボルト	ステンレス	18	ソ	M6×90
9	窓(縦型)	アクリル	2	キ	
8	電極板(縦型)	チタン	2	キ	
5	スペーサー(縦型)	チフロン	6	キ	t=1, 3, 5
4	底板2(縦型)	アクリル	1	キ	ACA130
3	底板1(縦型)	アクリル	1	キ	ACA110
2	母材(縦型)	アクリル	2	キ	ACA130
1	上板(縦型)	アクリル	1	キ	ACA130
番号	品名	材料	個数	工程	適用規格・記事
所 属	エネルギーシステム設計研究室 059-231-9386(丸山) 059-231-9383(学生)		設 計	R5.06.22 14:00	検 査
氏 名	佐 治 弘 義		尺 寸	1:1	設 計 図
図 名	電解装置縦型 組立図		図 番	V-0.0622	

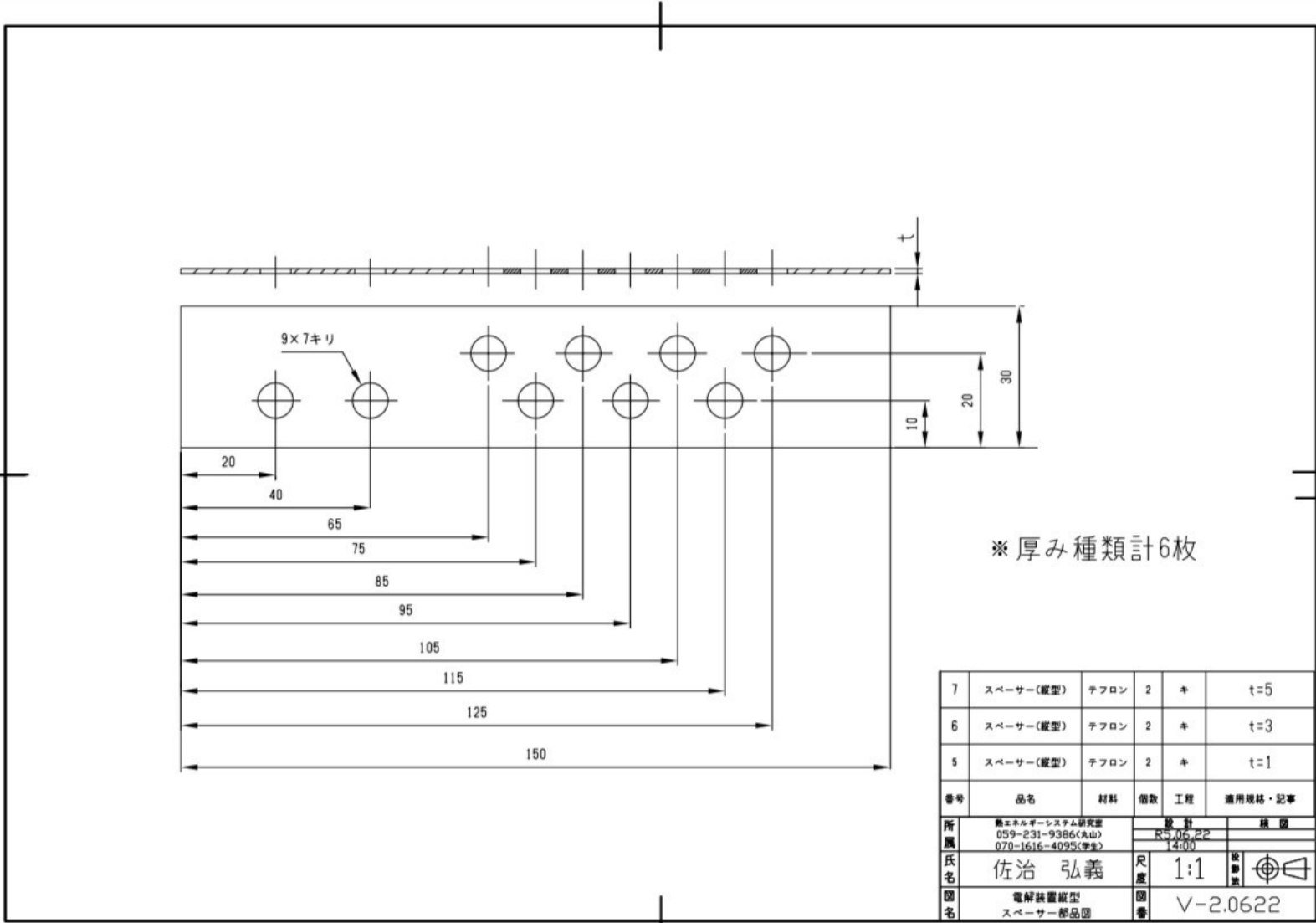
付図 1.2 上板

付図

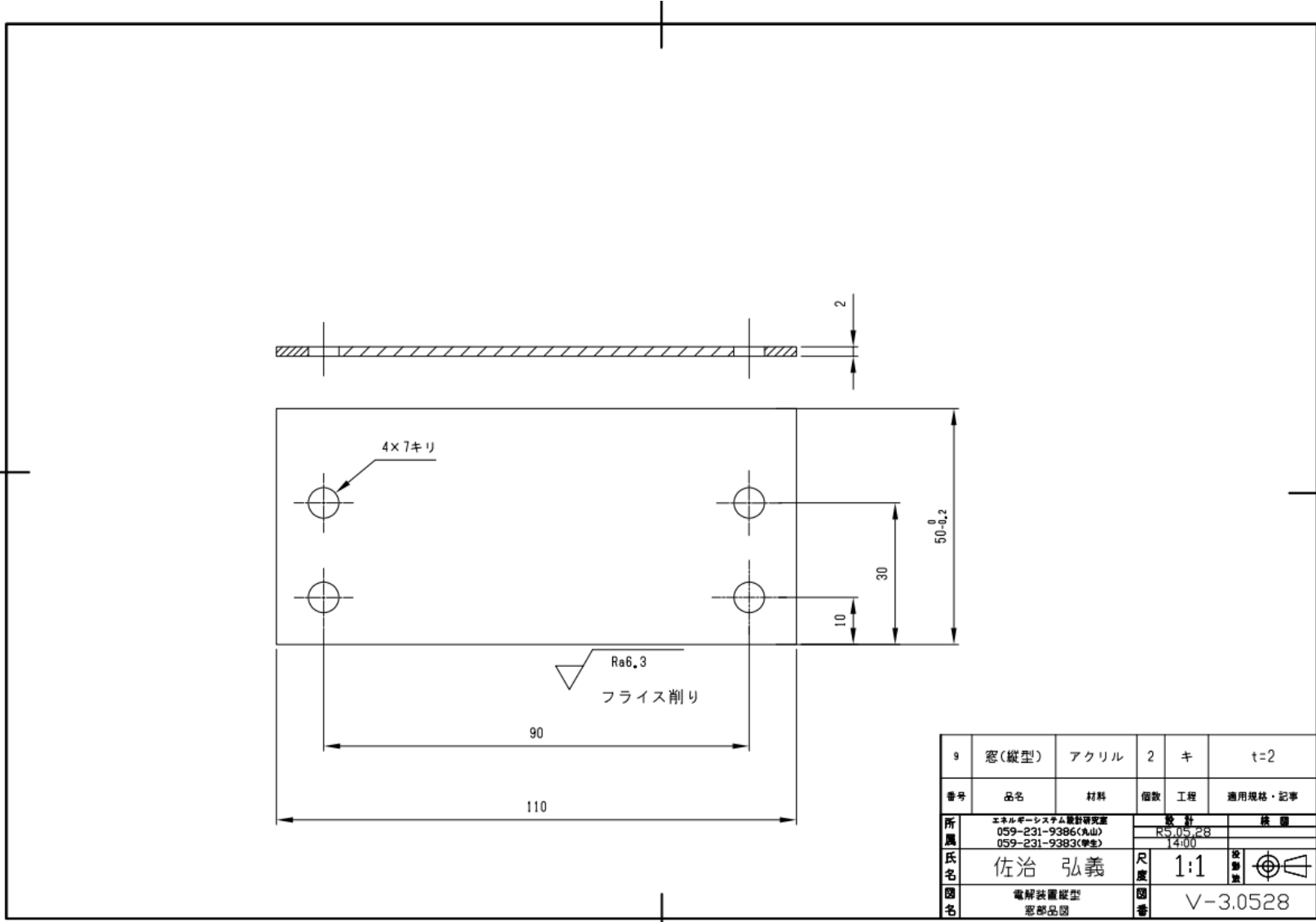


付録

付図 1.3 スペーサー

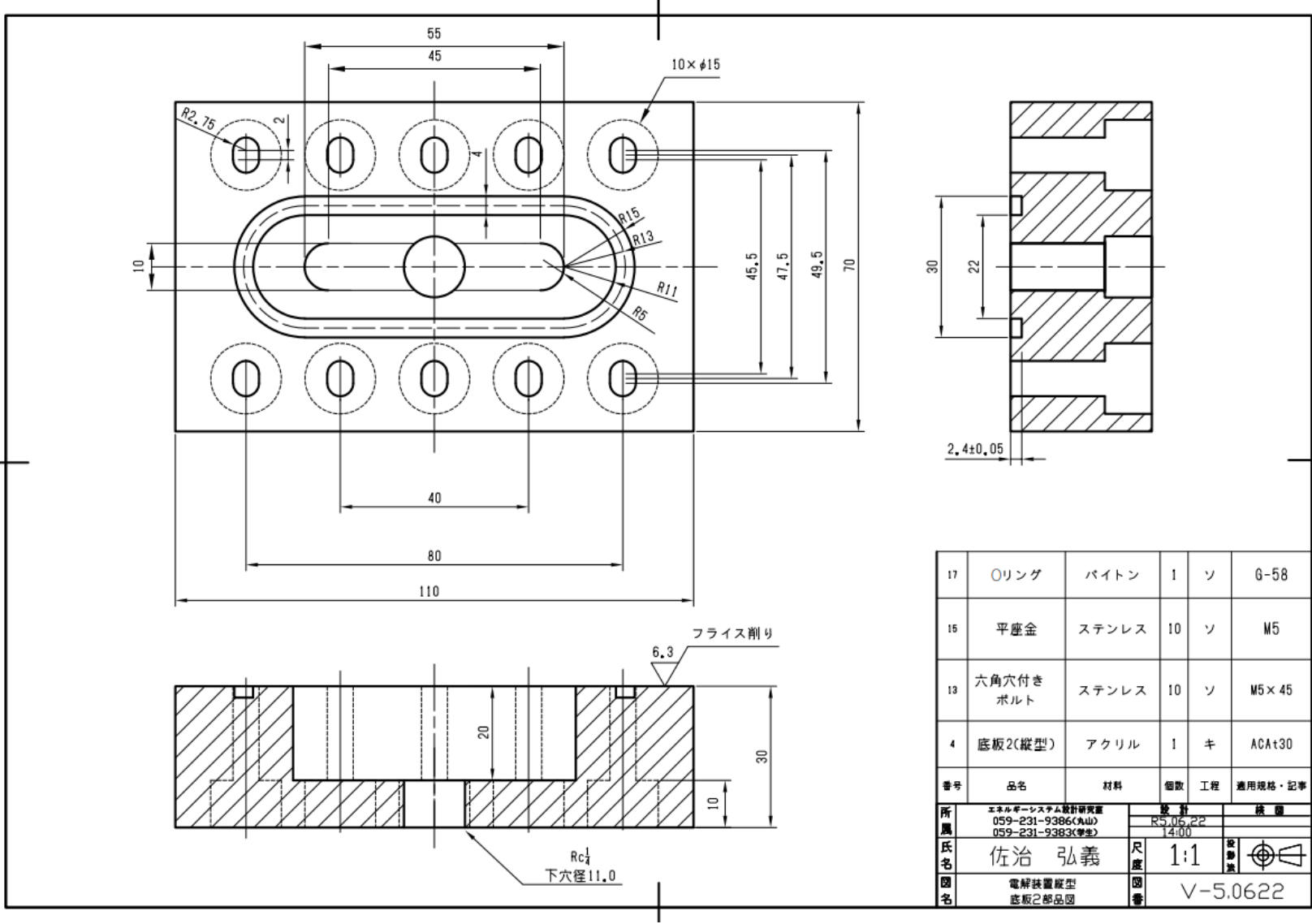


付図 1.4 窓



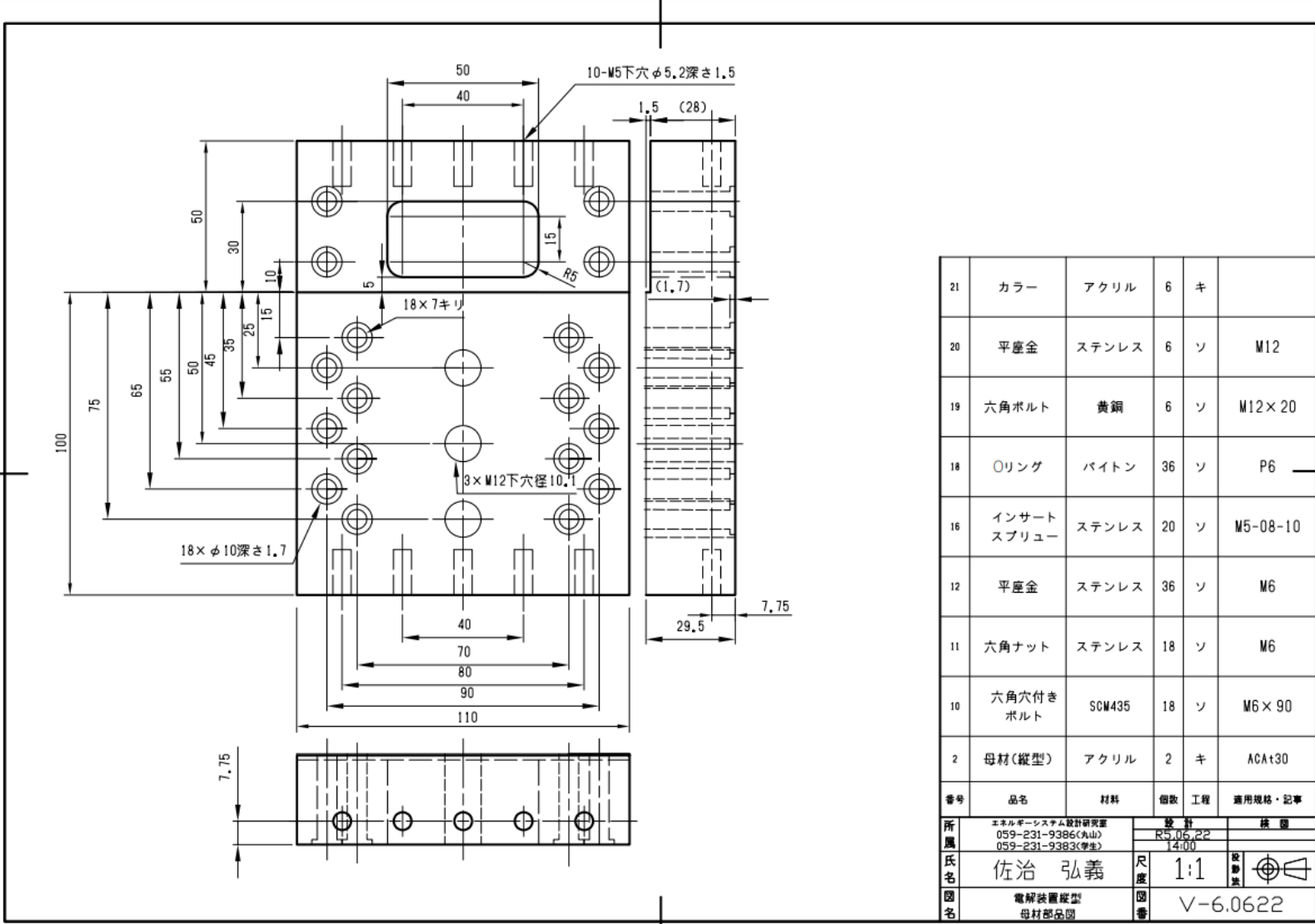


付図 1.6 底板 2





付図 1.7 母材



付図 1.8 電極板

