

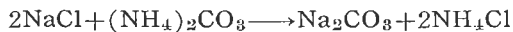
# イオン交換膜による炭酸ソーダと塩化アンモンの製造について

小坂 勇次郎  
江村 徳昭

## On the Electrodialytic Production of Sodium Carbonate and Ammonium Chloride using Ion Exchange Membranes

Yujiro Kosaka  
Noriaki Emura

The production of sodium carbonate and ammonium chloride by permselective multi-membrane system was studied. The reaction is electrochemically performed by following equation.



Current efficiency, energy consumption and loss of ammonia etc. were investigated. The current efficiency for the formation of sodium carbonate and ammonium chloride little affected by changes in concentration of sodium chloride and ammonium carbonate solutions, but it increased with increasing current density. And the current efficiency for sodium carbonate was found to be higher than that for ammonium chloride. It was also observed that the both solutions produced contained slight amount of sodium chloride and considerable amount of ammonia as impurities, and that some of ammonia was lost into the effluent solution of sodium chloride and also into the atmosphere.

The Process described above gives a promise of economical production provided that these losses of ammonia was reduced.

### 1. まえがき

イオン交換膜の選択透過性を利用して、電気泳動的に塩類を複分解反応せしめる方法についてはすでに一、二の報告<sup>1) 2)</sup>があり、従来よりかなり興味をもたれてきた。しかし、工業の見地よりみた場合、適当な複分解反応を選び、これらの製造条件と電力消費量、生成溶液中の不純物混入量等の関係、電解槽その他装置上の諸問題、この複分解反応と他工程との関連性、経済性等の諸点に関してはなお幾多の問題があり詳細な検討が望まれている。

石橋らは先きに  $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  なる複分解反応について若干の検討を加え<sup>2)</sup>、 $\text{OH}^-$ の易動度が大きいため苛性ソーダ生成に対する電流効率が低いこと、アンモニア溶液の電導度が小さくしたことがって所要電圧が大きいこと等の欠点を見出したので、このような欠点を取除き、且つ原料として海水を

利用し比較的容易に現有のアンモニアソーダ工場の諸工程と結びつけ得る等の観点より  $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  なる複分解反応を選び、炭酸ソーダと塩化アンモンを製造する実験を試みた。すなわち、直接大型化可能な構造を有する電解槽を用いてこの複分解反応を定常的に行なわしめた場合、電流密度や溶液濃度等の製造条件によって電流効率、生成液濃度および不純物混入量、製造原料中比較的高価であるアンモニアの損失量、電力原単位等がどのように変化するかを主体に検討したので報告する。

### 2. 実験法

$2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  なる複分解反応は原理的にはすでに詳しくのべられている  $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  の反応と全く同一で、陰、陽両イオン交換膜各2枚を1組としてこれらを多数直列に配列した多膜式電解槽で電解するこ

とにより容易に達せしめ得る。ここで得られた濃厚炭酸ソーダ溶液に炭酸ガスを吹込み重炭酸ソーダとして晶出させ、力焼することにより容易にソーダ灰を製造し得る。又濃厚塩化アンモン溶液は適当な方法で結晶塩化アンモンとして得るかまたは石灰乳とともに蒸溜し、アンモニアガスとして再び原料炭酸アンモンとして用いることができる。原料食塩水としては精製海水またはカン水を用い得るが、本実験では食塩溶液を用いた。又、一般に純粋な炭酸アンモン溶液を得ることは困難であり、特に本実験では市販の炭酸アンモンを

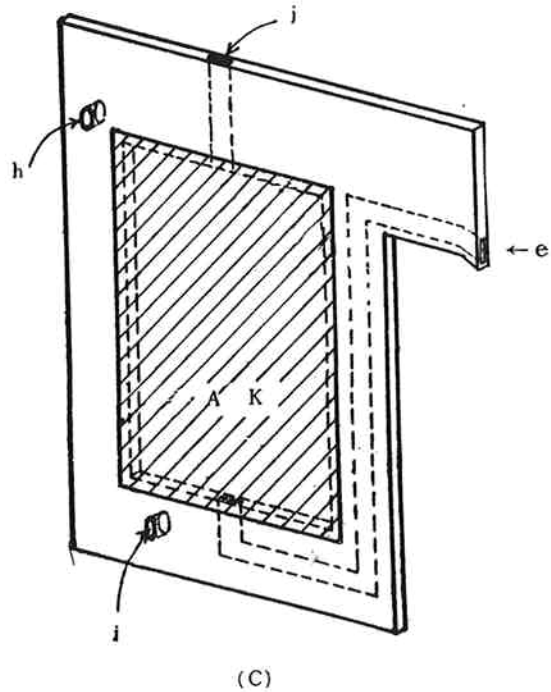
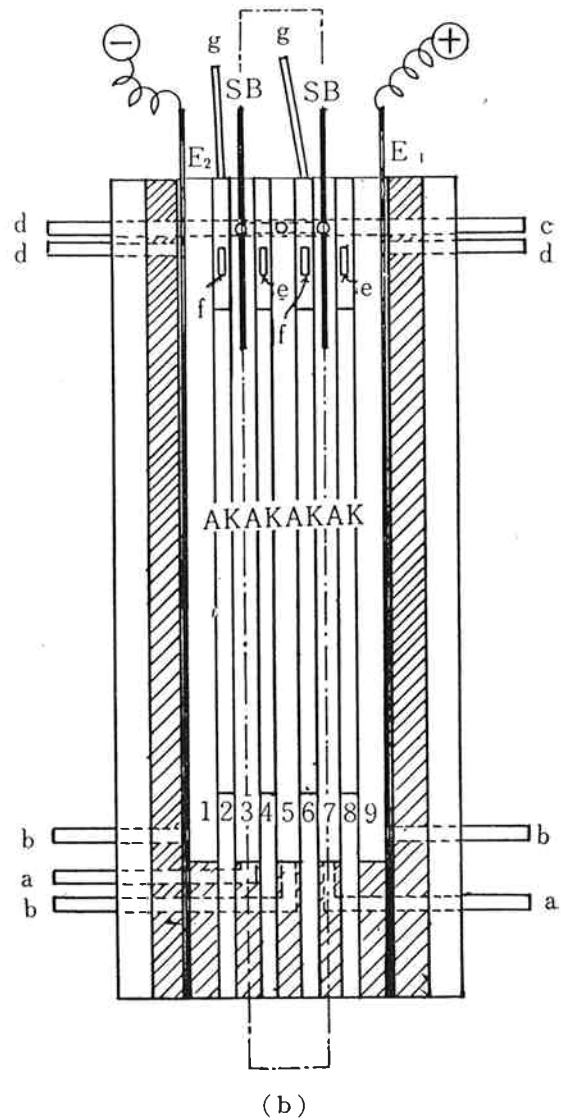
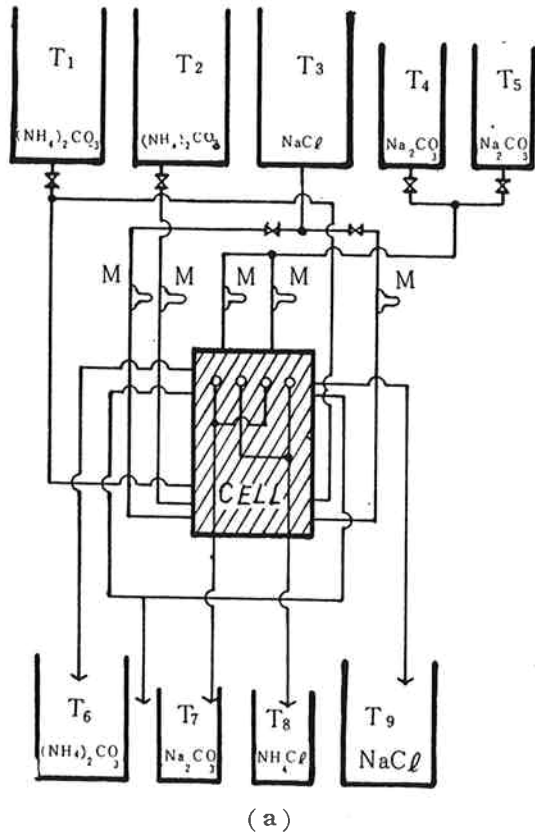


図1 実験装置

- T<sub>1</sub>~T<sub>9</sub> 貯そう
- M 流量計
- A 陰イオン交換膜
- K 陽イオン交換膜
- E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 電極
- S.B. 塩橋
- a 食塩溶液入口
- b 炭酸アンモン溶液入口
- c 食塩溶液出口
- d 炭酸アンモン溶液出口
- e 塩化アンモン溶液出口
- f 炭酸ソーダ溶液出口
- g 炭酸ソーダ溶液入口
- h 食塩溶液排出孔
- i 炭酸アンモン溶液供給孔
- j 空気抜き

そのまま溶解して用いたため、重炭酸アンモン、カルバミン酸アンモン等の混合物を原料炭酸アンモン溶液として用いたことになる。電解結果に及ぼすこのような組成の影響はかなりあるが、この点の詳細に関しては別の機会にゆずり、本報では以下簡単のため炭酸アンモンを以つて代表することにする。

### [1] 装 置

図1に電解そうの概略を示した。用いた陰、陽両イオン交換膜はそれぞれ補強材を有する強塩基、強酸型の均一膜で、当研究室において作製したものである。この膜を図1(C)に示すがごとき硬質塩ビ製の unit cell の両面に固定したものの4組とゴム板より作りそう壁を兼ねたスペーサーを交互に配列し、電極室を含めて9室を形成せしめる。その両端に陽極として白金板、陰極としてニッケル板を配置し鉄製の枠により締めつけたもので、直接大型化し得る要素をそなえた Filter press type の電解そうである。有効膜面積はいずれも  $8 \times 12.5 \text{cm}^2$ 、膜間距離は多少たわみがあるため正確ではないが、2, 4, 6, 8室は約2.5mm、その他の室は約3.0mmである。又2, 4, 6, 8室の上部は密閉し小さい空気抜きをつけたが他の室は開放した。ここで1, 9室は電極室を兼ね、5室とともに炭酸アンモン室となり、又3, 7室は食塩室、2, 6室は炭酸ソーダ室、4, 8室は塩化アンモン室となる。本複分解反応においては破線で示した部分が1 unit に相当するので、この部分を対象に以下の諸測定を進めることにする。

貯そうより1, 3, 5, 7, 9室に供給する溶液は、電解そう横部より、膜を固定した unit cell 並びにスペーサーの下部に通電方向にあけた小孔より導入し所定の室に噴出せしめ、同じく上部より取出すようにした。この際取出口の位置は溶液の比重差に応じて設定し、電解そう底部における各室間の静水圧差がなるべく小さくなるようにした。2, 4, 6, 8室溶液の取出口は図1(C) (一例として4室を示す) に示したごとく、電解そう底部より連通した取出孔を通して上部よりオーバーフローするようにした。又予備実験の結果、2, 6室に重炭酸ソーダの結晶が析出することがあつたので、これを防止する意味で炭酸ソーダ溶液の供給を行うために電解そう上部に導入口を設けた。

### [2] 実験操作

まず、1, 9室および5室には炭酸アンモン溶液、3, 7室には食塩溶液をそれぞれ貯そう  $T_1, T_2, T_3$  より流量計を通して所定の流速で流下せしめる。又2, 6室には1N炭酸ソーダ溶液を所定の流速で滴下させる。しかして所定の電流密度で通電し、各溶液の流速を調整しながら定常状態に至らしめる。定常状態

は各生成液および排出液の分析を行い、濃度および組成が時間の経過によつて変化せざることより確かめた。定常状態に達した後本実験に移る。すなわち貯そう  $T_4$  よりの供液を停止し、貯そう  $T_4$  と同一濃度の炭酸ソーダ溶液を一定容積入れた貯そう  $T_5$  より引続き供液し、同時に各生成液および排出液を新しい受器に受けながら電解を続ける。貯そう  $T_5$  内の溶液が完全に流下し終るまでの時間を測るとともに、各受器に受けた溶液の容積を測る。再び貯そう  $T_4$  より供液しながら電解を続け、各生成液および排出液の分析を行い本実験開始時における濃度と大差ないことを確かめた後電解を終る。なお電解中3, 7室に挿入した塩橋および甘汞電極を利用して真空管電圧計により1 unit 当りの液間電位差を測定した。採取した溶液はそれぞれ中和法により全アルカリ、Mohr法により  $\text{Cl}^-$ 、Kjeldahl法により全アンモニア、焰光光度法により  $\text{Na}^+$  濃度を定量した。

以上実験はすべて室温 ( $20 \sim 28^\circ \text{C}$ ) で行つた。

### 3. 実験結果並びに検討

表1に各溶液の流速並びに分析濃度を総括した。ここで実験番号1~5は電流密度を変化させ、6~9は食塩溶液濃度、10~13は炭酸アンモン溶液濃度を変化させて行つたものである。14は炭酸アンモンの代りに重炭酸アンモンを用いた結果である。これらの結果より炭酸ソーダ並びに塩化アンモン生成に対する電流効率を算出する。ここでは分析精度その他を考慮して炭酸ソーダの電流効率は全アルカリと全アンモニア濃度の差、塩化アンモンのそれは  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  濃度の差より計算した。又更に1 Faraday 当り各室に移入した不純物 (例えば4室の食塩及び炭酸アンモン) 量並びに水の移動量をも計算した。

#### [1] 炭酸ソーダおよび塩化アンモン生成に対する電流効率

図2に6室の炭酸ソーダ、4室の塩化アンモン生成に対する電流効率と電流密度、食塩濃度および炭酸アンモン濃度との関係を示した。炭酸ソーダの電流効率はいずれも90%以上の良い結果を示し、電流密度の低下とともに若干低下するが食塩、炭酸アンモン濃度にはほとんど影響されない。一方塩化アンモンの電流効率は炭酸ソーダのそれに比べて可成り低い。これはイオン種が異なること、あるいは又表1より明らかごとく生成した炭酸ソーダと塩化アンモンの濃度が異なるため拡散量の差の影響も考えられるが、後述の3, 7室の食塩溶液中への全アンモニアの損失量が著しいことなどから、おもに3, 4室間に用いた陰イオン交換膜の選択透過性が劣つているためと推定される。

表 1 各実験における溶液流速並びに濃度

実験番号 No.	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	所要電圧 volt/unit	各溶液流速 cc/min. unit												濃度 N											
			3,7室			5室			6室			4室			3,7室			5室			6室			4室		
			出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	
			出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口	
1	0.5	0.35	2.02	1.23	0.209	0.297	0.115	0.500	0.397	0.006	0.022	1.12	0.91	0.028	0.004	1.001	1.853	0.026	0.216	0.179	2.001	0.006	0.006	0.006		
2	1.0	0.58	3.52	1.82	0.242	0.399	0.184	0.526	0.396	0.008	0.025	1.19	0.88	0.029	0.005	1.007	2.315	0.031	0.296	0.174	2.582	0.006	0.006	0.006		
3	1.0	0.64	3.68	2.03	0.229	0.391	0.189	0.505	0.377	0.004	0.020	1.11	0.85	0.026	0.003	1.006	2.331	0.025	0.320	0.162	2.596	0.003	0.003	0.003		
4	1.5	0.86	5.33	2.35	0.291	0.515	0.248	0.516	0.389	0.002	0.018	1.15	0.80	0.027	0.005	1.004	2.528	0.028	0.332	0.154	2.945	0.005	0.005	0.005		
5	2.0	1.10	6.75	2.89	0.359	0.649	0.312	0.511	0.375	0.002	0.018	1.08	0.70	0.026	0.006	1.001	2.627	0.030	0.336	0.139	3.207	0.006	0.006	0.006		
6	1.5	0.75	4.64	2.51	0.223	0.436	0.239	1.022	0.893	0.003	0.023	1.08	0.76	0.021	0.004	1.005	2.816	0.039	0.363	0.139	3.066	0.011	0.011	0.011		
7	1.5	0.76	5.57	2.47	0.298	0.510	0.247	1.011	0.807	0.005	0.037	1.12	0.80	0.025	0.005	1.008	2.562	0.032	0.323	0.148	2.966	0.012	0.012	0.012		
8	1.5	0.68	2.49	2.34	0.269	0.452	0.221	2.030	1.833	0.006	0.048	1.10	0.76	0.025	0.004	1.010	2.815	0.055	0.353	0.149	3.269	0.026	0.026	0.026		
9	1.5	0.63	2.22	2.40	0.290	0.444	0.210	3.025	2.793	0.008	0.059	1.11	0.78	0.027	0.005	1.006	2.888	0.084	0.354	0.162	3.416	0.057	0.057	0.057		
10	1.5	1.08	3.09	2.91	0.316	0.558	0.287	0.507	0.285	0.004	0.025	0.55	0.28	0.017	0.003	0.996	2.209	0.046	0.149	0.079	2.615	0.007	0.007	0.007		
11	1.5	0.74	2.79	2.24	0.276	0.503	0.241	0.508	0.272	0.009	0.034	2.11	1.79	0.032	0.006	1.001	2.743	0.024	0.533	0.261	3.028	0.005	0.005	0.005		
12	1.5	0.71	2.78	1.98	0.310	0.530	0.229	0.508	0.260	0.011	0.038	2.98	2.62	0.036	0.007	0.998	2.796	0.025	0.640	0.358	3.076	0.003	0.003	0.003		
13	1.5	0.67	3.10	1.64	0.311	0.527	0.219	0.508	0.299	0.011	0.039	3.93	3.50	0.047	0.007	0.997	2.919	0.030	0.754	0.477	3.160	0.004	0.004	0.004		
14	1.5	0.77	3.03	2.68	2.42	2.66	0.261	0.509	0.287	0.003	0.027	1.03	0.78	0.030	0.004	0.999	1.248	0.005	0.019	0.057	2.727	0.002	0.002	0.002		

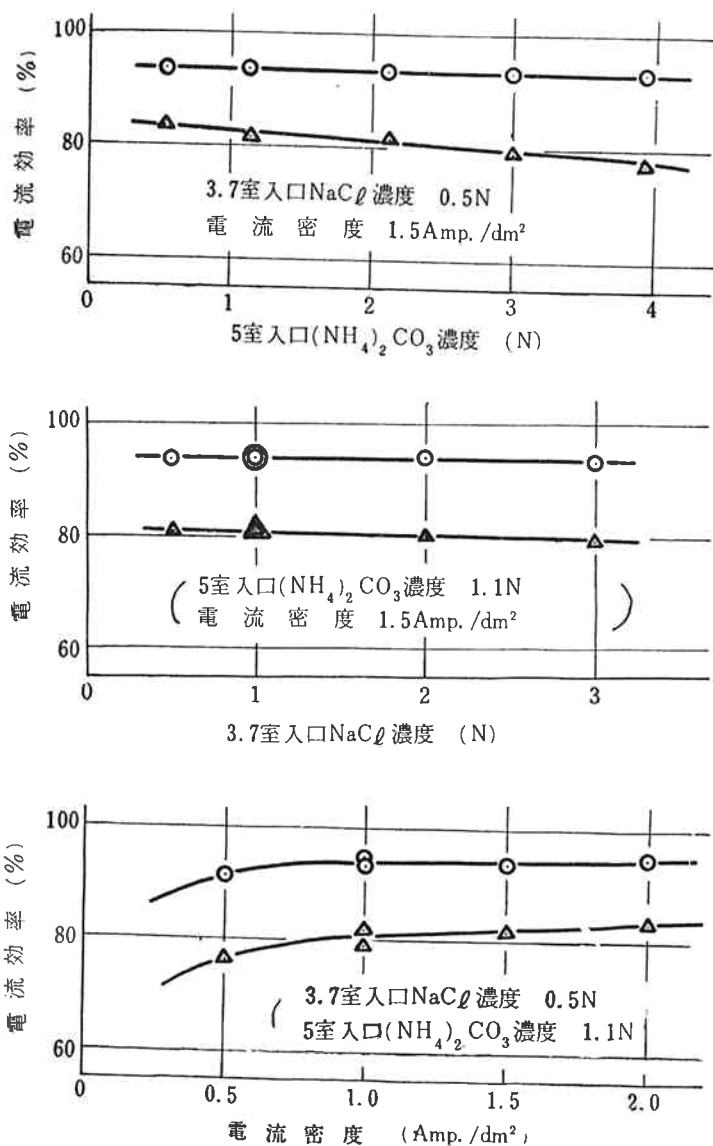


図2 電流効率と NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度及び電流密度の関係  
○: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6室), △: NH<sub>4</sub>Cl (4室)

したがってこの点を改善すれば塩化アンモンの電流効率は炭酸ソーダのそれに近い値を示すものと思われる。

[2] 生成した炭酸ソーダおよび塩化アンモン溶液中の不純物

図3および図4にそれぞれ生成した炭酸ソーダ並びに塩化アンモン溶液中の1 Faraday 当りの不純物増加量を示した。両生成液中の食塩量はいずれも少ないが炭酸ソーダ溶液中の全アンモニア量は著しく大きく、1N 炭酸アンモン溶液を用いた場合、炭酸ソーダ1トン当りアンモニアとして70kg 前後含むことになり、このアンモニアの回収を確実にする必要はある。

一般に図3, 4中に示したとき電流密度依存性について検討した結果を電流密度の逆数に対してreplotするとこのような不純物が電気泳動的に移動したもの

か、あるいは拡散によるものかを大略知ることができる<sup>3)</sup>。両生成液中の食塩はこのような検討結果並びに3, 7室の食塩濃度の上昇とともに増加することよりおもに拡散で移入し、若干電気泳動的な移動によつていようである。一方塩化アンモン溶液中の炭酸アンモンは大部分拡散により移入しているが、電気泳動による移動量も大きく、又炭酸ソーダ溶液中の全アンモニアはほとんどが電気泳動的に移入している。これは、弱電解質である炭酸アンモンは分子状のまま容易に水とともにイオン交換膜を通過すること、および6室ではCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とともにCO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>として移入するためと思われる。表1, 実験番号14は前述のごとく炭酸アンモン溶液に炭酸ガスを吹込みpHを低下させ5室のCO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を小さくしたものの<sup>4)</sup>であるが、生成炭酸ソーダ溶液中の全アンモニア濃度は著しく減少し、CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>の影響が大きいことを示している。しかしこのような状態下では炭酸ソーダ生成の代りに重炭酸ソーダが生成し6室に供給する炭酸ソーダ溶液の流速を大きくしないと結晶析出による障害があり、あまり好ましくなかつた。

[3] 食塩溶液中に損失する全アンモニア

図5に3, 7室に損失した全アンモニア量を示す。電解条件により多少の変動はあるにしても非常に大きい。すなわち炭酸ソーダ1トン当りアンモニアとして50~60kg 損失していることになる。前述のごとく、電流密度の逆数と損失量の関係より大半がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>として電気泳動的に損失しており、塩化アンモン生成の電流効率が低い点を考え合わせ、3, 4室間に用いた陰イオン交換膜の選択透過性が低いことに起因していることが伺える。したがってこの点の改良により炭酸ソーダ1トン当りのアンモニア損失量を10kg 以下にすることはさほど困難なことではない。又適当な方法で排食塩溶液中のアンモニアの回収を行うことも必要であろう。

又、全体のアンモニアの物質収支をとつたところ、各溶液中への損失量もさることながら空気中に飛散する量もかなり大きく、損失量を小さくするような構造の電解そうを考慮する必要がある。

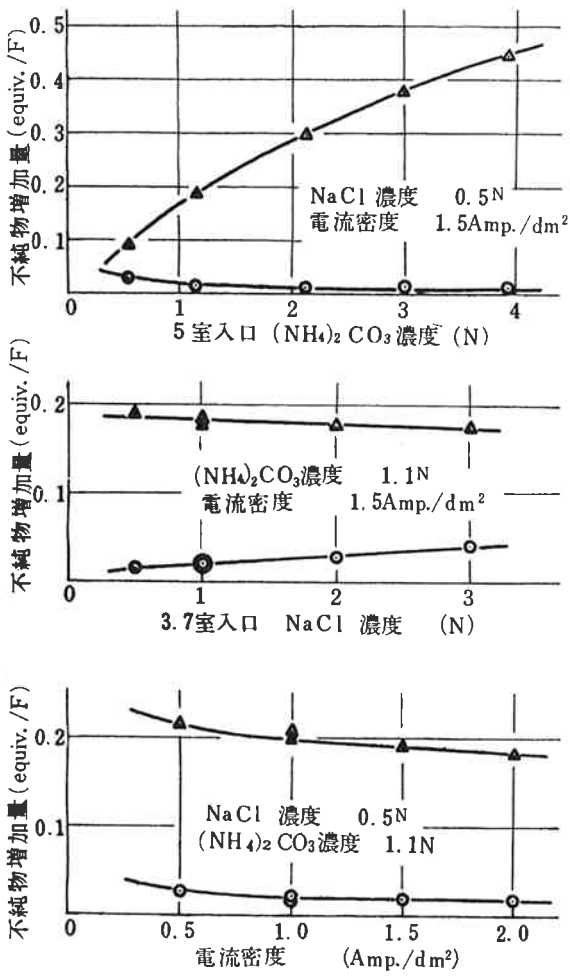


図3 生成したNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液(6室)中の不純物混入量  
△; 全アンモニア ○; NaCl

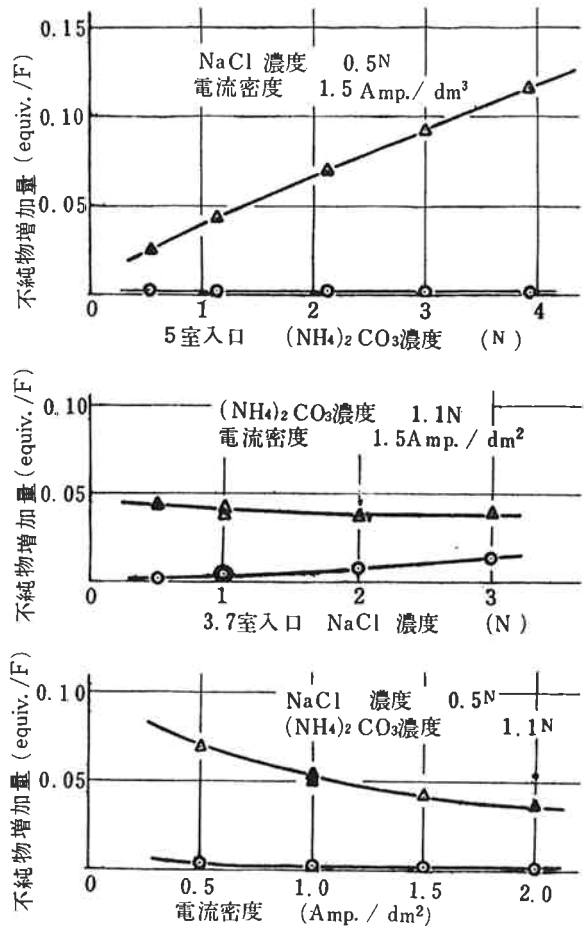
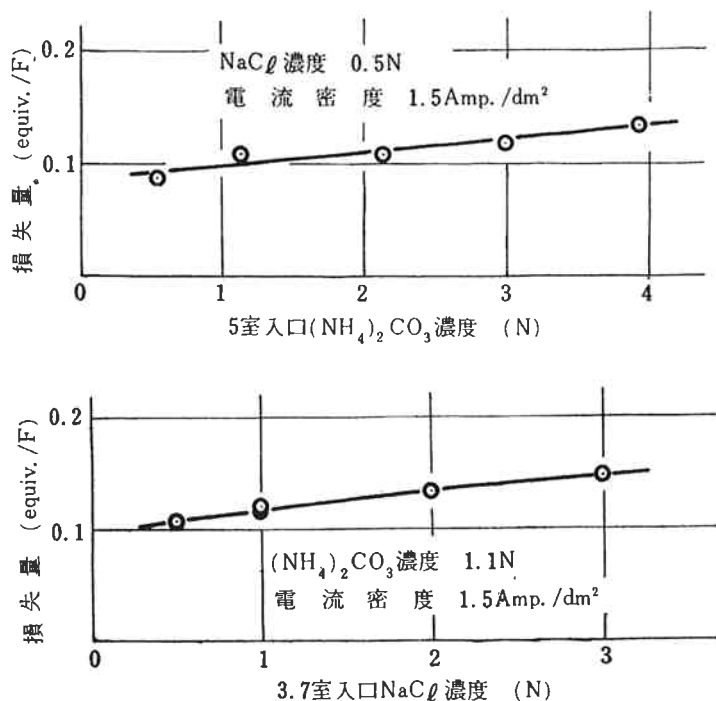


図4 生成したNH<sub>4</sub>Cl溶液(4室)中の不純物混入量  
△; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ○; NaCl

[4] 水の増加

4および6室には電気浸透および浸透により水が移入するが、この結果を図6に示した。ここでは近似的に4および6室の容積増加をそのまま水の増加量と見なしpartial molar volumeの補正は行なわなかった。4室における増加は6室のそれより大きい、これはおもに生成した4、6室の溶液濃度の違い、すなわち浸透量の差によるものと考えられる。食塩濃度0.5N、炭酸アンモン濃度1Nの場合、電気浸透量は両室共ほとんど同じで、12~13 mol/F程度であった。又3、7室食塩濃度、5室炭酸アンモン濃度の上昇とともに水の増加量が減少するが、いずれも浸透の影響が支配的である。



イオン交換膜による炭酸ソーダと塩化アンモンの製造について

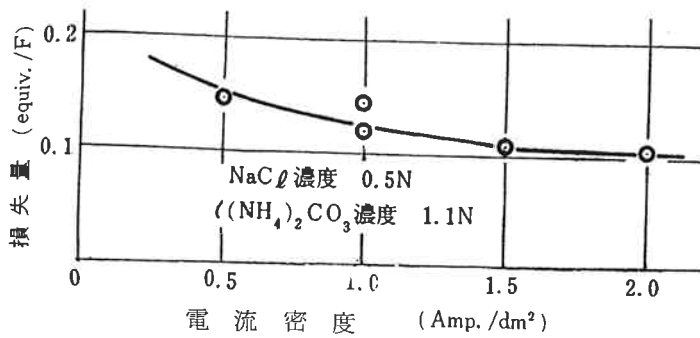


図5 NaCl 溶液 (3, 7室) とともに損失した全アンモニア量

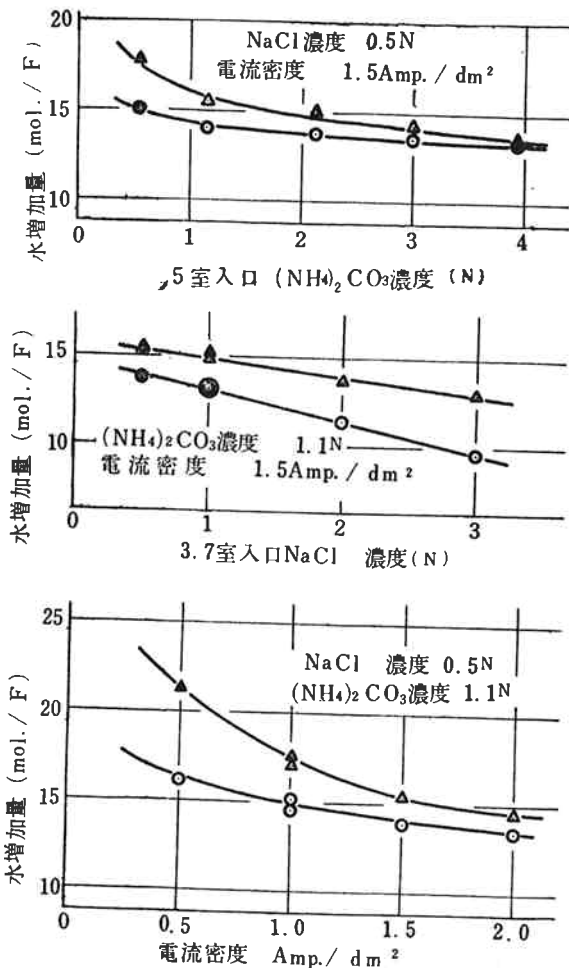


図6 4及び6室に移入した水の量  
△; 4室(NH<sub>4</sub>Cl室) ○; 6室(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>室)

[5] 所電電力

表1に1 unit 当りの所電電圧の実測値を示したが、これより炭酸ソーダ1 トンを製造するに必要な直流電解電力を試算し図7に示した。ここでは電極反応に消費される電力は加算されていない。電解電力は各膜間距離を小さくし、イオン交換膜の抵抗を減じ、各溶液の濃度、温度を上昇させるなどにより更に小さくし得るが、実際に大型化した場合この程度の電力消費を見

込む必要があると思われる。

4. むすび

直接大型化し得るような構造を有する多膜電解器を用いて電気泳動的に  $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  なる複分解反応を行なわしめ、炭酸ソーダおよび塩化アンモンを製造する実験を行つた。すなわち電流密度や原料となる食塩、炭酸アンモン溶液濃度を

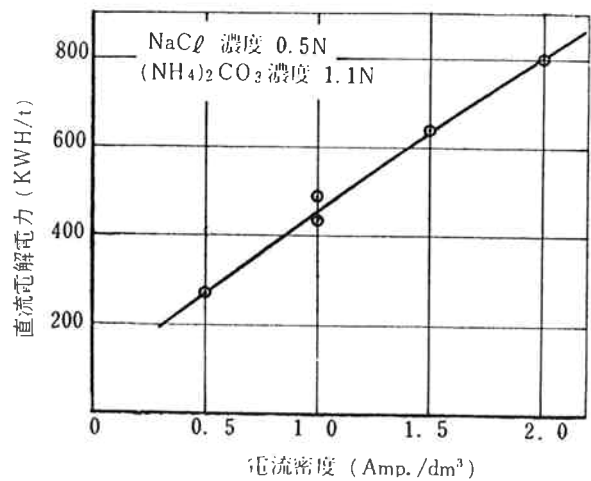


図7 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 トンを製造するに必要な直流電解電力

変化させた場合、電流効率や不純物混入量、アンモニア損失量がどのように変化するかについて検討した。又炭酸ソーダ1 トンを製造するに必要な電解電力の試算をも行つた。その結果次の諸点が明らかになった。

1) 炭酸ソーダ生成に対する電流効率はいずれも90%以上の良い結果を示した。しかし塩化アンモンに対するそれは用いた陰イオン交換膜の性能が悪かつたため、80%前後の値を示した。

2) 生成した炭酸ソーダおよび塩化アンモン溶液中の食塩混入量は比較的小さいが、アンモニア混入量は大きい。特に炭酸ソーダ溶液中において著しい。しかし原料炭酸アンモン溶液の代りに重炭酸アンモン溶液を用いると著しく減少せしめ得る。

3) 原料食塩溶液、あるいは空気中へのアンモニア消失量も大きく、これらを防止することが肝要である。

4) 水の電氣的な増加量は 12~13mol/F であつたが、透過の影響が大きく電解条件によつて水の増加量は大巾に変化した。

5) 電流密度 1.5A/dm<sup>2</sup>, 食塩溶液濃度 0.5N, 炭酸アンモン溶液濃度 1N のとき 1 unit 当りの所電電

圧は 0.8~0.9 volt で、炭酸ソーダ 1 トンを製造するのに必要な直流電解電力は約 650 KWH であった。

6) ここで検討した形式の電解槽で十分安定した連続運転が可能であることがわかった。

## 文 献

- 1) 植村, 八幡屋, 鳥部: 特公, 昭 3 1—2822.
- 2) 石橋, 江村: 電化 35, 626 (1957)
- 3) Kressman Tye: Disc. Farad. Soc. No. 21, 185 (1956)
- 4) Gmelins Handbuch der Anorgan. Chem., No. 23, 327 (1936)