

塩安ソーダ法サイクルについて ^{*1}

迫 村 寿 男

Studies on the Cycling Process in the Ammonium Chloride-Sodium Carbonate Production

Toshio Sakomura

In these studies, observations were made to find out some limiting conditions in the system of Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , OH^- , HCO_3^- and H_2O with a view to make possible improvements on the $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ Cyclic process, which consists of two salting out reactions and two ammoniations.

In the studies it was found out that the plane in the diagram, namely A-S plane is decided by the two salting out end points and the two ammoniation lines.

Many A-S planes can be considered in this connection, but the studies were made on the cyclic process on the 513 plane, which contains $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NaOH}$ axis and $z=1$, $y=0.164$ line, to find out a suitable operating ceiling by considering the two salting out end points.

*1 昭和33年 日本化学会にて概要を発表

1. ま え が き

塩安ソーダ法はアンモニアソーダ法と異なり循環法であって、母液中の塩安を採取して製品とするとともに、母液を原液にもどして循環させねばならない。したがって重曹、塩安採取により少なくなった Na^+ Cl^- NH_4^+ HCO_3^- を補給して輸行を行うことになる。これらは固形食塩、液安、炭酸ガスの形で系内に加えられ原料となるとともに平衡関係調整の役目をするものである。

以下に当社方式の塩安ソーダ法サイクルを支配する平衡上の条件について若干の考察を試みたい。

2. 塩安ソーダ法サイクルの概説

図1は立体平衡図の説明図であって各坐標は付記のごとき意味を持つものである。図上でアンモニアソーダ法と比較すれば次のごとくなる。

ア 法	a'	飽和塩水	C	アンモニア塩水
	f	炭酸化スラリー	B	重曹口液
塩安法	S	塩安口液	c'	重曹原液
	f'	炭酸化スラリー	B'	重曹口液
	A	塩安原液		

このように塩安ソーダ法は塩安析出における食塩に

よる塩析と重曹析出における重炭酸アンモンによる塩析の両塩析工程と、両者を交互に進めて行くためのアンモニアによる条件コントロール工程より成立っており、平衡図上の動きとしては

塩安塩析工程 液組成としては $z = \text{Const}$ $y = \text{Const}$ で x が変化する反応、すなわち等 z 平面上で NaCl と NH_4Cl の等モル交換、一定 y 値を持つ直線上の動きである。

重曹塩析工程 ア法と同様に x, y につききまつた平面上の動きであってたとえば $x + 0.9y = 0.95$ のとき方程式の平面 (SS・D・M 平面) 上の動きである。

条件調節工程 (1) 定 z 平面上の S より重曹工程にのせるため、すなわち SS・D・M 平面上にもつて行くために x, y をコントロールする。したがって z も変化する。

(2) SS・D・M 平面上の B' より塩安工程にのせるため、すなわち定 z 平面上にもつて行くために z をコントロールする。したがって y, x も変化する。

塩安ソーダ法サイクルについて

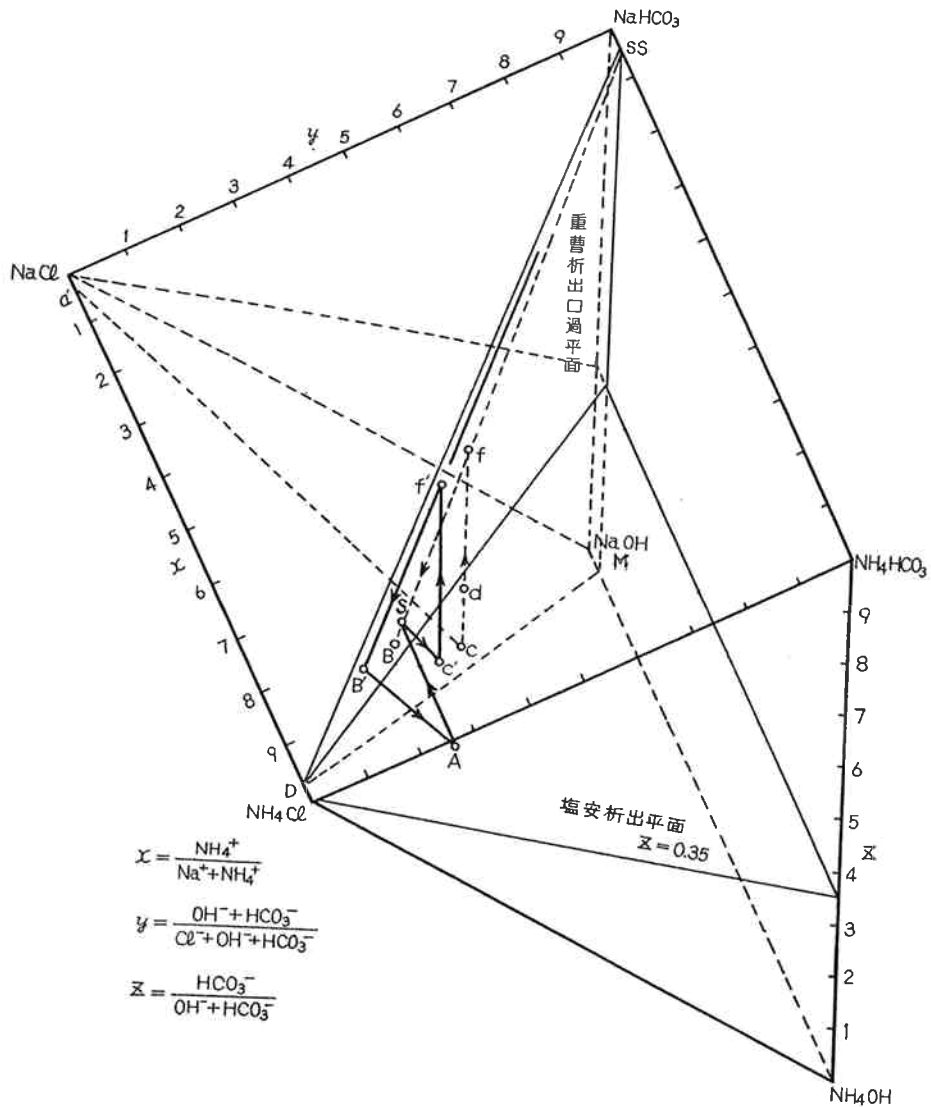


図 1 平衡説明図

図2に x-z 比較図を示す。

3. 重曹析出工程について

重曹の析出については Mac Mullin 氏により詳説されているごとく 温度, x_{SI} , z (B.C.) h の4要素によって決定されることである。塩安ソーダ法においてもその終点およびこれを決定する条件はまったく同一と考えられるのでア法における方法を適用してさしつかえない*2したがって簡単に結論を述べれば

- (1) 温度 炭酸化塔における仕上液温度はア法と同様またやや高く30~35°Cが適当であろう。
- (2) x_{SI} ア法にもどして、すなわちア法炭酸化線においてとる値を基礎として判断してさしつかえない。0.51付近が妥当であろう。
- (3) z どこまで炭酸化するかは理論的に一自由

度であつて任意にきめられるが、転化率がア法ほど重要でないから他の実際的な要素を考えて決定するべきであろう。

- (4) h 塩安塩析工程により決定され、塩安はあまり洗浄を要しないからそれほど動かないだろう。10°C $z=0.34$ $y=0.37$ で塩析するとして重曹原液において4.5程度は可能となる。

*2 東洋曹産研究報告第1巻第1号P.12~17参照

図3は重曹析出および口過平面(前記 SS・D・M 平面)を示すものであるが、ア法に比し原液に C_{NH_3} が残っている点、炭酸化強度の低い点などにより内側ルートになっている。

次に重曹原液および炭酸化スラリー上澄液の位置の一例を示す。

塩安ソーダ法サイクルについて

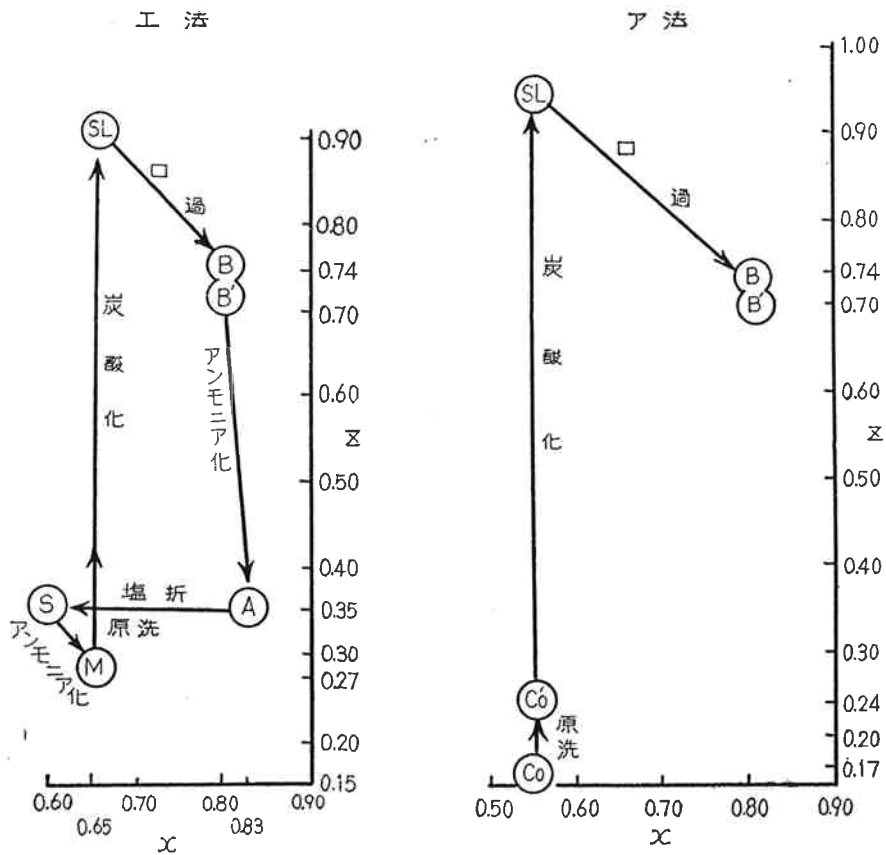


図 2 x - z 比較図

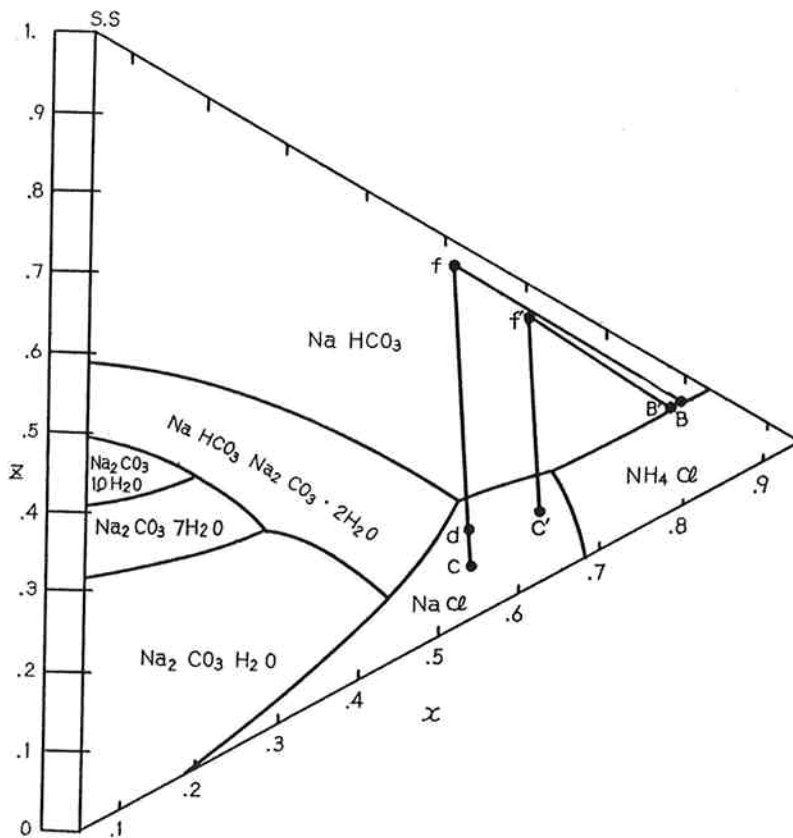


図 3 重炭酸化図

塩安ソーダ法サイクルについて

表 1 重曹析出関係各液の位置

液名	x	y	z	h	Temp°C	Sat. h (30°C)
重曹原液 (ア法)	0.548	0.536	0.169	3.92	30	3.75
(エ法)	0.649	0.412	0.270	4.50	42	3.73
原洗液 (ア法)	0.545	0.533	0.241	3.88	30	3.75
炭酸化スラリー上澄液 (ア法)	0.802	0.184	0.740	6.91	27	
(エ法)	0.805	0.201	0.742	5.98	31	
転化率	%D		%B.C			
ア法	76.0		94.2			
エ法	59.6		89.4			

略称

ア法 … アンモニアソーダ法
エ法 … 塩安ソーダ法

4. 塩安塩析工程

塩安塩析の終点は炭酸化の程度が同一で液中 CO₂ 濃度の差がなければ温度と z によってきまる。

図4は 30°C における各 z の NaCl, NH₄Cl, NaHCO₃ 共析線を示す。塩安領域は z = 0.35 付近で最も広いこと、三相共存点 HIS は z の大なるほど、また温度の低いほど y に関して下ってくることなどが推察される。

さて重曹析出後 z を小にして塩安領域に入らねばならぬ都合上 B-S'-M というルートは不可能である。B-A-S-M のルートを通らねばならない。この AS 線の位置は z によって決定する。極端な位置は A'-SL 線である。しかしこの場合には A' 点の z は低く

上述のごとく塩安領域は狭くなるので不利である。CO₂ 吹込によって炭酸アンモン濃度を上げかつ z を修正して塩析に入らねばならない。

一般的には適当な z (0.35 付近) で操作するのが望ましい。AS 線の下限はどうなるか、次のごとく仮定して試算する。

塩析平面の z …… k とし 0.34, 0.385 の各場合
塩析平面の FreeNH₃ …… B …… とし 2.80, 3.00, 3.23 の各場合

B 点の z …… Z とし 0.70, 0.80 の各場合

B → A 間吹込 NH₃ …… γ として関係式 $Z = \frac{kB}{B-\gamma}$ により γ を求めてみると

表 2 B → A 間吹込アンモニア Mol/l 塩安口液

B z/k	3.23		3.00		2.80	
	0.385	0.340	0.385	0.340	0.385	0.340
0.7	1.46	1.66	1.35	1.54	1.26	1.44
0.8	1.67	1.86	1.56	1.72	1.45	1.61

重曹析出終点において

Z = 0.7, C.D = 72% の時 析出 HCO₃ すなわち全吹込 NH₃ 2.27

Z = 0.8, C.D = 76% の時 2.52

程度であるから SL-B 点間 y 値の 1/2 以下には AS

線は下がらぬものと考えられる。

実際問題としてはさらに M 点における塔洗浄が問題となり S 点 y 坐標は低い方が望ましいが前記の点と矛盾することとなる。

塩安ソーダ法サイクルについて

6. サイクルルートの決定

以上述べたごとく各工程はそれぞれ本法独特の条件の上に成立しているわけであるが、さらに全サイクルを決定する関係がある、すなわち B.A.S.M の4点は同一平面上になければならぬ点である。この平面をAS平面*3と名づける。

この平面は二塩析終点 S・B の関係を規定し塩安ソーダ法サイクルの性格を定めるものである。

AS平面を定める方法としてS点を基準とする方法とB点を基準とする方法とあるが、予想される温度範囲の小さい点、資料が揃っている点よりB点を基として数種の平面を考えてその可否を検討することとし

た。

[1] 基準AS平面

AS平面は必ず $z = 0$, $y = 1.0$ 線を含む、したがって $z = 1.0$ を y のどの位の値に持つて行くか、すなわち y と z の関係を適宜設定すればよいのであるが、便宜上各 x_{SL} 線を想定しこれが $z = 1.0$ における $\text{NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 共析線または $\text{NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{-HCO}_3$ 共析線と交わる点を求め、その点の y 坐標において $z = 1.0$ となるものとして各AS平面を x_{SL} 線に応じて定めた。*4

図5に各AS平面を示す。また図6に特に513平面の z 線を示す。

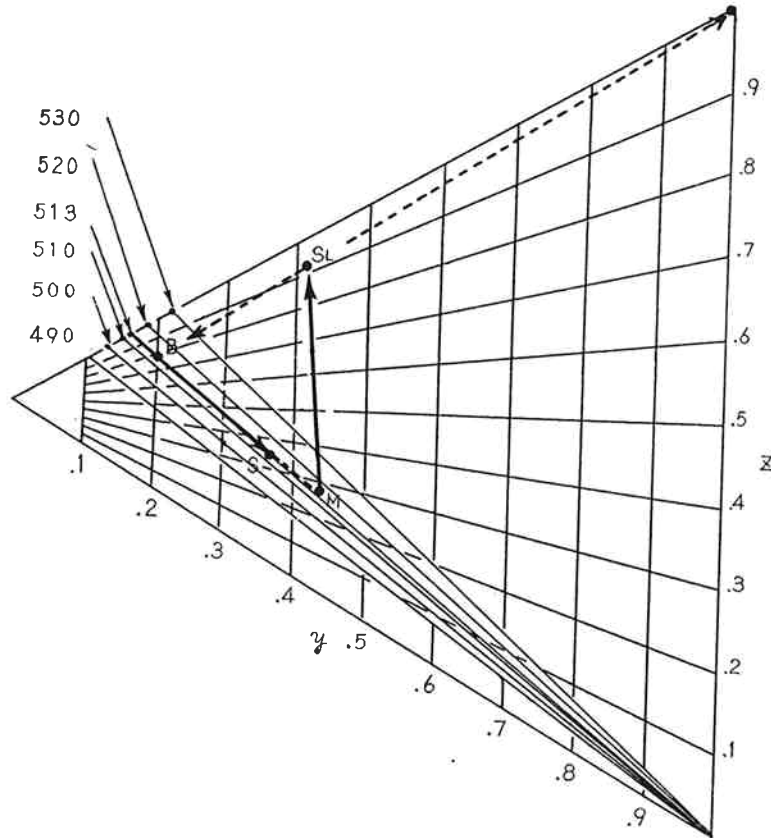


図 5 A S 平面

*3 Ammoniation と Saltingout が行われる平面の意味

*4 各 x_{SL} 線の数字をとってAS平面に命名した。たとえば $x_{SL} = 0.500$ に応ずるAS平面を500平面とする。

参考のために各基準AS平面における $y-z$ 関係を算出した。

AS平面をS点より考えればS点については HIS

点の位置、IS線の傾きが問題である。塩安をできるだけ多く出すには塩安領域が広いほどよい。すなわち z 大、温度低いほど望ましい。しかし HIS 点が下がって来る。この下がった HIS 点以下にS点を持つて行こうとすると 490平面よりの平面でサイクルすることになる。したがってB点においては同一 y に対して z は小すなわち炭酸化度が低くなることとなる。

塩安ソーダ法サイクルについて

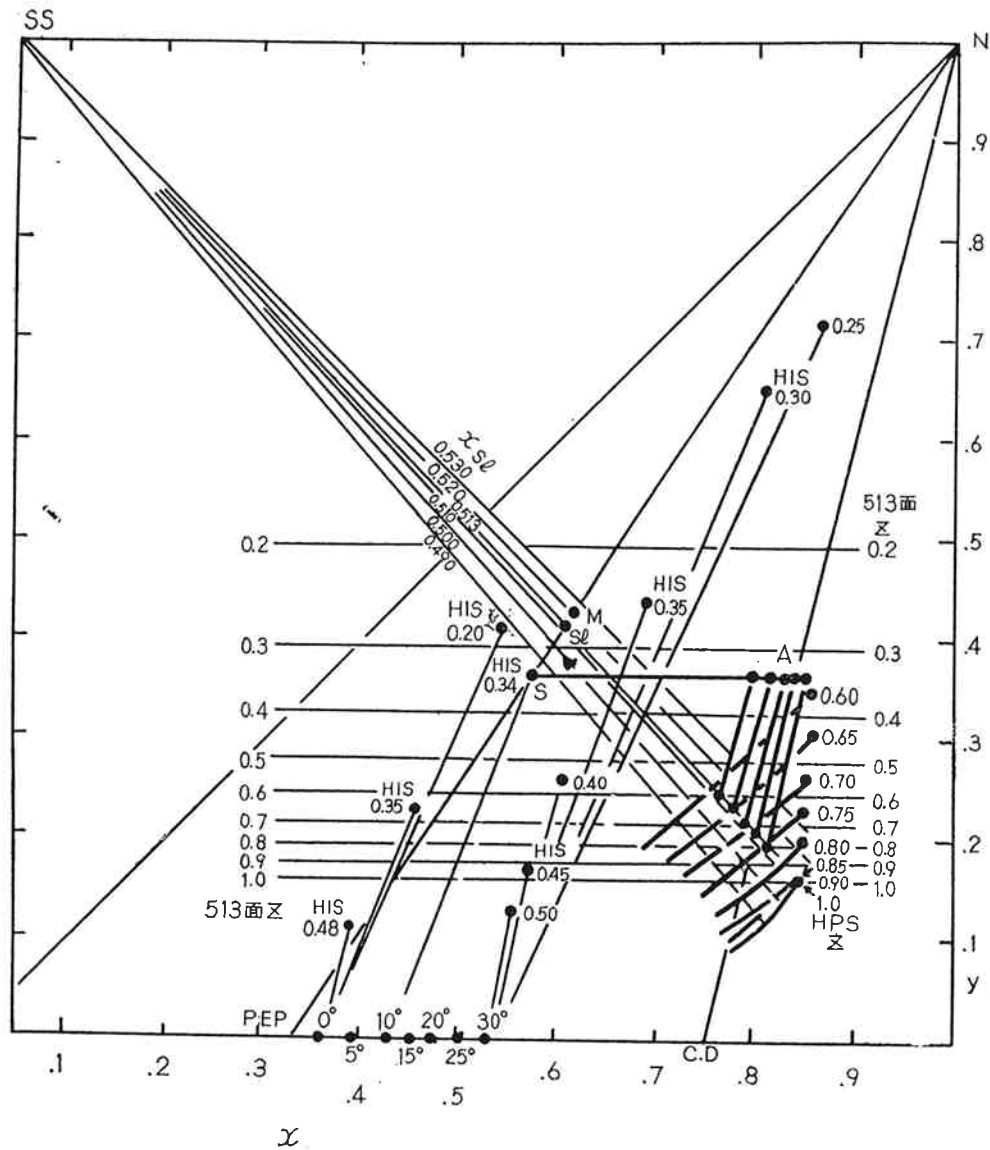


図 6 塩安ソーダ法サイクル

y の 値

平面 z	530	520	513	510	500	490
1.0	0.224	0.190	0.164	0.153	0.132	0.113
0.9	0.240	0.210	0.180	0.170	0.144	0.130
0.8	0.264	0.227	0.197	0.184	0.164	0.139
0.7	0.290	0.250	0.220	0.210	0.180	0.160
0.6	0.320	0.280	0.248	0.230	0.200	0.180
0.5	0.365	0.320	0.283	0.265	0.235	0.205
0.4	0.420	0.370	0.330	0.320	0.275	0.250
0.3	0.490	0.440	0.395	0.380	0.340	0.300
0.2	0.598	0.550	0.496	0.483	0.446	0.403
0.1	0.742	0.702	0.663	0.643	0.605	0.563
0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

塩安ソーダ法サイクルについて

〔2〕 重曹析出終点について 図7

(1) 各AS平面においてその x_{SL} 値によって操業する場合

530平面 $x_{SL}=0.53$ $z=0.75$ ではC.D.71%
 $z=0.80$ C.D.73%

520平面 $x_{SL}=0.52$ $z=0.75$ ではC.D.73.4%
 $z=0.80$ C.D.75.0%

以上二ルートは z の各段階で可能である。

513平面 $x_{SL}=0.513$ $z=0.65$ 以上で可能

$z=0.75$ でC.D.75.5%

$z=0.80$ でC.D.76.5%

510平面 $x_{SL}=0.510$ $z=0.70$ 以上で可能

$z=0.75$ C.D.75.7%

$z=0.80$ C.D.77%

500平面 $x_{SL}=0.500$ $z=0.80$ 以上でないと

NH_4Cl の混入をまぬがれ

各 x_{SL} 線上の数字はそれぞれ対応平面の z 線を示す

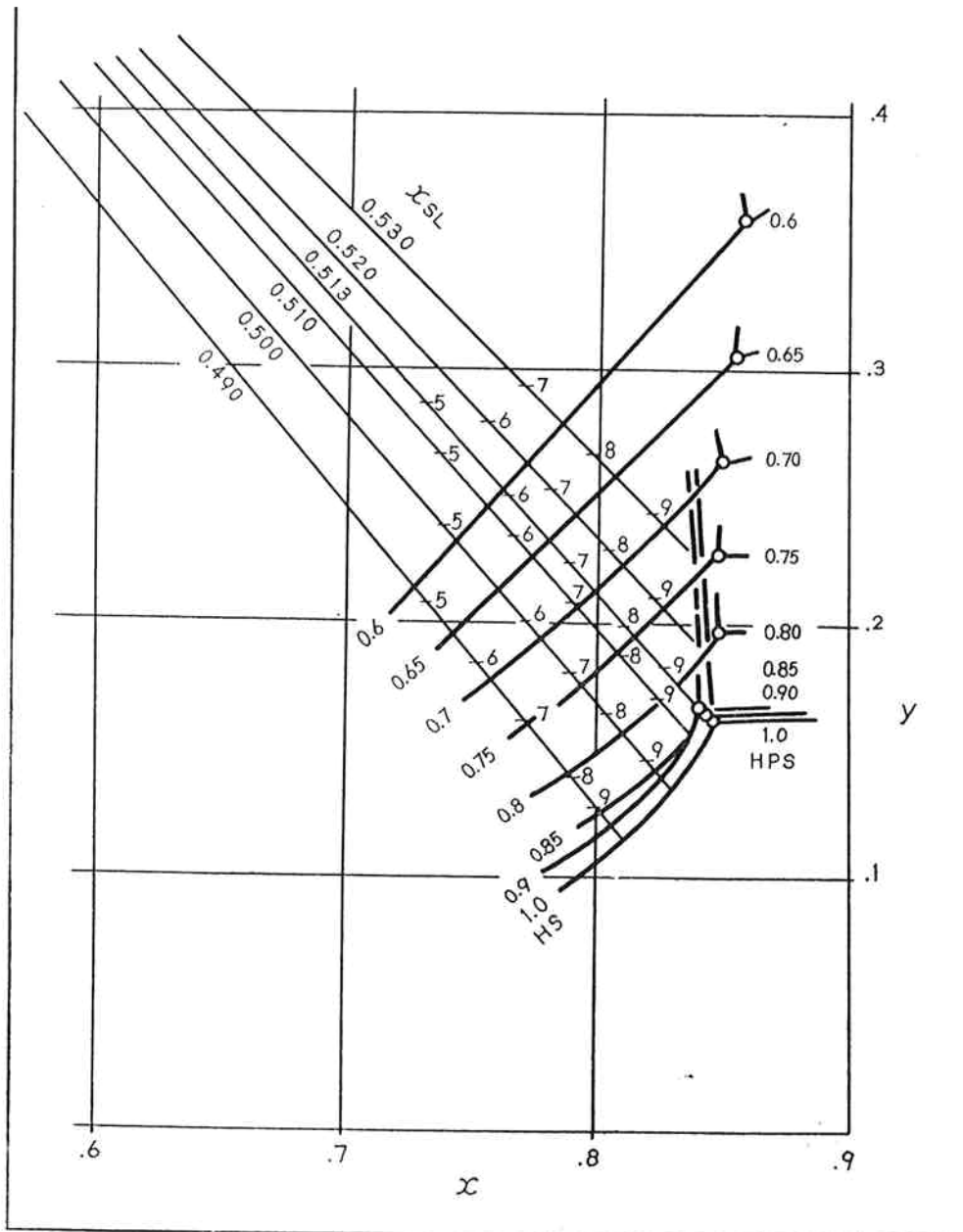


図7 重炭酸化終点 30°C

塩安ソーダ法サイクルについて

ない。したがって事実上不可能。

(2) 各AS平面において、その他の x_{SL} 値によって操業する場合

高AS平面において低 x_{SL} 線を用いる場合は非常にC.D.は小となる。低AS平面において高 x_{SL} 線を用いる場合は 終点は NH_4Cl 領域に入る。

結論としては 510, 513平面において それぞれ該当 x_{SL} 線で操業する場合が妥当と考えられる。

[3] 塩安析出終点について 図8

B点を基準として定められた各AS平面につきそのz線をx-y図上に描き、塩安析出終点部の平衡図との関係を検討した。

S点は次の条件を満足しなければならない。

- (1) S点はSS-B線より下面に(yの小なる側)にあるべきである。
- (2) S点はその温度、zの $NaHCO_3-NaCl-NH_4Cl$ 共析点*5以下であるべきである。

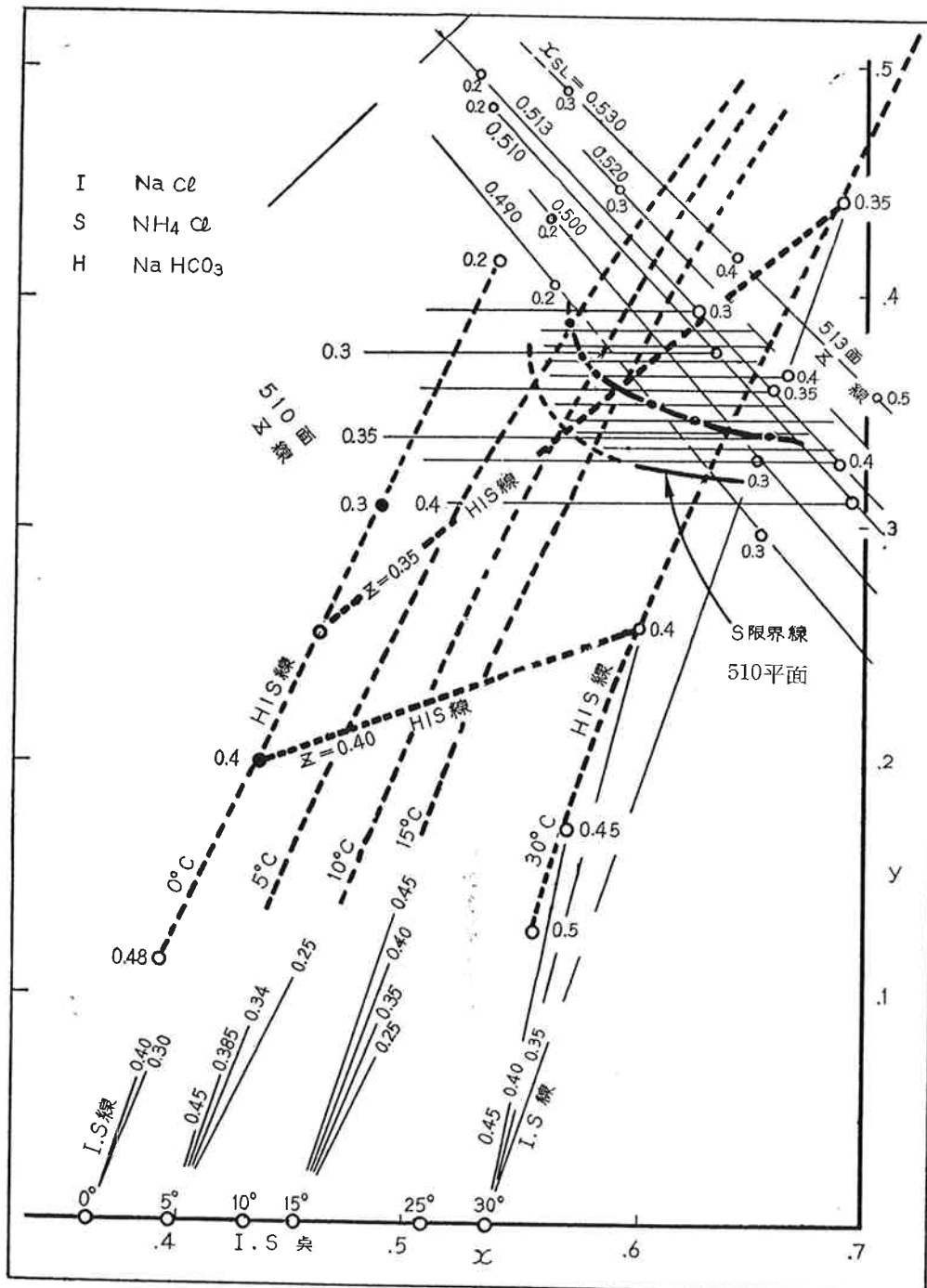


図 8 塩析終点

塩安ソーダ法サイクルについて

- (3) 重曹原液点Mのzが低いほど炭酸化塔洗浄は容易。
- (4) 温度は低いほど塩析収率がよいが工業的には5~15°Cの間であろう。

(4)の温度範囲につき検討するに(3)の条件に適するものとしては513平面以下がよい。これらの平面につきz線を求め温度によるHIS点の動きの線との交点を求める。この交点を各zにつき連結して図8の図上のS限界線を得る。^{*5}各AS平面上におけるHIS点の温度による動きの曲線(軌跡)である。

図によれば520, 530平面は5°~15°C範囲で

$$y = 0.30 \sim 0.40$$

$$z = 0.35 \sim 0.55$$

となりいずれもそのHIS点以上となるので不利である、(重曹混入の恐れあり)また490, 500平面は温度とyの同様範囲にてz=0.2~0.3となり析出率の点より不利となる。

^{*5} NaHCO₃...H NaCl...I NH₄Cl...S と記号を付しHIS点と命名する。

^{*6} 513平面および510平面の両曲線を示した。

S限界曲線はAS平面とzによるHIS点の動線との交点が温度によりいかに動くかを示したものであるから、この線より上方は常にAS平面上の点のyがそのzのHIS点のyより小であり(共析点以下にS点がある)重曹析出の恐れはない。

S点をとる場合この曲線とx_{SL}線にyを選定すればよい。xについてはその点のzに応じて、そのzのHIS点とx軸上のその温度の共析点を結ぶIS線のxより大きく選定すべきである。曲線上の点は最も有利である。yは大きい方がP.E.D小となり有利である。しかしz大でy大ならば次工程で塔洗浄困難となる。

4. むすび

以上述べたごとく重曹塩安両塩析工程の条件より考えてAS平面を選ぶ。例では513平面を選んだ。これはz=1.0, 0.9, 0.8, のHPS点を指向するx_{SL}線

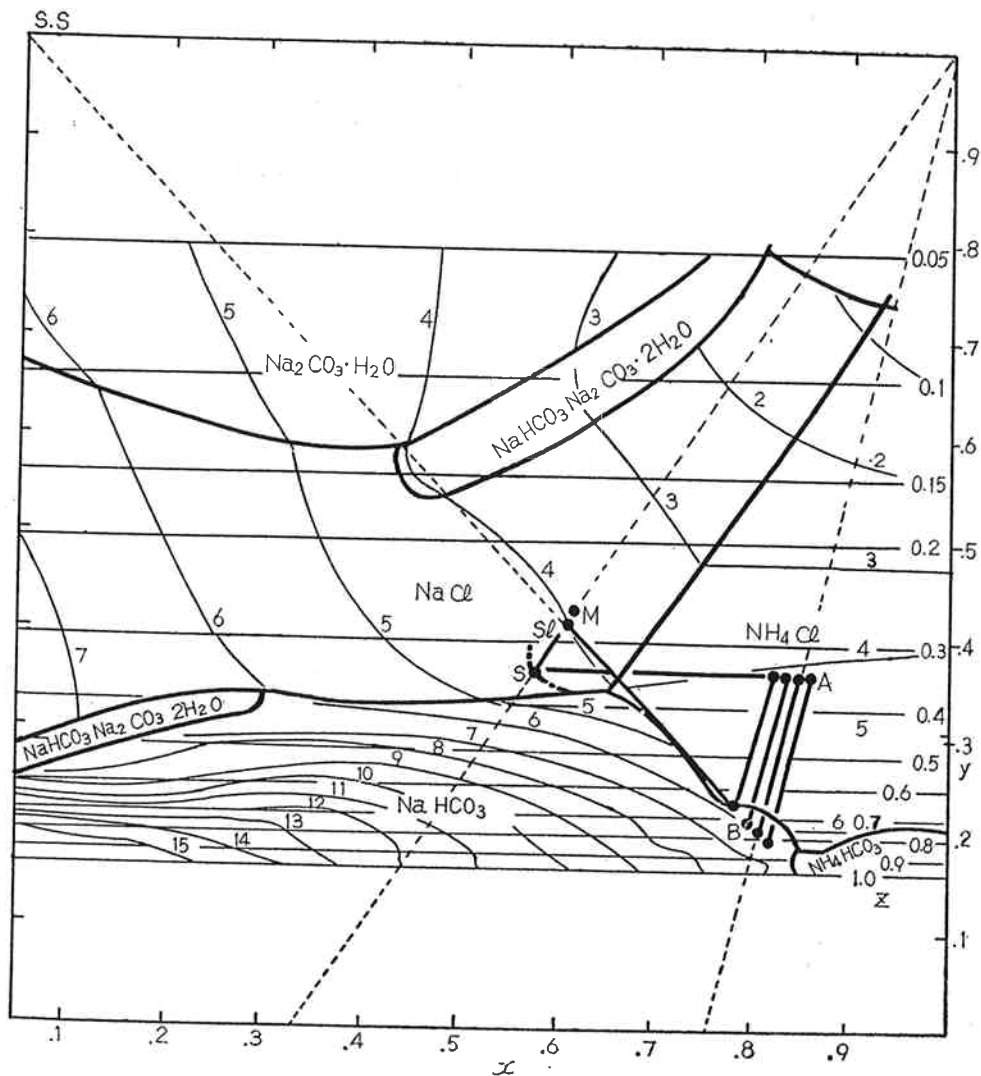


図 9 513 平面 30°C

塩安ソーダ法サイクルについて

より定まる平面である。これによりサイクルの $y-z$ 関係が規定され、最適 x_{SL} 線 S限界線も規定される。

次に塩安塩析の z を規定する、これにより塩析線が定まり、さらにS限界線との交点としてS点塩析温度がきまる。またもし温度を規定すれば z が定まってくる。例では $z=0.34$ 塩析線は $y=0.367$ 塩析温度 10°C とした。

さらにSN線と x_{SL} 線の交点より炭酸化塔における NH_3 損失のない時の原液点 SL' が求まり NH_3 損失を仮定すれば原液点 M が定まる。B点は炭酸化率を各種仮定してそれぞれ求められる。またBN線と塩析線との交点として塩安原液点Aが求められる。

一例としてS点を実績にとり、上の仮定と手続きによって理想化されたサイクルの各点を算出して次表に示す。また図9にその平衡図を示す。

参考

実際の塩安ソーダ法操業においては $\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等の出入によつて理想的には動かず。また重曹析出の誘導期間が相当大きいことによりHIS点にMac氏データを基礎とする本報告の限度ほど厳格な条件は要しない。

サイクルの一例

S	SL'	M	B		
塩安口液	重曹原液		重曹口液		
x	0.575	0.615	0.812	0.802	0.791
y	0.367	0.427	0.197	0.208	0.220
z	0.340	0.265	0.800	0.750	0.700
h	4.5	4.00	6.17	6.07	6.00
		C.D	76.6	75.5	73.4
		Net C.D.	65.1	62.7	60.3
		%B.C	93.1	90.7	88.3
		NaHCO_3 析出M/L	2.43	2.34	2.25
		A'			
		塩安原液			
x		0.851	0.842	0.830	
y		0.367	0.367	0.367	
z		0.340	0.340	0.340	
h		4.65	4.67	4.68	
		NH_4Cl 析出 M/L	2.43	2.34	2.25
		NH_4Cl 析出 %	57.0	56.2	55.1
		NH_3 吹込 M/L	2.56	2.46	2.37
		使用液 $\text{m}^3/\text{NH}_4\text{ClT}$	7.7	7.9	8.3