

## アンモニアソーダ法炭酸化塔反応における PH について

迫 村 寿 男  
石 田 彦 一

### 〔1〕炭化反応において PH の有する意義

1. 炭酸化反応の平衡において転化率を左右する要素

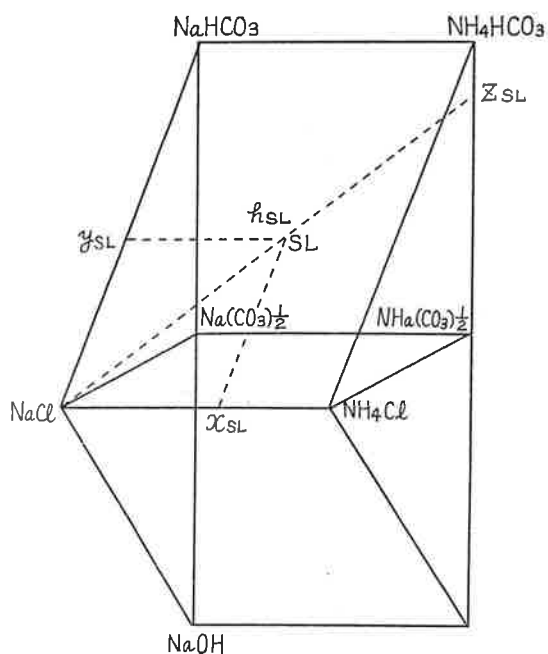
Mac Mullin 氏の AmmoniaSoda Process に関する論文によりますと転化率(%D)を決定するものは、Na-NH<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-OH-Cl-H<sub>2</sub>O Diagram 上の重曹スラリーの位置であります。これを SL 点としますと(第1図)その座標  $x_{SL}$ ,  $z_{SL}$ ,  $y_{SL}$ ,  $h_{SL}$ , 及び温度であります。この座標には夫々次の名称が附してあります。

$x_{SL}$  Cation Index =  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+$

$y_{SL}$  Anion Index =  $(\text{OH}^- + \text{HCO}_3^-)/\text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$

$z_{SL}$  Bicarbonation Index =  $\text{HCO}_3^-/(\text{OH}^- + \text{HCO}_3^-)$

$h_{SL}$  Water Index =  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+)$



第 1 図

①  $x_{SL}$  と  $y_{SL}$  の間には一定の関係がありますから通常は  $x_{SL}$  のみを問題にします。

External Purification の場合  $x_{SL} = y_{SL}$

Internal Purification の場合  $x_{SL} = f_1 y_{SL}$

②  $h_{SL}$  は原液濃度に関する factor でありまして、濃い程、即ち小さい程 C. D. はよい。

③  $z_{SL}$  は大きい程、残 Fril NH<sub>3</sub> の少いこと、即ち C. D. の上ることを意味して居ります。

④ 温度は低い程 C. D. が上昇しますが、その程度は 1°C の下降につき C. D. 0.1% 上昇位です。

2. PH の関係する 2 要素 % B. C. と  $x_{SL}$  について

① PH と % B. C. の関係

上に記した  $z_{SL}$  は、又 % B. C. とも称されている。それは一般に Z 記号によって液の Bicarbonation Index を示し、炭酸化が進んでスラリーになったものの全体としての、Bicarbonation Index は % - Bicarbonation という名称を用いて区別しているからであります。

さて、Ammoniacal Brine に CO<sub>2</sub> を吹込むことは塩基を酸で中和する反応でありますから、Acio/Base Ratio の Z は、PH と著しい相関を示すことは当然であります。Z は Solubility Diagram の形を決定し CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> の Relative Vapor Press にも影響する重要な Factor でありまして PH を測定することは、炭酸化上澄液の Z、従って炭酸化スラリーの % B. C. を知り C. D. の程度を推定するに有力なる手段となるものと考えられます。

② PH と  $x_{SL}$  の関係

スラリー中全 Na の中結晶した Na の割合、即ち % D は、先の座標を用いれば

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

$1 - X_S = 0.95 \text{ Const}$  であるから % D が大なるためには  $\frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_S} \times \frac{1}{1 - X_{SL}}$  が大ならばよい。所が  $x_S < x_{SL}$  であるから  $X_L$  の大なる程  $\frac{X_L - X_{SL}}{X_L - X_S}$  は大となる。

又  $x_{SL}$  大なる程  $\frac{1}{1 - X_{SL}}$  は大となる。

$x_L$  を大にするために、占水よりスタートすること、温度低く運転すること等及び、 $x_{SL}$  を大にする程  $X_L$  も大になる如く Solubility Diagram は出来ている。(通常範囲において)

$X_{SL}$  を大きくするためには、原液の  $x$  を大にすること、塔内のアンモニア損失を小にすることが必要である。原液の  $Z$  は、Sesqui の折出のため、吸収塔吹込 gas の  $Z=0.2$  とすれば、 $Z=0.55$  が限界である。又  $X_{SL}$  過大の場合には塔において  $NH_4 HCO_3$  が独立に折出する危険があり、不利である。

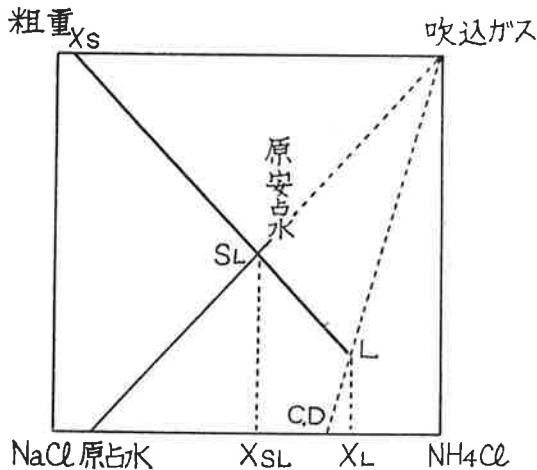
しかしながら一般に Internal Purification を行っている工場では、塔に於けるアンモニアの Vapor loss を食止める必要の方が遙に重要である。さてアンモニア吹送りとして炭酸化スラリー  $NH_4$  mol 当り揮発する、 $NH_3$  mol としては、

$$\frac{(P NH_3)_{top}}{(PN_2)_{top}} \left[ B. C._{Bot} - B. C._{top} \right] \frac{1-X}{X}$$

$X$ : gas 中  $CO_2$  Volume Fraction

によって示される、

実際操業では  $X_1$  塔頂温、頂圧等は大体一定に運転される。従ってアンモニア吹送りの増減は、 $[(B. C.)_{Bot} - (B. C.)_{top}]$  により決定される。更に  $(B. C.)_{top}$  は概ね一定とみれば炭酸化スラリーの % B. C. によってアンモニア吹送り従ってスラリーの  $x_{SL}$  が決定されると考えてよい。



第 2 図

以上を総合すれば、% B. C. は一方に於て C. D. を増す作用を有しながら他方において吹送りを大にして  $x_{SL}$  を下げ C. D. を減少する作用をも持っている。従ってある B. C. に於て C. D. の Max が予想される。

故に我々が B. C. の指標として PH を用いる事により炭酸化運転の最適値をコントロール出来るものと予想される。

〔2〕炭酸化スラリーの PH に関する平衡計算と関係式の誘導

1. 平衡計算による関係式の誘導

先ず次の如く、符号を定める。

- $x$ :  $NH_4OH$        $u$ :  $CO_3^{=}$
- $y$ :  $HCO_3^-$       $c_1$ :  $TNH_3$
- $z$ :  $NH_4^+$        $c_2$ :  $TCO_2$
- $r$ :  $H_2CO_3$       $c_3$ :  $FNH_3$
- $s$ :  $OH^-$
- $t$ :  $H^+$           各 mol 濃度

是により次の関係式が立てられる。

$$c_2 = y + r + u \dots\dots\dots ①$$

$$c_3 = x + y + 2u \dots\dots\dots ②$$

$$c_1 = z + x \dots\dots\dots ③$$

$$\frac{s \cdot z}{x} = 1.8 \times 10^{-5} \dots\dots\dots ④$$

$$s \cdot t = 1 \times 10^{-14} \dots\dots\dots ⑤$$

$$\frac{t \cdot y}{v} = 3.5 \times 10^{-7} \dots\dots\dots ⑥$$

$$\frac{t \cdot u}{y} = 6.0 \times 10^{-11} \dots\dots\dots ⑦$$

上の式を利用して  $x, y, z, r, s, u$  を消去

$$⑥より r = ty / 3.5 \times 10^{-7} \dots\dots\dots ⑧$$

$$⑦より u = 6.0 \times 10^{-11} y / t \dots\dots\dots ⑨$$

⑧, ⑨を①に代入して

$$c_2 = y \left( 1 + \frac{t}{y = 3.5 \times 10^{-7}} + \frac{6.0 \times 10^{-11}}{t} \right) \dots\dots\dots ⑩$$

変形して

$$y = \frac{3.5 \times 10^{-7} t \times c_2}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} \dots\dots\dots ⑪$$

⑩と⑥, ⑦より

$$r = \frac{t^2 c_2}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} \dots\dots\dots ⑫$$

$$u = \frac{21.0 \times 10^{-18} \times c_2}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} \dots\dots\dots ⑬$$

$$又⑤より s = \frac{1 \times 10^{-14}}{t}$$

$$④より z = x \times t \times 1.8 \times 10^5$$

$$③より c_1 = x(1 + t \times 1.8 \times 10^5)$$

故に

$$x = \frac{c_1}{1 + t \times 1.8 \times 10^5} \dots\dots\dots ⑭$$

$$z = \frac{c_1 \times t \times 1.8 \times 10^5}{1 + t \times 1.8 \times 10^5} \dots\dots\dots ⑮$$

②, ⑩, ⑬, ⑭より

$$c_3 = \frac{c_1}{1 + t \times 1.8 \times 10^5} + \frac{3.5 \times 10^{-7} t \times c_2}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} + \frac{42 \times 10^{-18} c_2}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}}$$

$$c_3 = \frac{c_1}{1 + t \times 1.8 \times 10^5} + \frac{3.5 \times 10^{-7} t + 42 \times 10^{-18}}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} c_2 \dots\dots\dots ⑯$$

$$f(H^+) = \frac{1}{1 + t \times 1.8 \times 10^5} \dots\dots\dots ⑰$$

$$f'(H^+) = \frac{3.5 \times 10^{-7} t + 42 \times 10^{-18}}{t^2 + 3.5 \times 10^{-7} t + 21 \times 10^{-18}} \dots\dots\dots ⑱$$

とおけば

$$c_3 = c_1 f(H^+) + c_2 f'(H^+)$$

両辺を20倍して Titre 単位とする。

$$B : \text{Free NH}_3 \quad A : \text{CO}_2 \times 1/2 \quad T : \text{T-NH}_3$$

各 Titre とすれば

$$B = T f(H^+) + A f'(H^+)$$

$$1 = T/B f(H^+) + A/B f'(H^+) \dots\dots\dots (19)$$

さて、 $A/B = z$  (Bicarbonation Index) であるが、

$T/B = M$  (Ammonia Index) と定めると、 $M$  は安占水では Pre Existing C-NH<sub>3</sub> に関し、炭酸化スラリーでは NH<sub>3</sub> に対する転化率に関係する。吹送りが大になると、 $M$  は大となり、 $PH = \text{Const}$  なら  $Z$  が下る。即ち  $M$ 、 $Z$  及び  $[H^+]$  に関する函数  $f(H^+)$ 、 $f'(H^+)$  の間に

$$1 = f(H^+)M + f'(H^+)z \dots\dots\dots (20)$$

なる関係が存在することが分る。

2.  $M$ 、 $Z$  平面における PH 直線群と B. C. 直線群

$M$ 、 $Z$  に関する直線関係が各 PH 値につき存在することが分ったので、次に此の直線を示す。

PH 直線群

PH	$[H^+]$	$f(H^+)$	$f'(H)$
7.5	$3.16 \times 10^{-8}$	0.0173	0.918
.6	2.51 //	0.0216	0.936
.7	2.00 //	0.0271	0.948
.8	1.59 //	0.0339	0.961
.9	1.26 //	0.0422	0.970
8.0	1.00 //	0.0527	0.978
.1	$7.94 \times 10^{-9}$	0.0653	0.985
.2	6.31 //	0.0809	0.992
.3	5.01 //	0.0998	0.998
.4	3.98 //	0.1225	1.003
.5	3.16 //	0.1495	1.01

B. C. 直線群

$$\% \text{ B. C.} = \frac{100(A+F)}{T} \quad F : \text{C-NH}_3 \text{ Titre}$$

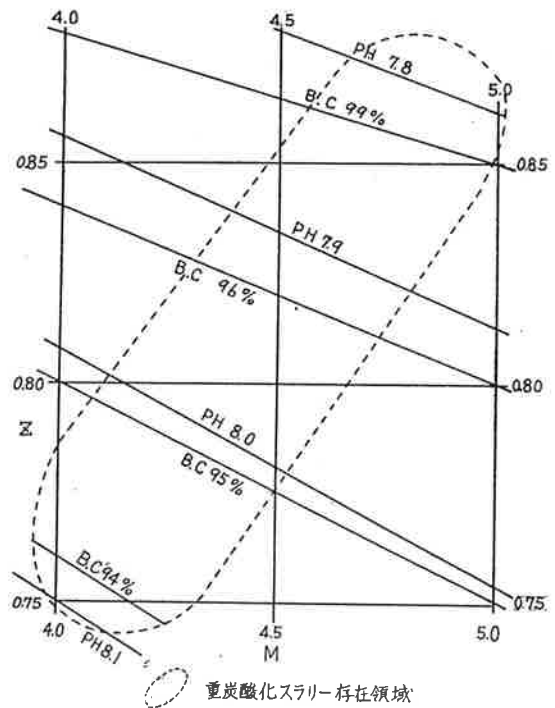
変形すると

$$1 = M \left( 1 - \frac{\% \text{ B. C.}}{100} \right) + Z \quad \text{となり同様 } M-Z$$

平面の直線となる。

$1 - \% \text{ B. C.}/100 = f(\text{B.C.})$  と置けば

$\% \text{ B. C.}$	$f(\text{B. C.})$	$\% \text{ B. C.}$	$f(\text{B. C.})$
98	0.02	94	0.06
97	0.03	93	0.07
96	0.04	92	0.08
95	0.05	91	0.09



第 3 図

図に示される如く PH と B. C. は極めて近似的な状態にあると考えられる。

3. PH と B. C. との関係 (略算式)

前述計算式 (17) に於て分母の 1 を省略する。

(18) に於て  $t^2$  及び  $10^{-18}$  の項を省略する。

$$(20) \text{ 式は } 1 = \frac{1}{1.8[H^+] \times 10^9} M + z \text{ となる。}$$

$$\text{即ち } z = 1 - \frac{M}{1.8[H^+] \times 10^9} \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{B. C. の式より } z = 1 - \frac{(100 - \text{B.C.})M}{100} \dots\dots\dots (22)$$

(21), (22) より

$$\text{B.C.} = 100 \left( 1 - \frac{1}{1.8[H^+] \times 10^9} \right)$$

これによる計算値を示せば

PH	B. C.
7.5	98.25
.6	97.8
.7	97.2
.8	96.5
.9	95.6
8.0	94.4
.1	93.0
.2	91.2

PH	B. C.
8.3	88.9
4	86.1
5	82.5

〔3〕 実験装置による炭酸化反応の結果

前述の結果に基づいて実験用炭酸化装置による測定を行った。装置は鉄製内容約 5 l の円筒型であって、加圧 3.5 気圧使用安占水は Cl 約 90 Titre T-NH<sub>3</sub> 約

109 Titre CO<sub>2</sub> 約 36 Titre 使用 CO<sub>2</sub> 70% 反応温度 リーダーを示す。  
最高 60°C 濾過温度 27°C, 以下に得られた炭酸化スラ

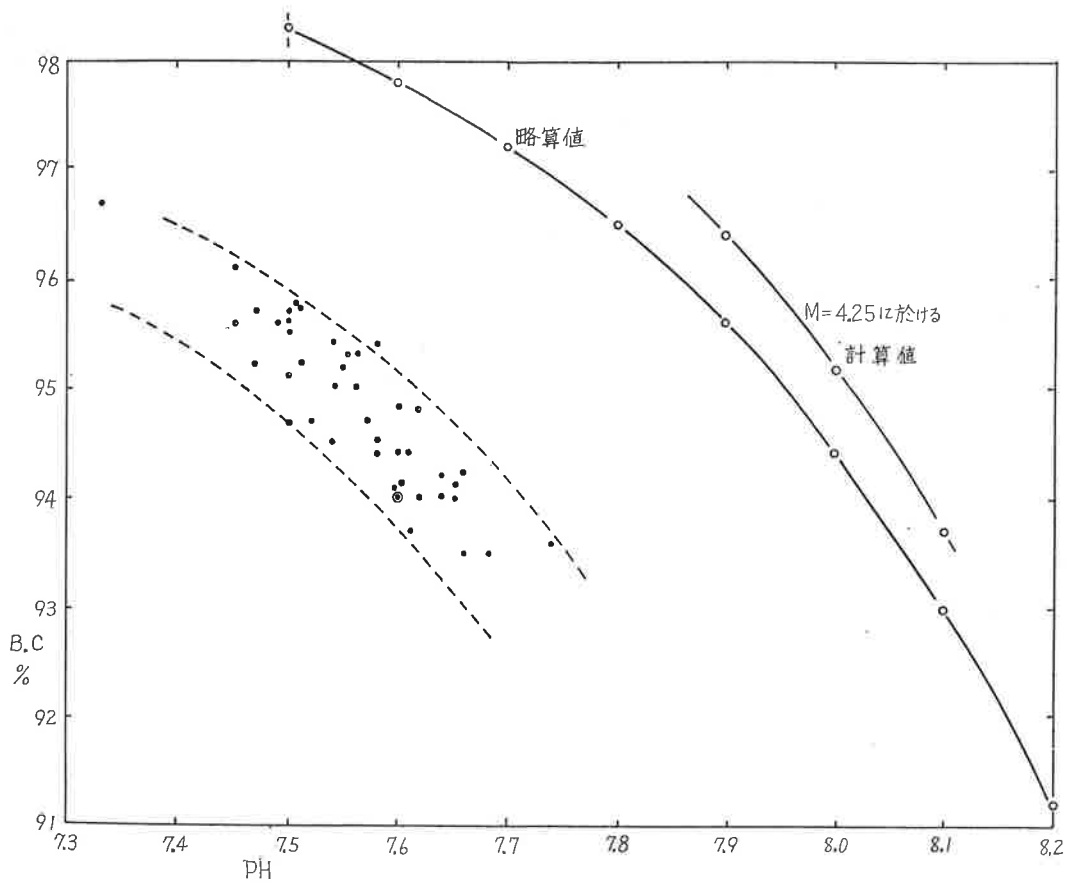
第 2 表

No.	T	B	Cl	A	x	y	z	B. C.	x <sub>SL</sub>	M	C. D.	PH
1	101.8	24.8	101.4	18.9	0.806	0.196	0.762	94.2	0.501	4.11	74.40	7.66
2	98.2	24.0	98.6	19.4	0.802	0.196	0.809	95.3	0.499	4.09	73.68	7.55
3	101.7	25.4	100.7	19.3	0.806	0.201	0.760	94.0	0.503	4.01	74.30	7.60
4	99.6	22.8	101.4	18.6	0.802	0.183	0.816	95.7	0.496	4.37	74.16	7.51
5	99.4	22.8	101.0	18.2	0.803	0.184	0.798	95.4	0.496	4.36	74.26	7.54
6	100.8	24.6	100.0	19.4	0.811	0.197	0.789	94.8	0.502	4.10	74.63	7.60
7	101.2	25.6	100.7	19.6	0.802	0.203	0.766	94.0	0.502	3.95	73.59	7.60
8	101.4	24.6	101.2	19.6	0.806	0.196	0.796	95.0	0.501	4.13	74.29	7.54
9	99.5	23.6	99.5	18.7	0.808	0.192	0.793	95.6	0.500	4.22	74.69	7.50
10	100.0	23.0	101.2	18.6	0.805	0.185	0.810	95.6	0.497	4.35	74.52	7.50
11	101.8	25.2	100.8	19.4	0.808	0.200	0.770	94.4	0.503	4.04	74.39	7.60
12	100.5	24.6	99.8	18.1	0.807	0.198	0.736	93.5	0.502	4.07	74.35	7.66
13	100.2	23.6	100.8	19.2	0.805	0.190	0.814	95.7	0.499	4.25	74.33	7.51
14	100.6	24.3	100.7	18.9	0.805	0.194	0.777	94.6	0.500	4.14	74.28	7.64
15	100.0	24.0	100.4	19.2	0.804	0.193	0.809	95.2	0.499	4.16	74.06	7.51
16	101.0	23.9	101.2	18.7	0.807	0.191	0.782	94.9	0.500	4.23	74.67	7.55
17	100.5	24.2	100.2	19.8	0.807	0.195	0.818	95.6	0.501	4.16	74.58	7.50
18	99.8	23.9	100.0	18.7	0.806	0.193	0.783	94.8	0.500	4.18	74.26	7.56
19	102.2	26.3	100.7	20.3	0.805	0.207	0.773	94.0	0.504	3.89	73.80	7.66
20	103.0	27.0	100.4	20.5	0.809	0.212	0.760	93.7	0.506	3.82	74.05	7.61
21	100.5	24.2	100.7	19.9	0.805	0.194	0.822	95.7	0.500	4.16	74.27	7.50
22	102.2	25.6	100.4	20.3	0.812	0.203	0.793	94.7	0.505	4.00	74.67	7.50
23	102.8	26.0	100.4	20.4	0.813	0.206	0.785	94.5	0.504	3.95	74.87	7.51
24	101.1	24.3	100.4	19.0	0.810	0.195	0.783	94.7	0.502	4.17	74.89	7.57
25	99.4	25.4	99.2	19.6	0.798	0.204	0.772	94.1	0.500	3.91	73.94	7.65
26	100.5	25.9	99.0	19.9	0.805	0.207	0.768	94.0	0.504	3.88	73.80	7.62
27	102.3	26.0	100.2	20.1	0.810	0.206	0.774	94.2	0.505	3.94	74.59	7.53
28	99.8	23.2	100.8	17.9	0.805	0.187	0.772	94.7	0.498	4.36	74.39	7.52
29	100.4	23.6	101.0	18.1	0.806	0.189	0.767	94.5	0.499	4.21	74.44	7.54
30	101.9	24.8	101.2	18.0	0.809	0.197	0.725	93.3	0.502	4.11	74.66	7.63
31	100.4	23.4	106.2	18.1	0.806	0.188	0.773	94.7	0.499	4.29	74.52	7.50

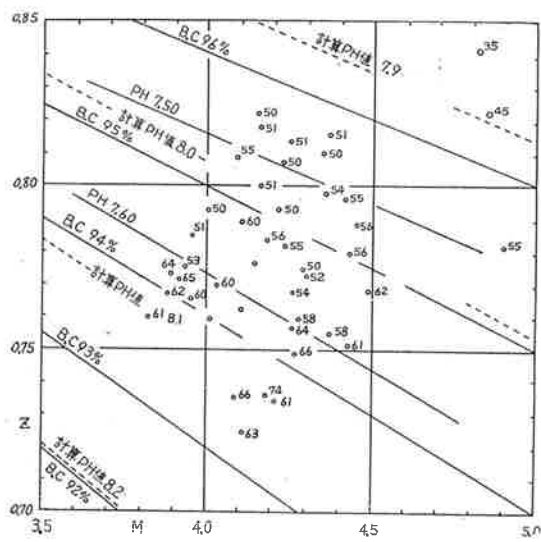
32	99.0	23.4	99.6	18.9	0.805	0.190	0.807	95.5	0.499	4.23	74.35	7.50
33	97.0	22.0	98.4	17.5	0.805	0.183	0.796	95.2	0.496	4.41	74.64	7.55
34	99.6	22.8	102.1	17.2	0.798	0.183	0.755	94.4	0.494	4.37	73.68	7.58
35	99.2	23.2	100.0	17.6	0.805	0.188	0.759	94.5	0.498	4.28	74.36	7.58
36	99.8	23.4	100.7	17.5	0.804	0.189	0.749	94.0	0.498	4.27	75.38	7.65
37	98.8	22.2	100.7	17.5	0.805	0.181	0.789	95.3	0.495	4.45	74.45	7.56
38	98.8	22.0	101.0	16.9	0.803	0.179	0.769	94.8	0.495	4.49	74.37	7.62
39	98.5	23.4	99.5	17.2	0.802	0.191	0.735	93.7	0.497	4.21	73.90	7.61
40	98.6	23.6	100.2	17.4	0.797	0.191	0.737	93.6	0.496	4.18	73.20	7.74
41	98.9	22.3	100.8	17.4	0.803	0.181	0.780	95.0	0.495	4.43	74.48	7.56
42	99.5	22.5	101.6	16.9	0.802	0.181	0.751	94.4	0.495	4.42	74.23	7.61
43	97.8	23.0	98.6	17.4	0.805	0.189	0.757	94.2	0.498	4.26	74.25	7.64
44	99.0	20.2	102.7	15.8	0.807	0.165	0.782	95.4	0.491	4.90	75.8	7.58
45	98.0	20.2	102.4	16.6	0.800	0.165	0.822	96.1	0.491	4.85	74.6	7.45
46	97.4	20.2	102.4	17.0	0.794	0.165	0.841	96.7	0.488	4.82	73.8	7.33

T : T-NH<sub>3</sub> Titre  
 B : Free-NH<sub>3</sub> Titre

Cl : T-Cl Titre  
 A : 1/2 CO<sub>2</sub> Titre



第4図 B. C.—PH 図

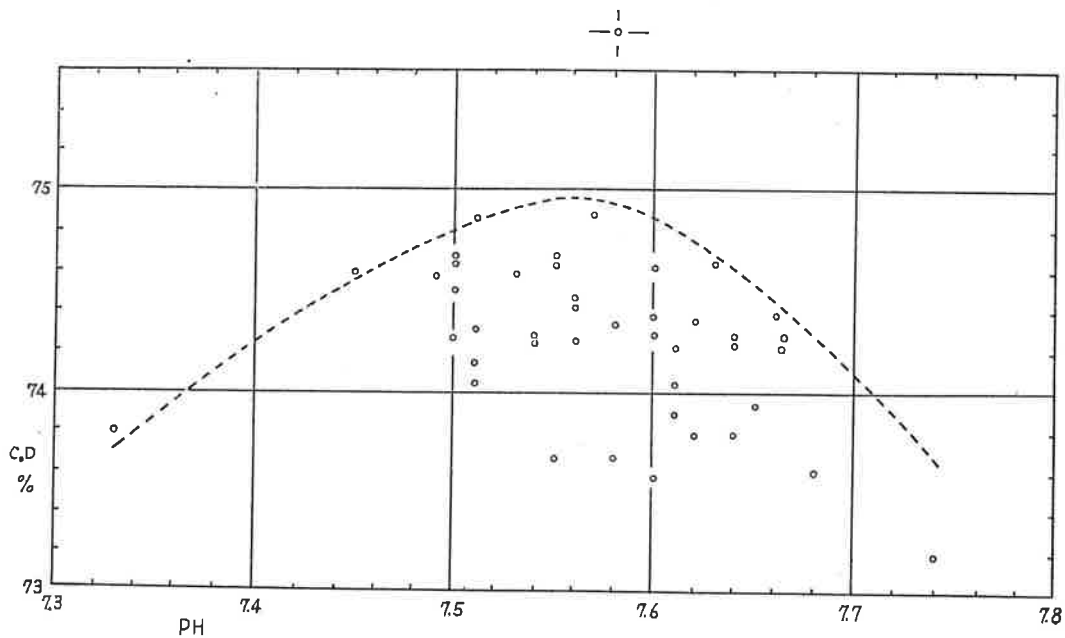


数字はPH値下2桁

〔4〕 結 論

平衡計算により推定された PH-% B. C. PH-Z-M, PH-C. D. の関係は実験的に確かめられた。これは第 4, 5, 6 図によって示される。計算 PH 値と、実測 PH 値との間には約 4.5 PH の相違がある。此の原因については、液分析誤差、計算上の仮定に主として基因するものと思ふ。又 PH データには約 0.1 PH のバラキがあるが計器の性能上現在の段階ではやむを得ない。現場操業への応用については今後の研究を要するのであるが、安占水組成、吹込 gas 濃度の一定比が先決問題となるであろう。

第5図 M-Z 平面に於けるPHデータ



第6図 C. D. - PH の関係