このように (C_2H_4) は安定性に敏感に影響するから、詳細な計算を行ない、その濃度を決定すべきである。

以上、中圧においては、特に反応ガス組成に注目して解析したが、熱安定性に大きな影響を与えることがわかった。

4 結 言

エチレン酸化反応を熱的に安定に行なわせるには、操作条件の許容範囲がせまくなる。これはこの反応が、大きな発熱反応であることと、酸化エチレンの選択率を高くしなければならないことに起因する。常圧では特に冷却温度、伝熱面積、総括伝熱係数に注目して解析した結果、これらの熱安定性に対する影響は非常に大きいことがわかり、また、中圧反応の熱安定性の解析から、反応ガス組成の選定にも十分注意すべきであることがわかった。

また、含浸触媒に示されたような、高活性な触媒は暴走しやすく、特に操作条件の設定には注意すべきである。

計算方法として槽列モデルを用いたが、各槽において発熱曲線、除熱直線を求めることができるから、従来の完全混合槽に対する熱安定性の理論を用いて、その操作条件が安定か、不安定かという判断が容易に下せるばかりでなく、安定に操作し得る操作条件の範囲を予測できるという点、かつ計算が簡単であるという点で便利であろう。

なお、(1), (2), (3) 式の解はふつう 3 点以上存在するが、著者らが計算した諸条件では、いずれも 3 点しか解は存在しなかった。

(昭和 43 年 4 月、化学工学協会第 33 年会一部講演)

溶融塩化リチウム-塩化カリウム混合塩に対するリチウムの溶解度

(昭和 43 年 3 月 28 日 受理)

渡辺 信 淳^{*1}・中西浩一郎^{*1}・小村 照 寿^{*2}・中 島 剛^{*1}

溶融塩化リチウム-塩化カリウム混合塩に対する金属リチウムの溶解度を測定し、酸素、窒素が溶解度に及ぼす影響を調べた。

450°C で共融塩に対する溶解度はきわめて小さく約 0.1 mol% であった。従来、金属の電解製造における電流効率低下の主要な原因は金属の浴中への溶解に起因するものと考えられていたが、この結果によると、電析したリチウムが空気中の水分、酸素、窒素と反応して生成したリチウム化合物が浴中へ溶解することが主要な原因の一つであることが明らかとなった。

1 緒 言

溶融塩電解における金属霧現象¹⁾は電流効率低下の主要な原因とみられており、溶融状態における金属と塩の間の相互作用の問題として論じられている。アルカリ金属とそのハロゲン化物の相互溶解傾向は一般に原子番号の増加とともに増大することが報告されている²⁾が、リチウム系の場合にはその化学的活性による容器の腐食が激しいため、十分な研究がなされていない。塩化リチウムに対するリチウムの溶解度は 640°C で 0.5 mol% であるということが報告されている³⁾が、このような小さな値ではリチウムの電解製造における電流効率の低下を十分に説明することができない。

本研究では実際の電解浴として使用されている塩化リチウム-塩化カリウム混合塩に対するリチウムの溶解現象を物理的溶解、および化学反応によって生成したリチウム化合物の溶解として取扱ひ、電流効率低下の原因について考察した。

2 実 験

2.1 試 料

試料としては小宗化学薬品株式会社製塩化リチウム、大塚化学薬品株式会社製塩化カリウムの試薬特級を 200~300°C で加熱乾燥したもの、および本庄亜鉛工業所製純度 99% の金属リチウムを用いた。

2.2 装 置

図 1 に装置を示した。リチウムは酸素、窒素と反応し易いので、石英管を用いて溶融容器をアルゴン雰囲気にした。容器としてはステンレススチール^{*3}を用いたが、腐食が激しいので、測定ごとに洗浄を行なった^{*4}。リチウムを溶解した溶液ではアルミナやパイレックスなどは腐食が激しく使用できない。

図 1 装 置

1: 溶融塩およびリチウムの投入口, 2: ステンレススチール製パイプ, 3: 石英管, 4: ステンレススチール製容器, 5: 溶融リチウム, 6: 溶融塩, 7: 熱電対, 8: シリコン栓, 9: Ar 導入口, 10: Ar 排出口

*1 Nobuatsu WATANABE, Koichiro NAKANISHI, Tsuyoshi NAKAJIMA 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町。

*2 Akitoshi KOMURA 金沢大学工学部工業化学教室：金沢市小立野。

1) この問題に関する総説としては、例えば次の文献を参照されたい。溶融塩, 2(2), 265 (1959)。

2) M. Blander, "Molten Salt Chemistry", Interscience, New York (1964) p. 367.

*3 クロムニッケル系ステンレス鋼 SUS 27.

2.3 方法

2.3.1 試料の脱水精製^{3,4)} 塩化リチウムと塩化カリウムをバイレックス製容器に秤取して、塩化リチウムの脱水を行なった。すなわちアルミナ製パイプを通して塩化水素ガスを吹き込みつつ塩化リチウム-塩化カリウム混合物を熔融し、30 分間塩化水素ガスをバブルした。この後塩化水素ガスを真空ポンプで引き、さらに塩化水素ガスを完全に追い出すためにアルゴンガスを 30 分間バブルした。

2.3.2 熔融装置に関する操作 上記の方法で脱水した熔融塩を図 1 の 1 から熔融容器に移した。図 1 の石英管内は前もってアルゴンガスに置換し、かつ実験温度に調節しておいた。次にリチウムを油の中で切断して表面の化合物を除き、エチルエーテルで洗浄して、再び 1 から熔融容器に投入した。リチウム投入後、一定時間静置して溶解平衡に達せしめた後、ステンレススチール製ピペットでサンプリングを行なった。

2.3.3 溶解量の分析 この試料をバイレックス製フラスコに取り、ビュレットから水を滴下すると試料中のリチウムは

に従って水素ガスを発生する。この水素ガスをガスクロマトグラフ、あるいはガスビュレットで定量することにより、リチウムの溶解量を求めた。試料中にはリチウムの他に、水酸化リチウム、酸化リチウム、窒化リチウムといったリチウム化合物が混入していると考えられるが、これらのリチウム化合物は水にとけると水酸化リチウムとなり、強い塩基性を示す。この試料を 0.1 N 塩酸で滴定して、試料中の全リチウム量を求め、この値から上記の水素ガス定量により求めたリチウムの溶解量を差引いて、不純物であるリチウム化合物の量を求めた。

3 結 果

3.1 溶解量の経時変化

図 2 に 450°C における塩化リチウム-塩化カリウム共融塩に対するリチウムの溶解量と全リチウム量の経時変化を示した。これによるとリチウムの溶解量は 3~4 時間で飽和状態に達し、その

図 2 溶解量の経時変化

LiCl-KCl: 共融組成, 温度: 450°C

○: 水素ガス定量により求めた金属リチウムの溶解量
●: 中和滴定により求めた全リチウム溶解量

値は 0.11 mol% であることがわかる。中和滴定により求めた全リチウム量と水素ガス定量により求めたリチウムの溶解量の差は水酸化リチウム、酸化リチウム、窒化リチウムなどのリチウム化合物と考えられるが、このリチウム化合物はアルゴンガス中に微量に残存する水分、酸素、窒素と溶融リチウムが反応して生成したもの、および投入したリチウムとともに混入したものの二つが考えられる。

3.2 水酸化リチウム、酸化リチウムの溶解量

図 2 からわかるようにリチウムの全溶解量のうち、リチウム化合物として溶解している量の方が多いと考えられるが、このようなりチウム化合物が熔融塩に実際に溶解するかどうかを確かめるために水酸化リチウム、酸化リチウムを熔融塩中に投入して、その検出量を求めてみた。図 3 より投入した水酸化リチウムは 100% 検出されることがわかる。すなわち水酸化リチウムは熔融塩中に均一に分散していると考えられる。

図 4 は酸化リチウムについて同様な実験を行なった結果を示す。この図より、酸化リチウムの溶解度は 0.7 mol% であると考えられ、溶解度以上に投入したときは容器の底に沈殿してくることがわかる。

図 3 水酸化リチウムの溶解量

LiCl-KCl: 共融組成, 温度: 450°C

図 4 酸化リチウムの溶解量

○: 溶融塩の上端でサンプリング, ●: 溶融塩の下端でサンプリング
LiCl-KCl: 共融組成, 温度: 450°C

3.3 酸素分圧、窒素分圧の影響

高温において測定装置内に混入してくる反応性ガスの影響を検討するために種々の分圧の酸素、窒素がリチウムの溶解量におよぼす影響を調べた。図 5 において酸素分圧零、すなわちアルゴン雰囲気の際の不純物はその不純物を形成すると思われる水酸化リチウム、酸化リチウム、窒化リチウムの割合が不明なので、

*4 5 wt% の硫酸第二鉄と 10 vol% の硫酸溶液に 60~70°C で 20 分間浸漬する。水洗後、15 vol% の硝酸と 5 vol% のフッ酸溶液に 15 分間浸漬し、水洗後乾燥する。

3) H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 516 (1957).

4) 西 朋太, 一瀬光之尉, 電化, 32, 155 (1964).

図 5 酸素分圧の影響

○：金属リチウム，●：酸化リチウム
LiCl-KCl：共融組成，温度：450℃，時間：3 hr

酸素分圧零のときは不純物は零として，酸素の影響によって生じたと考えられる不純物の量のみを酸化リチウムとして表示した。

測定時間としては金属リチウムの溶解量が飽和になる3時間を選び，この時点における酸素，窒素の影響を調べた。この時間では溶解したリチウム化合物が浴中で均一に分散していないために，バラツキが生じたと考えられるが，酸素分圧が大きくなると酸化リチウムの溶解量が増加する傾向がある。この実験条件の範囲，すなわち不純物が少量である範囲ではリチウムの溶解量は酸素分圧によらずまったく一定であり，酸化リチウムの溶解量によって影響を受けることはない。

図6は窒素の影響を調べたもので，表示の方法は図5の場合と同様である。この場合も同様な結論が得られる。

図 6 窒素分圧の影響

○：金属リチウム，●：窒化リチウム
LiCl-KCl：共融組成，温度：450℃，時間：3 hr

3.4 混合塩の組成による溶解度の変化

図7に混合塩の組成によるリチウムの溶解度の変化を示した。また600と650℃における溶解度の数値を次表に掲げる。

金属とそのハロゲン化合物系に第3成分として，他の金属の塩を添加すると金属の溶解度は通常減少するが，図7から明らかなように温度が一定ならば塩化カリウムの割合が多くなるにつれて，リチウムの溶解度は直線的に減少する。リチウムの溶解度を塩化リチウムのみについて $\text{Li}/(\text{LiCl}+\text{Li}) \times 100$ として，表示すると図8のようになる。これより塩化カリウムの添加は希釈効果であ

表 1 混合塩の組成によるリチウムの溶解度の変化 (mol%)

混合塩中の塩化リチウムの濃度 (mol%)	48	58	68	76	84
温度 (℃)					
600	0.25 0.29	—	0.38	0.44	0.49 0.50
650	0.33	0.44	0.47	0.52	0.59

図 7 混合塩の組成による溶解度の変化

図 8 塩化リチウムに対するリチウムの溶解度

ると考えられる。

650℃の直線を延長して，塩化リチウム100%のリチウムの溶解度を求めると約0.7 mol%になる。また600と650℃の直線から塩化リチウムの融点610℃におけるリチウムの溶解度は約0.6 mol%になる。この値はリチウム-塩化リチウム系の偏晶温度 (monotectic temp.) の塩相組成に近似できるが，Bredigは0.5 mol%という値を報告しており²⁾，ほぼ一致した値といえよう。

4 考 察

図5，図6より溶解した金属リチウムは酸化リチウム，窒化リチウム等のリチウム化合物とはまったく無関係に，独立した状態で溶融塩中に存在すると考えられる。すなわち溶解したリチウムは金属リチウムとリチウム化合物の2種類に分けることができる。

そこでリチウムの電解製造における電流効率低下の原因として，次の3点を考えてみた。

電析した金属リチウムが浴中に再溶解すると，

(1) 再溶解したリチウムと塩素の再結合が生じる。

(2) 一般に金属を溶解した溶融塩溶液は純塩の場合より電導度が増加する²⁾が，電導度が増加すれば電解に使用されない電流が流れる。

また

(3) 電析したリチウムが空気中の水分，酸素，窒素と反応して生成したリチウム化合物が浴中に溶解する。

リチウムの電解製造条件，すなわち塩化リチウム-塩化カリウム共融組成，約450℃におけるリチウムの溶解度は約0.1 mol%できわめて小さいが，(1)，(2)が電流効率低下にほとんど寄与していないと断定はできない，本研究では(3)について解析を行なった。図3～図6より電析したリチウムが空気中の水分，酸素，窒素と反応して，水酸化リチウム，酸化リチウム，窒化リチ

ウムを生成し、浴中に溶解することがわかる。したがってこのリチウム化合物の溶解は電流効率低下の主要な原因の一つであると考えられる。

図7、図8より塩化リチウムの割合が増加すると、リチウムの溶解度が増加し、塩化リチウムのみについてリチウムの溶解度を算出すると、温度が一定ならばほぼ一定値になることがわかる。

またリチウムイオンは他のアルカリ金属のイオンより分極率が著しく小さく、周囲に存在する他のイオンや原子を分極させる力がきわめて大きい。このようなリチウムイオンの性質から、塩化リチウムのリチウムイオンと溶解してくるリチウムの間には何らかの相互作用があると考えられる。

また図7より、リチウムの溶解度を温度と混合塩の組成の関数として表わし、次式を得た。

$$S = 0.0014 T + 0.0064 x - 0.88 \quad (2)$$

ただし、 S はリチウムの溶解度 (mol%)、 T は温度 (°C)、 x は混合塩中の塩化リチウムの濃度 (mol%) である。

式(2)の適用範囲は温度 650°C 以下で、固相の共存する領域は除く。

5 総 括

塩化リチウム-塩化カリウム混合塩に対するリチウムの溶解度に関する実験より、次の結論を得た。

金属リチウムの溶解度はきわめて小さく、電解条件である 450°C、共融組成における溶解度は 0.11 mol% であった。

リチウムの電解製造における電流効率低下の主要な原因の一つとして、電析したリチウムが空気中の水分、酸素、窒素と反応して生成したリチウム化合物が浴中に溶解することが考えられる。

最後に本研究を進めるに当たって御助言いただいた吉沢四郎教授および京都大学工業教員養成所の大原洋治助教授に深く感謝の意を表します。また本研究は旭硝子工業技術奨励会の御援助によるものです。

融液から固化した状態の硝酸アンモニウムの乾燥^{*1,*2}

(昭和 43 年 5 月 7 日 受理)

山 添 昇・芳 尾 昌 子・三 尾 原 実・清 山 哲 郎^{*3}

水分を約 5% 含有する融液から固化させた硝酸アンモニウム (溶融硝安) の乾燥と相転移およびオクタデシルアミン(ODA) 添加の関連について、熱天秤、DTA、顕微鏡観察により調べた。

溶融硝安の乾燥過程には誘導時間があり、それは 50°C 以下でより以上で長い、これは相転移がからんでくるためである。すなわち、融液が固化する過程で試料の周辺部から結晶化が起こりこれが皮膜となって乾燥を妨げる。しかし II → III 転移が起こるとこの皮膜が破壊され乾燥が始まる。溶融硝安を降温する場合 II → III 転移は約 80°C から 48.5°C までの広い範囲で生じ、一般に大きくかつ一定していない遅れ (誘導時間) を伴う。しかし 48.5°C 以下に急冷した場合には遅れはない。

つぎに ODA を添加した場合は、結晶皮膜は不完全で乾燥は相転移と無関係に進行し、乾燥速度も大きい。ODA の添加効果は粉末硝安の乾燥においてもみられるが、その効果は ODA が硝安結晶に吸着し、結晶成長や結晶粒間の結合を妨げることによるものとみられる。

1 緒 言

硝酸アンモニウム (硝安) には、常圧で 5 個の結晶変態が知られており、その間には種々の相転移が起こる。それらについて著者らは基礎的な研究を行ってきたが、今回は実際的な見地から融液から固化させた状態の硝安の乾燥の問題をとりあげた。工業的な硝安 (肥料用粒状硝安、プリル硝安など) の製造工程では、若干の水分を含んだ硝安の溶融状態にあるものを、高温 (II 相領域) から冷却固化させると同時に乾燥せしめている。それで、室温相 (IV 相) までの冷却過程で起こり得べき II → III、III → IV などの相転移が、乾燥に関係してくることが考えられる。実際、安藤¹⁾

は粒状硝安の乾燥には、III、IV 相間の相転移が有効であると述べている。一方、工業製品には、固結防止剤としてオクタデシルアミン (ODA) を微量 (0.03 wt% 前後) 添加しているが、ODA は界面活性剤であり、乾燥に関係があるとみられる。そこで、溶融液から固化させた硝安の乾燥と相転移の関連および乾燥に対する ODA 添加剤の作用について調べた。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

若干の水分を含んだ硝安の融液から固化させた試料 (以下これを溶融試料と呼ぶ) について調べるのが目的であるが、それと比較するために粉末試料についても実験した。

粉末試料 市販特級硝安を粉碎 (約 200 メッシュ) し、室温にて飽和水蒸気雰囲気中で、吸湿させた試料。吸湿量は一定でないが普通 5% 程度である。

溶融試料 上記粉末試料を約 140°C で加熱溶融させ、つぎに 100°C まで急冷して固化させた試料。試料作成は各測定容器中などで行ない、ただちに所定温度の測定機器に移し測定した。その

*1 この報文を「硝酸アンモニウムの相転移と吸湿固結に関する研究 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報)、長谷昌紀、羽山 誠、山添 昇、清山哲郎、工化、70、1633 (1967)。

*3 Noboru YAMAZOE, Masako YOSHIO, Minoru MIOHARA, Tetsuro SEIYAMA 九州大学工学部応用化学教室：福岡市箱崎。

1) 安藤淳平、化学と工業、17、209 (1964)。