

研究

転化率を中心とした Mac Mullin 氏 Diagram の検討

迫 村 寿 男

1. 概 要

MacMullin 氏 Diagram はア法で取扱う Na-NH₄-Cl-OH-HCO₃ 5成分の立体平衡図でありまして、このプリズム内で原占水より脱酸液、ソーダ灰までの工程が図示されるのであります。中でも原液—スラリーの間は平衡問題にとって最も重要な場所^{*1}で、原文献も大部分を費して原液の調製とその重炭酸化について述べて居ります。

この平衡を明らかにする事により% D^{*2}の達し得る限界を知ると共に実操業の批判、従って改善の方向が明らかになると思います。

2. 符号について

Diagram に用いられた各ファクターの定義については Thorpe's Dictionary 及び Mac 氏 Ammonia

3. 当社・工程分析データ

Soda-Report S-18 に詳細に述べられていますので、此所にはこれらの符号を一覧表にして示すに止めま

全アンモニア T
遊離アンモニア B
クロライド Cl
ナトリウム Na

Cation Index x (x_L:液, :x_{SL}スラリー, x_S:固)

Anion Index y (y_L:液, y_{SL}:スラリー, y_S:固)

Water Index h

固定アンモニア F Report, S-18 に於ては Z

CO₂分子 A // 1/2 CO₂

Bicarbonation Index { 液 z_L A/B
スラリー %B.C. (z_{SL}とも記す)
固 z_S

液名	s.g.	Titre											Index					Na/Cl	
		B	F	T	Cl	Na (分)	Na* (LB)	A	SO ₃	CaO	MgO	Cl+SO ₄	Na+NH ₄ Cl+SO ₄ +OH	x	y	z	h		h ₀
粗占水	1.205	0.21	0.39	0.60	107.5	105.8	104.9	0.016	1.93	2.55	1.54	109.4	109.6	0.005	0.0036	0.078	9.015	9.032	0.959
一次占水	1.202	0.21	0.39	0.60	107.2	105.4	104.9	—	1.05	3.04	0.01	108.2	108.5	0.005	0.0036	—	09.100	9.125	0.970
補充液	1.195	18.6	2.6	21.2	103.1	100.5	101.5	3.45	1.03	0.02	0.01	104.1	122.7	0.173	0.152	0.185	7.703	9.080	0.975
安占水	1.174	104.6	2.4	107.0	89.5	88.4	88.1	17.65	1.00	0.01	0.01	90.5	195.1	0.548	0.536	0.169	3.917	8.444	0.973
原洗液	1.182	103.6	(2.4)	105.9	89.5	(88.4)	88.2	25.00	(1.00)	0.01	0.01	90.5	194.1	0.545	0.533	0.241	3.880	8.323	0.975
仕上液	1.125	22.8	76.6	99.4	100.1	24.8	24.6	16.85	(1.10)	—	—	101.2	124.0	0.802	0.184	0.740	6.909	—	—
														0.512	0.499	0.942	4.245	8.465	0.243
母液	1.120	25.4	64.7	90.1	87.7	24.4	24.1	18.5	(1.00)	0.007	0.006	88.7	114.1	0.790	0.223	0.729	7.706	9.913	0.272
脱酸液	1.064	25.8	52.0	77.8	72.0	20.1	21.0	0.485	(1.00)	—	—	73.0	98.8	0.787	0.261	0.018	9.192	12.440	0.288
蒸溜液	1.130	—	—	0.023	54.0	14.5	—	—	0.65	4.89	1.25	—	—	—	—	—	—	—	—

* イオンバランスによる

上記データは昭和26年に於ける平均的な数値を示す。即ち Internal purification 実施時のデータである。

*1 Mac 氏 Ammonia Soda Report S-18

*2 転化率

4. %Dを決定するもの

平衡の最終段階としてのスラリーは Diagram 上 SL 点で示されます。従って SL 点の座標が %D を決定するものであると言う事が出来ます。即ち x_{SL} y_{SL} z_{SL} (= %B.C) h_{SL} の各々が夫々 %D に対して重要な意味を持っています。温度も重要因子ですが Diagram は定温 (30°C) で出来ているので他の温度については別の Diagram を作って比較せねばなりません。

① x_{SL} 及 y_{SL} (第1図)

SL のスラリーを濾過しますと H' の結晶と L の溶液が出来ます。此の場合 H' と L を混合すれば丁度 SL になるのですから H' なる結晶の量と全スラリーの量の比は $\frac{L \dots SL}{H' \dots L}$ となります。

又結晶中の Na の全 Cation に対する比は $1 - X_s \approx 0.95 \text{ Const}$ で全スラリー中 Na の全 Cation に対する比は $1 - X_{SL}$ ですから、スラリー中全 Na の中結晶した Na の割合即ち %D は

$$\frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_s} \times \frac{1 - X_s}{1 - X_{SL}}$$

となります。これが大なる為には $1 - X_s \approx 0.95 \text{ Const}$ ですから $\frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_s} \times \frac{1}{1 - X_{SL}}$ が大なればよい。所が X_s は常に X_{SL} より小ですから X_L の大なる程 $\frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_s}$ は大きくなり 1 に近づきます。

又 X_{SL} 大なる程 $\frac{1}{1 - X_{SL}}$ は大きくなります。

以上で %D を大きくするには $X_L \cdot X_{SL}$ 共に大きい程よい事が分ります。

y_{SL} は SL 点が $\text{NaCl} \cdot \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ の3点の決定する平面上にあることにより x_{SL} と等しい値となります。もし P.F.A.* 存在の時は $\text{NaCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 線上 NaCl に近いある点が平面決定の一点となる。

従って $X_{SL} = Y_{SL}$ の代りに $Y_{SL} = f(X_{SL}) - \alpha$ となり何れにしても X_{SL} を考えれば y_{SL} は考えないでよい。

x_{SL} を大にするには x_g (原液の Cation Index) を大にせねばならない。又 $x_g - x_{SL}$ (塔内のアンモニアロス) を小にせねばならない。

x_g はどの程度まで大きくし得るか。これは占水に吹込むアンモニア CO_2 mix の E による。E が大きくなると Sesqui が析出する為 x_g を大きくし得ない。しかし法吸収塔ガスは大体 $z = 0.2$ である。(当社の例 0.17) この場合の x_g の限度は 0.55 である。又あまり x_{SL} が大となると %B.C 大なる時 NH_4HCO_3 が共に析出するから不利である。

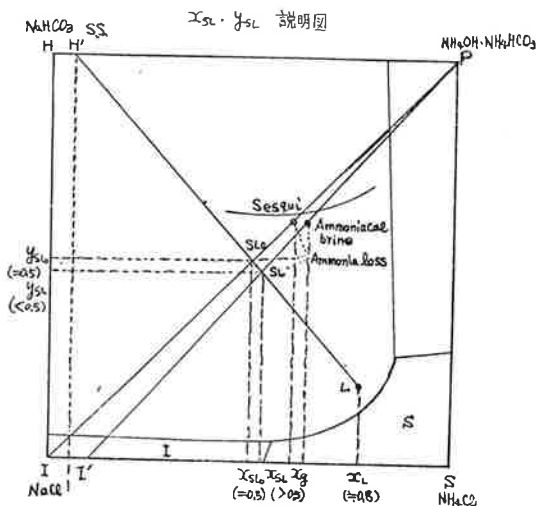
塔内アンモニアロスの中 Solid Solution に入る分は仕方がない。吹送りの方は極力引下げなければならないが、Mac 氏によると、その為には External Purification の採用、塔頂温の引下げ、ガス濃度の増大等が肝要である。

② z_{SL} (= %B.C.) 第2図

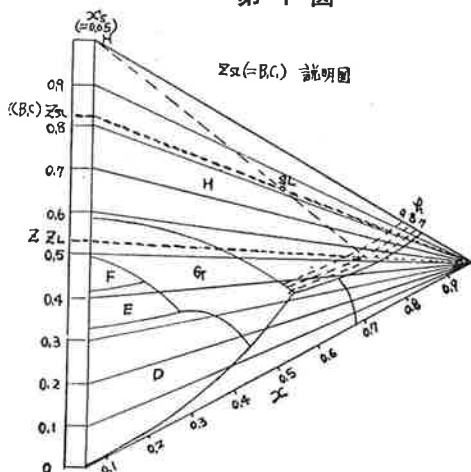
前記の通り x_L が出来るだけ大きい事が %D を大にする要件であります。しかるに Filtration line は H' - SL - L であり、 $z_{H'} = 1.0$ ですから z_{SL} (= %B.C.) の大なる程 z_L も又大となります。 z_L が大きくなると Diagram から分る如く Water Index は次第に Cation Index の大なる方に移行する。即ち同じ含水量で大きい Cation Index まで過飽和で晶出を持続する。従って % B.C. 大なる程 L は H' に対して遠くなる。つまり %D 大となる。

③ h_{SL}

H' は無水であるから Filtration line 上の h_{SL} が小さい程 h_L が小さくなる。 h_L が小なる程 Diagram



第1図



第2図

* Pre Existing Fixed Ammonia

上で分る如く L 点の Cation Index は大となる。即ち %D は大となる。Ammoniation line I'-SL-P 上で I' の水含量は h_B P のそれは通常のア法条件では $NH_4OH-0.6 (=NH_3+0.4)$ といわれる。故に x_{SL} が決れば h_{SL} が定まる。そこで結論としては h_B を出来るだけ小さく即ち濃度大なる原占水を用いる事が望ましい。

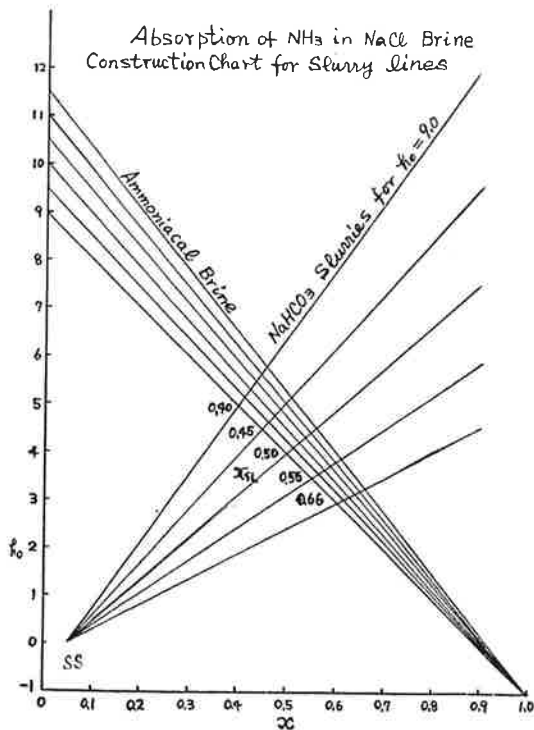
以上各項目の結論は凡て経験的にも常識上よりも当然のことで何等新しいものではないが、Diagram によってその理由、影響を確実に認め得た点が Mac Mullin 氏の業績と考えられます。

5. Mac 氏 Chart により %D を計算する方法

Diagram より誘導した Chart を用いて %D を計算するものでありますから、Diagram 作製の際の仮定即ち各液組成自己圧力下のサンプリング及び P.F.A. なしの二条件は基本的に存在しているわけです。実施方法はスラリーの %B.C. スラリーの x_{SL} 、原占水の h_0 、抽出温度の 4 Factor によって図上に %D を求めるのであります。先づ各図表の誘導方法を述べ、次に是等各 Factor について考察してみたいと思います。

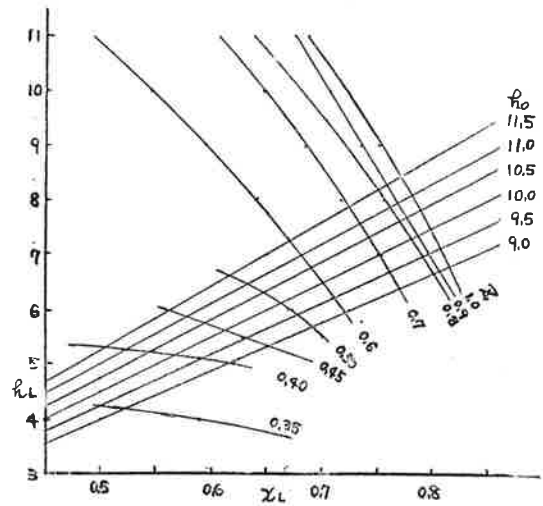
(a) Diagram より Chart の作製法について

以下の方法は Mac 氏より得た回答ではなく、当方で推量したものでありますから細部について或は誤差



第 3 図

Graphical Solution for $x_{SL}=0.50$



第 4 図

があるかと思いますが、此の方法によって充分誘導可能であります。

① Construction Chart for Slurry lines (第 3 図)

S.S. は例によって $x_s=0.05$ の Solid Solution の点 Ammoniacal Brine の線群は h_0 値—1.0 より出ている。これは Brine に無水 NH_3 を吹込むという仮定であって実際の場合の如く幾分の水分を含む場合には本図の値よりも水分が多くなる。

とにかく Ammoniacal Brine line は原占水中に、例えば $9 \text{ mol}/Na+NH_4 \text{ mol}$ の水があったものか、 NH_3 の吹込によって次第に減少する状況を示す。 $x=0.5$ の $h_0=9$ line 上の点は $x=0.5$ まで Ammoniation が進んだ時の Ammoniacal Brine の h が 4.0 になる事を示している。この点と S.S. 点を結び延長すると、S.S. 点は $h=0$ であるから、 $x_{SL}=0.5$ のスラリーから S.S. が晶出した時に後に残る液の h が液の x に対して求められる。即ち $x_{SL} h_0 x_L h_L$ の間の関係が分る。($x_{SL} h_0 x_L$ を仮定し h_L を求む)

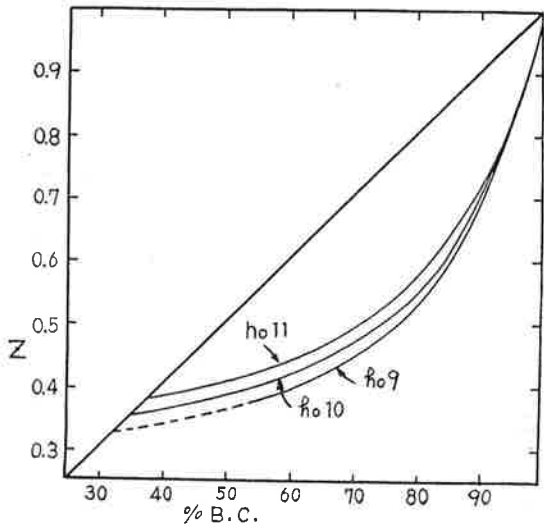
例 $x_{SL}=0.50 h_0=9.5$ にて NH_3+OH_2O の場合
 $h_{SL}=4.25$

$NH_3+0.4H_2O$ の場合 $h_{SL}=4.40$

② Graphical Solution for x_L (第 4 図)

順序としては先づ Diagram の定 Z 図上で H' (S.S.) と定 x_{SL} 点を結び延長して此の直線が Isohydrol を切る点を求め x と h に対して plot する。定 x_{SL} について各 Z の場合を $h-x$ 図上に図示し $Z=1.0 \sim 0.35$ の各線を得る。此の線は Iso-hydrol が異なる為若干の誤差がある。

例えば $x_{SL}=0.50 Z=0.70$ のとき



第 5 図

Diagramより $h = 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10$
 $x_L = 0.765 \quad 0.740 \quad 0.706 \quad 0.670 \quad 0.635$
 第 4 図より $x_L = 0.775 \quad 0.755 \quad 0.720 \quad 0.680 \quad 0.645$

此の為 Chart 法による時は %D 過大となる傾向がある。此の点 Mac 氏も同意して居ります。次に前の第 3 図で得た SS- x_{SL} 延長線を該当 x によってそのまま図上に移す。これが $h_0 = 9.0 \sim 11.5$ の各線である。

此の図によって、例えば $h_0 = 9.5$, $Z = 0.7$ (勿論 $x_{SL} = 0.50$ とする) のとき $x_L = 0.763$, $h_L = 6.75$ が求められます。

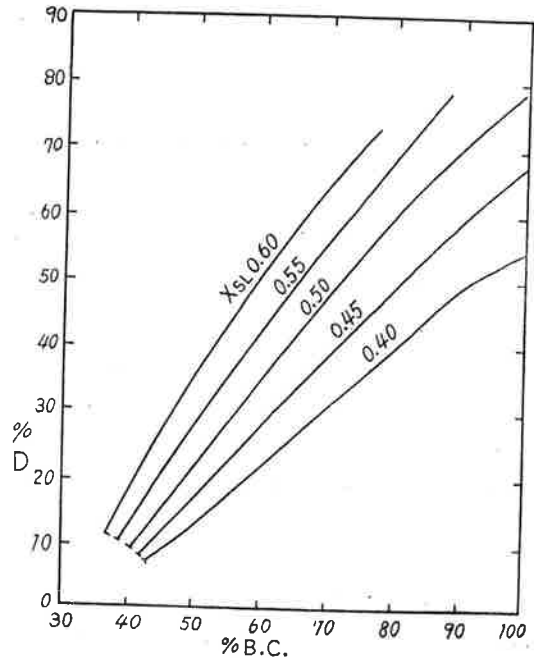
③ %B.C と Z の関係 (第 5 図)

以上の各図で h_0 , x_{SL} , z , x_L , h_L 間の関係が分りましたが、是等と B.C. を関係づける為 に本図を作ります。先づ $Z = 0.5$ の断面上に定 x_{SL} の Process line を作り、定 x 線との交点の y により定 x Section 上の y line を移します。これによって各 x_{SL} に相当する Filtration の Section が出来ます。参考図-4 は此の方法で作ったものです。此の図上に②によって求められる h_0 , z , h_L , x_L の関係から定 h_0 に対する L 点 ($x_L \cdot h_L$) の曲線を求めて示します。これが Values of h_0 の曲線群です。次に定 z_L 線とこの線群の交点と H' を結び定 x_{SL} 線スラリラインとの交点 Q の Z を読むと、これがスラリーの Z 即ち B.C. です。こうして B.C. と Z の関係を求め第 5 図の如き図を作ります。以上の各関係で B.C., z_L , x_{SL} , x_L , h_0 の間が結ばれている事が分りました。

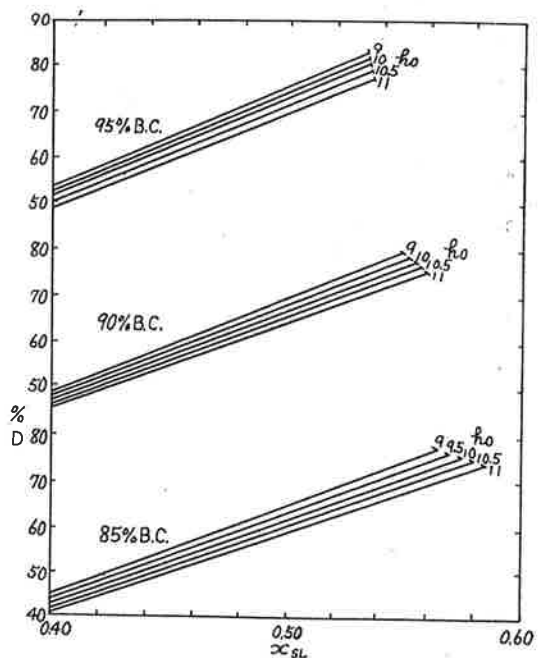
④ %D 算出図 (第 6 図及び第 7 図)

定 Z 平面上で P, L を結び延長して I S 軸との交点を求めれば %D ですから上の関係より B.C., %D, x_L , h_0 の間の関係図を得る事が出来ます。此の両系統の図はこうして求めたもので両図は同意義の図であります。(Mac 氏談)

以上で Chart の作り方が分りましたが、①, ②によって本法による時は、実%D よりかなり高い値が得られる事が明らかとなりました。次に各 factor の求め方について説明したいと思います。



第 6 図



第 7 図

* External Purification

(b) 各ファクターの計算法

① %B.C.

(i) S-18 による方法

$$\%B.C. = 100 \times \frac{\frac{1}{2}CO_2 + \frac{100}{95}(Z - Z_0 \frac{Cl}{Cl_0})}{B + \frac{100}{95}(Z - Z_0 \frac{Cl}{Cl_0})}$$

(ii) S-18 法で P.F.A. と Solid Solution 中の NH₄HCO₃ を無視す。

$$\%B.C. = 100 \times \frac{\frac{1}{2}CO_2 + \text{Fixed } NH_4}{\text{Total } NH_4}$$

(Thorpe 法)

例 1/2 CO₂ = 16.85

Z = 76.6 S-18法

Z₀ = 2.4

Cl = 101.2 Thorpe 法

Cl₀ = 90.5

B = 22.8

上の条件で

$$\%B.C. = 100 \times \frac{16.85 + \frac{100}{95} \left[76.6 - 2.4 \times \frac{101.2}{90.5} \right]}{22.8 + \frac{100}{95} \left[76.6 - 2.4 \times \frac{101.2}{90.5} \right]} = 94.1\%$$

$$\%B.C. = 100 \times \frac{16.85 + 76.6}{99.4} = 94.0\%$$

(iii) Material Balance 法

前記データにより説明します。

	Na/Cl=0.975の場合	Na/Cl=0.973の場合
スラリー中の Na	101.2 × 0.975 = 98.67 ≈ 98.7	101.2 × 0.973 = 98.46 ≈ 94.5
仕上液中の Na	24.6	24.6
ppt した Na	98.7 - 24.6 = 74.1	98.5 - 24.6 = 73.9
ppt した NH ₄	5/5 × 74.1 = 3.90	5/5 × 73.9 = 3.96
ppt した Na + NH ₄	74.1 + 3.9 = 78.0	73.9 + 3.9 = 77.8
ppt した CO ₂ mol	78.0	77.8
仕上液中 CO ₂	16.85	16.85
Slurry 中全 CO ₂	78.0 + 16.85 = 94.85	77.8 + 16.85 = 94.65
Free Alkali 中 ppt	78.0	77.8
仕上液中 Free Alkali	22.8	22.8
炭酸化さるべき全 Free Alkali	78.0 + 22.8 = 100.8	77.8 + 22.8 = 100.6
% B.C. = $\frac{\text{炭酸化された F.A.}}{\text{炭酸化さるべき全 F.A.}}$	$\frac{94.85}{100.8} = 94.09\%$	$\frac{94.65}{100.6} = 94.18\%$

Material Balance 法は正確らしく見えるが、原サンプルが開放下採取であるから実際と異なる。圧力条件を維持したサンプルについては Thorpe 法, S-18 法, Material Balance 法の順序に正確である。

② x_{SL}

(i) S-18 法

グラフ上 I-P を示す方程式は X = Y

同様に H'-L を示す方程式は

$$\frac{X - X_L}{Y_L - 0.05} = \frac{Y - Y_L}{Y_L - 1.00}$$

此の二式の交点として x_{SL} を規定する。

$$m = \frac{X_L - 0.05}{1 - Y_L} \text{ と置き } x_{SL}' = \frac{X_L + mY_L}{1 + m}$$

Internal Purification の場合 Ammoniation line は I'-P であるから実 x_{SL} は I'P と LH' の交点である。

この場合には x_{SL} > y_{SL} となる。この時に此の方法を用いると得られる x_{SL} は同じ仕上液 L を External Purification で得たと仮定した時の仮想的な x_{SL} となる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{例 } x_L = 0.802 \\ y_L = 0.184 \end{array} \right\} \text{ とすれば, } m = \frac{0.802 - 0.05}{1 - 0.184} = 0.917$$

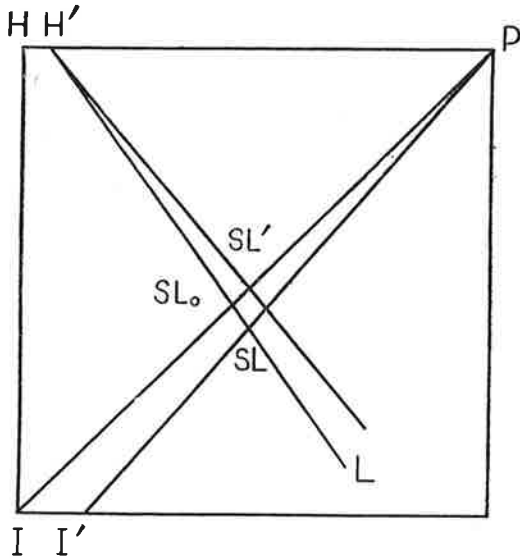
$$x_{SL} = \frac{0.802 + 0.917 \times 0.184}{1.917} = 0.505$$

(ii) Material Balance 法

B.C. の時の如くして Slurry 中の Na, NH₄ を求める。

	Na/Cl=0.975 のとき	Na/Cl=0.973 のとき
スラリー中の Na	98.7	98.5
ppt した Na	74.1	73.9
ppt した NH ₄	3.9	3.9
仕上液中 NH ₄	99.4	99.4
スラリー中全 NH ₄	99.4 + 3.9 = 103.3	103.3
スラリー中 Na + NH ₄	98.7 + 103.3 = 202.0	98.5 + 103.3 = 201.8

$X_{SL} = \frac{NH_4}{Na+NH_4}$	$\frac{103.3}{202.0} = 0.511$	$\frac{103.3}{201.8} = 0.512$
ppt した Na+NH ₄	74.1+3.9=78.0	73.9+3.9=77.8
仕上液中B	22.8	22.8
Total Anion-Cl (OH+HCO ₃)	78.0+22.8=100.8	77.8+22.8=100.6
$Y_{LS} = \frac{OH+HCO_3}{Total\ Anion}$	$\frac{100.8}{202.0} = 0.499$	$\frac{100.6}{201.8} = 0.499$



第 8 図

SL	x = 0.512	y = 0.499 (M. B)
SL'	x = 0.512	y = 0.512
SL ₀	x = 0.505	y = 0.505 (S-18)

$$h_0 = \frac{s.g. \times 20 - (Cl \times 0.03546 + SO_4 \times 0.040 + OH \times 0.017 + NH_4 \times 0.018 + Na \times 0.023 + CO_2 \times 0.022)}{0.018 \times (Cl + SO_4)}$$

$$h = \frac{s.g. \times 20 - (Cl \times 0.03546 + SO_4 \times 0.040 + OH \times 0.017 + NH_4 \times 0.018 + Na \times 0.023 + CO_2 \times 0.022)}{0.018 \times (Cl + SO_4 + B)}$$

Thorpe では Na を Cl+B-T として出しているが、本質的には同一である。

前記データにより計算した値を示す。

	粗占	一占	補	安占	原洗	仕上	母	脱酸
h	9.015	9.099	7.703	3.917	3.880	Z = 0.74 6.909	7.706	9.192
h ₀	9.032	9.125	9.080	8.444	8.323	8.465	9.913	12.44

仕上液にて Z = 0.8 とすれば h = 6.88
Z = 0.85 とすれば h = 6.86 となる。

④ 温度

Diagram, Chart は温度 30°C で作られている。従ってそれ以外の温度では別の図を必要とするわけであるが、便宜上 1°C 抜出温度が下る毎に %D 0.1 を加えている。(S-18 によると 0.15%, 0.18%) 等の値も述べられている。

SL 点を実際に Diagram 上に求めると、此の M.B. 法に一致 (x_{SL} = 0.512, y_{SL} = 0.499) する。従って Chart に於ては此の SL 点と H' を結ぶ線が IP 線と交わる点、即ち S-18 法の値 x_{SL} = 0.505 (= y_{SL}) する用いるべきである。

x_{SL} = 0.512 を用いる事は第 8 図の SL' 点, x_{SL} = 0.512 = y_{SL} を用いる事となり %D 過大を起す。

Mac 氏談によれば Chart で SL を用いつまり SL' を用いるとすれば P.F.D.* を補正し, SL₀ を用いるときは補正しなければよいとの事である。

③ h₀ 及び h

計算式としては

(C) Chart 法による計算

Chart により %D を求めるには X_{SL} として SL₀ の値 (S-18) を用いる事と B.C. として塔内の推定値を用いる事 (又は圧力低下サンプル) 及び h₀ の値をよく吟味することが必要である。

そして是により出された値は External P. の場合のもので、P.E.D. 含有の値であるから Internal P. の場合には補正を要する。

(1) %D - P.E.D. = 原占水 (不純物含有) に対する転化率

(2) $\frac{\%D - P.E.D.}{1 - P.E.D.} =$ 純 Na ベースの転化率

圧力降下による %D loss は経験により推定を要すと Mac 氏は言っている。

* Pre existing Decomposition

Chart 法の特徴はある仮定の B.C. 仮定の X_{SL} (又は原液と NH_3 loss を仮定して導く) 及び h_0 の場合の %D を簡単に概算出来る事である。仕上液の分析値が分って居れば、他の方法を用いればよいのである。Chart を用いて %D を求める場合には以上に述べた各 Factor の採用値について注意をしても、作製法の所で考察した如く Chart そのものに Error があるのでどうしても過大な %D を与える結果となる。

例 Mac 氏による当社実績

- i $X_{SL}=0.512$ B.C.=94.1 $h_0=9.1$ %D=76.08
- ii S-18 による x_{SL} 使用 $X_{SL}=0.505$ その他同上

%D=74.7

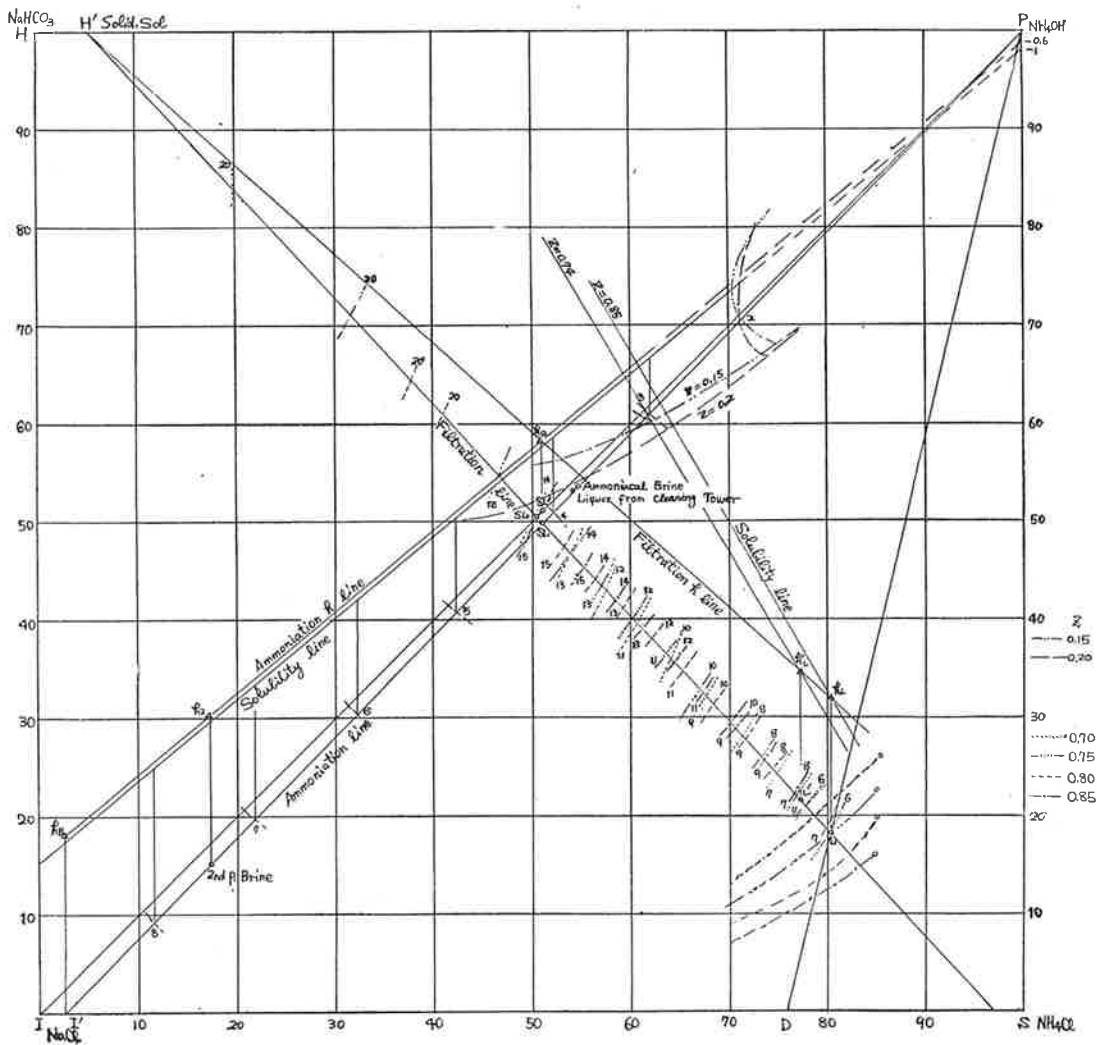
iii Diagram よりの推定値を用い Chart で計算

$X_{SL}=0.505$ B.C.=97.0 $h_0=9.1$ %D=78.2

6. Diagram そのものを利用して %D を求める方法

(Ammonia Soda Process 図, 第 9 図)

Mac 氏 Diagram 原図より原液範囲及び仕上液範囲を集約してプロセスライン近傍の等水線を 1 枚の図面にまとめて第 9 図を作製しました。この第 9 図を用いて %D を求める方法を説明します。



第 9 図 Ammonia Soda Process

粗占水、一次占水は尙精製が終っていないので正しい位置を与えない。(Internal P.) 故に補充液より Start すべきである。補充液の点と P を結び延長して I-S 線との交点を I' とする。I-I' が P.F.A. である。I-I' は又原占水ベースの P.E.D. である。この I'-P 線 (Ammoniation line) と安占水の Z 値に於ける各 Isohydrol との交点を求め、この各点上に相当水量 (例えば 1cm を 1 H_2O mol Unit とする) の I

S に対する垂線を立て、それらの頂点を結び Ammoniation Solubility line を作る。この線は P に於て逆に立てた垂線上、即ち -1 h の点を通るべきである。

Z は 0.5 置きであるから図上に目的 Z をはさむ 2 線を描き、その二交点の間に内挿して各点を求めるわけです。

I' 上に補充液の h_0 に相当する垂線を立てる。その頂点と P に於ける -0.6 h の点を結ぶ。これが

Ammoniation h line である。P (-0.6h) 点をとるのは前述の如く吸収塔に吹込むガスが 0.8 NH₃, 0.2 CO₂, 0.4H₂O と考えられるからであるが、この値にはかなり差があると考えられる。(Error の一原因)

実データを plot すると原液、原洗液スラリー計算値の各点は I/P 上に正しく乗り、各水量点は Am. h. line 上に乗って来る。

予想の場合には原占水と原液の x, アンモニアロス、原占水濃度を仮定すれば Am. line, Am. h. line, 原液、スラリーの各点が決定される。

Am. line, 安占水 Z の Isohydrol 線, 2 phase 線 Am. h. line, Solubiity line 等を比較することにより、どの程度不飽和で占水が塔に入るか Sesqui が ppt する可能性があるか等を検討する。アンモニアロスより計算した x_{SL} 点に立てた重線と Am. h. line の交点よりスラリーの h 即ち h_{SL} が分る。

実 L 点に分っている時は、H/L 線と I/P 線の交点が実 S L 点である。この点は又計算でも算出された。従って此の点で I S の垂線上に h_{SL} を得る事同様である。

次に Filtration line を作る。予想の場合は H/SL を結び延長し、実際の結果があれば H'-L を結ぶ。この線に予想される仕上 Z 値に於ける Isohydrol 線との交点を求める。その各点上に H₂O 値を立てて Ammoniation の場合と同様に Filtration Solubility line を求める。

実データの場合には Z が分っているわけであるが、Am. Soda Process 図 (第 9 図) の例の如く、仕上液サンプリングの際の CO₂ loss の影響の為合致が得られないから予想される各種 Z 値の Solubility line を作って置くことがよいだろう。

何れにしても H' h_{SL} を結び延長する。(Filtration h. line) これと Filtration Solubility line との交点を h_L とする。

この交点より I S に垂線を下し Filtration line との交点を L とする。

L は仕上液の点で L-h_L の長さが仕上液の水量である。P L を結び延長して I S との交点を D とする。I D は External P. の場合の %D である。

Internal P. の時には P.E.D. 含有の原占水ベースの %D に相当する。I D / I S は純 Na ベースの %D である。

例

前記当社データによるものを第 9 図に示す。

図上で実 L と上の如くにして求めた L' とは相当差がある。Sampling の時 NH₃ は CO₂ に比して揮発

し難いから x が正しいものとして h より Z を修正すれば Z = 0.85 でなければならない。従って %B.C. = 97.0 位になる。

この時の %D (Uncorrected) = 75.8%, %D (Net) = 75.2%

これと計算値との差が圧力降下による %D の低下である。Mac 氏は Filter に於ける低下と合計して 3 ~ 3.5 % を見込んでいるが、当社の前記データによる値は約 3 % である。

7. %D を計算する他の方法

① Na/Cl による方法

各液の組成 Ion Balance が出来ている時、此の方法による P.E.D を除外した純 Na ベースの %D が得られる。

例

補充液	Na/Cl + SO ₄	= 0.975
安占水	〃	0.973
仕上液	〃	0.243
母液	〃	0.272

$$\text{補} \rightarrow \text{仕上} \quad \%D = \frac{0.975 - 0.243}{0.975} = 75.07$$

$$\text{安占} \rightarrow \text{仕上} \quad \%D = \frac{0.973 - 0.243}{0.973} = 75.02$$

$$\text{補} \rightarrow \text{母} \quad \%D = \frac{0.975 - 0.272}{0.975} = 72.10$$

此の方法の問題点は Na/Cl の値としてどの液の値を使用するかという事でありませう。

(粗占 0.959 一占 0.970 補 0.975)

② Thorpe (S-18) 法

$$\%D = 100 \times \frac{Z - Z_0 \frac{Cl}{Cl_0}}{Na_0 \frac{Cl}{Cl_0}}$$

例 Z = 76.6

Z₀ = 2.4

Cl = 101.2

Cl₀ = 90.5

Na₀ = 88.1

$$\%D = 100 \times \frac{76.6 - 2.4 \times \frac{101.2}{90.5}}{88.1 \times \frac{101.2}{90.5}} = 75.0\%$$

③ Graph (S-18) 法

$$\%D = \frac{1 - X_S}{1 - X_{SL}} \times \frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_S} \times 100$$

例 X_S = 0.05

X_{SL} = 0.512

X_L = 0.802

$$\%D = 100 \times \frac{0.95}{0.488} \times \frac{0.802 - 0.512}{0.802 - 0.05} = 75.06\%$$

此の場合は図上で計算することになるので、実データ X_{SL} = 0.512 を用うべきである。

④ 通常行われる計算法

$$\begin{aligned} \%D &= 100 \times \left(1 - \frac{\text{仕上 TCl} - \left\{ (\text{仕固定 NH}_3) - 2\text{SO}_4 \frac{\text{仕上 TCl}}{\text{原 TCl}} \right\}}{\left\{ \text{原 TCl} - (\text{原固定 NH}_3 - 2\text{原 SO}_4) \right\} \frac{\text{仕 TCl}}{\text{原 TCl}}} \right) \\ &= 100 \times \left(1 - \frac{\text{仕 (Cl+SO}_4\text{+OH-NH}_4\text{)}}{\text{原 (Cl+SO}_4\text{+OH-NH}_4\text{)} \times \frac{\text{仕 Cl}}{\text{原 Cl}}} \right) \\ &= 100 \times \left(1 - \frac{\text{仕 Na}}{\text{原 Na} \times \frac{\text{仕 Cl}}{\text{原 Cl}}} \right) \end{aligned}$$

要するに Material Balance にて Na を出して比較するのであるから、純 Na ベースの % であって、Na/Cl より求めるのと本質的に同一である。

前記の当社データの場合

%D = 75.05 安占水 (原液) より

%D = 75.10 補充液より

8. 結 論

以上各項で述べました事を総合致しますと。

Mac Mullin 氏 Diagram を応用して工程分析を行い、又 %D を求めるには、Diagram を直接利用し、

この上に於ける Process line を忠実に追跡するのが最も正しい結果が得られる方法であるという事になります。この場合でも P の水量 H' の位置、Isohydrol 線について若干の誤差が生ずる心配があります。温度圧力の変化による推定等もあり、数 % の誤差は避けられないと思われます。従って本法の結果を以て %D の小さい差を論ずる事は無理であります。現場の工程、運転条件の変更等、仮定の条件下の %D 及び Process の進行を予想することには大いに有効であると考えられます。

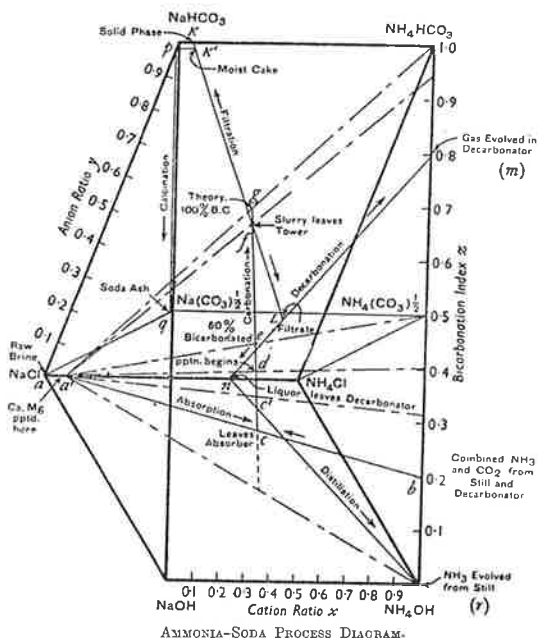
参考文献

Thorpe's Dictionary, Vol. X, p. 815

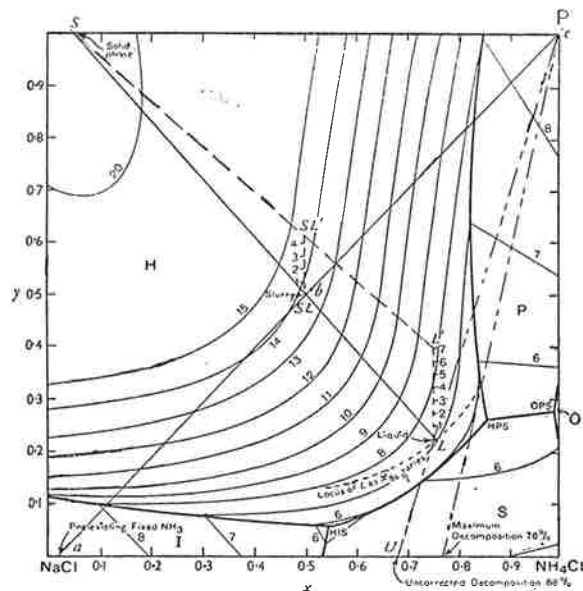
Mac Mullin 氏 Ammonia Soda Diagram

Mac 氏 Am. Soda Report S-18

尙参考の為 Thorpe's Dictionary より関係図 4 と説明表を添付致します。

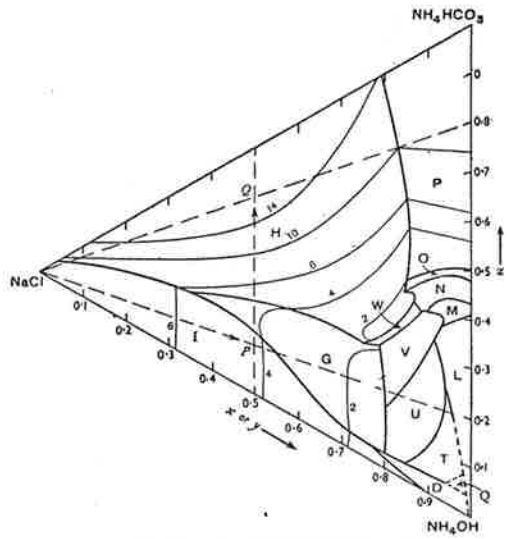


参考図 1



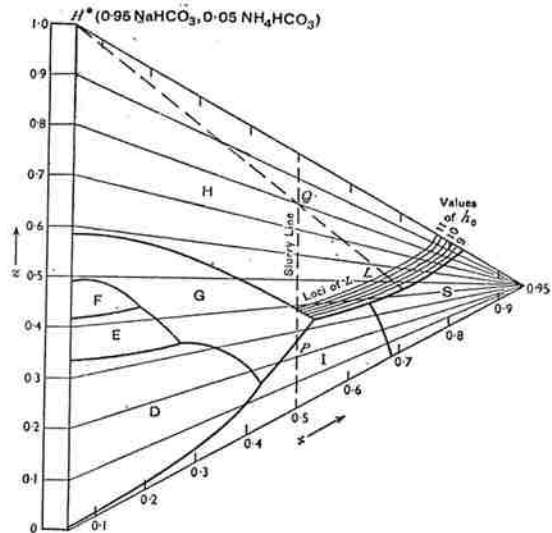
参考図 2

Original brine, $h_0 = 9.5$.
 Ammoniated brine, $x_{SL} = 0.50$.
 Pre-existing fixed NH_3 , 2% of Cl.
 % B.C., 90.5.
 Equilibrium data, 30°C ., $z = 0.70$.
 (Note.—Above conditions are far from being optimum.)



THE SYSTEM NaCl-NH₄OH-NH₄HCO₃ at 30°C.
Note → z-coordinates radiate from the NaCl corner

参考図 3



SECTION OF PRISM SHOWING SOLID AND LIQUID PHASE COMPOSITIONS.
Temperature 30°C., z₁₁ = 0.60.

参考図 4

参考図用テーブル

—TABLE OF COMPOUNDS OCCURRING IN AMMONIA-SODA SYSTEM.

Symbol.	Formula.	Common name.	Composition.			
			x.	y.	z.	h.
A	NaOH	Sodium hydroxide	0.00	1.00	0.00	0.00
B	NaOH, H ₂ O	" " monohydrate	0.00	1.00	0.00	1.00
B2	NaOH, 2H ₂ O	" " dihydrate	0.00	1.00	0.00	2.00
B3	NaOH, 3½H ₂ O	" " heptahydrate	0.00	1.00	0.00	3.50
B4	NaOH, 4H ₂ O	" " tetrahydrate	0.00	1.00	0.00	4.00
C	Na ₂ CO ₃	Sodium carbonate	0.00	1.00	0.50	-0.50
D	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	" " monohydrate	0.00	1.00	0.50	0.00
E	Na ₂ CO ₃ , 7H ₂ O	" " heptahydrate	0.00	1.00	0.50	3.00
F	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O	" " decahydrate	0.00	1.00	0.50	4.50
G	NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , 2H ₂ O	Sodium sesquicarbonate	0.00	1.00	0.677	0.333
H	NaHCO ₃	Sodium bicarbonate, pure	0.00	1.00	1.00	0.00
H'	NaHCO ₃	" " , solid solution	0.05	1.00	1.00	0.00
I	NaCl	Sodium chloride	0.00	0.00	0.00	0.00
I2'	NaCl, 2H ₂ O	" " dihydrate	0.00	0.00	0.00	2.00
J	NH ₃	Ammonia, anhydrous	1.00	1.00	0.00	-1.00
K	NH ₄ OH	Ammonium hydroxide	1.00	1.00	0.00	0.00
L	NH ₄ CO ₂ NH ₂	Ammonium carbamate	1.00	1.00	0.50	-1.00
M	(NH ₄) ₂ CO ₃ , H ₂ O	Ammonium carbonate monohydrate	1.00	1.00	0.50	0.00
N	NH ₄ HCO ₃ , NH ₄ CO ₂ NH ₂	Ammonium bicarbonate-carbamate	1.00	1.00	0.667	-0.667
O	2NH ₄ HCO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , H ₂ O	Ammonium sesquicarbonate	1.00	1.00	0.750	0.00
P	NH ₄ HCO ₃	Ammonium bicarbonate	1.00	1.00	1.00	0.00
Q	NaCO ₂ NH ₂	Sodium carbamate	0.50	1.00	0.50	-1.00
R	NaNH ₄ CO ₃ , 2H ₂ O	Sodium ammonium carbonate dihydrate	0.50	1.00	0.50	0.50
S	NH ₄ Cl	Ammonium chloride	1.00	0.00	0.00	0.00
S3	NH ₄ Cl, 3NH ₃	" " triammoniate	1.00	0.75	0.00	-0.75
S6	NH ₄ Cl, 6NH ₃	" " hexammoniate	1.00	0.86	0.00	-0.86
T*	4NaNH ₄ CO ₃ , NH ₄ HCO ₃ , 4H ₂ O		0.56	1.00	0.56	0.00
U*	Na ₂ CO ₃ , NH ₄ HCO ₃		0.36	1.00	0.65	-0.65
V*	2Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , NH ₄ HCO ₃		0.13	1.00	0.77	-0.23
W*	4NaHCO ₃ , NH ₄ HCO ₃		0.19	1.00	0.97	-0.22
X	(NaCO ₂) ₂ NH	Sodium carbimide	0.333	1.00	0.666	-1.00

*Approximate formulæ and compositions.