アルミン酸ソーダ溶液の蒸気圧

VAPOUR PRESSURES OF SODIUM ALUMINATE SOLUTIONS

北 島 五 郎 *

GORO KITAJIMA

三 次 隆

TAKASHI MITSUGI

There are many reports on researches concerning the equilibrium of sodium aluminate solutions, but few reports have been published from the thermodynamic point of view. because they are metastable and easily over saturated with respect to $\text{Al}(\text{OH})_3$. In order to contribute to this part of research, the following experiments and calculations of the equation were carried out.

One of the writers (Kitajima) obtained the values of vapour pressures of caustic soda solutions and sodium aluminate solutions (containing a small amount of impurities) by the pressure reduction method with variations of temperature 40, 60, 80, 100°C (t); Na_2O concentration 100, 200, 300 g/l (n); and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ mol ratio 0~0.6 (m).

From these observed results, the other writer (Mitsugi) obtained the following experimental equation with the above variables t, n, and m. The experimental values of the vapour pressure of caustic soda solutions, however, were corrected according to those based on the Int. Crit. Table and the relation was studied from the temperature variation of the activity of water.

$$P = P_w - 4.02 \cdot 10^{-3} e^{0.04317t} n^{1.149 + 3.72t \cdot 10^{-3} - 2.9t^2 \cdot 10^{-5} - 3.24me^{0.0223t} - 6m^2nt^{4.8 \times 10^{-11}}$$

P_w shows the vapour pressure of pure water at $t^\circ \text{C}$. As to the accuracy of the equation, calculated values for caustic soda solutions of various temperatures and concentrations were compared with those based on the Int. crit. Table, and the accuracy was found to be $\pm 2 \text{ mm Hg}$, and in case of sodium aluminate solutions, the standard deviation between the observed values was calculated for solutions of various temperatures, the result being as follows;

$^\circ\text{C}$	40	60	80	100
$\sigma \text{ mm Hg}$	1.1	1.8	3.0	4.6

から、

1. 緒 言

アルミン酸ソーダ溶液は従来研究された所に依れば、不安定系で $\text{Al}(\text{OH})_3$ に就き過飽和の状態を出現し易いとされ、之がバイヤー法に利用されているわけであるが、バイヤー法に於けるボーキサイトの溶解及びアルミン酸ソーダ溶液の加水分解に関する化学平衡を求める事は反応速度の問題と相まつて、アルミナ製造上重要な問題と思はれる。然し、本平衡に関しては従来多くの実験があるが熱力学的観点からの考察は少く、友成教授の平衡に関する実験等その少い一例である。

所で本平衡は次の如く書かれる。

その平衡恒数は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の活量が一定と見なされる

$$K = a_{\text{NaAlO}_2} (p/p_w)^2 / a_{\text{NaOH}}$$

但し、 a_{NaAlO_2} , a_{NaOH} は夫々 NaAlO_2 , NaOH の活量を示す。P を本溶液の平衡蒸気圧、 p_w をその温度に於ける純水の蒸気圧とすれば、 H_2O の活量は (p/p_w) で求められる筈である。

アルミン酸ソーダ溶液の水蒸気圧はこのように本溶液の化学平衡を論ずる場合の活量の算出、乃至はバイヤー法に於ける蒸発工程の化学工学的考察等に必要となる。

2. 蒸気圧の測定

従来、苛性ソーダ溶液に関しては多くの測定値があるが、アルミン酸ソーダ溶液に就いては、前述の友成教授の発表した比較的稀薄溶液に関する僅かな値しかない。筆者の一人(北島)は先に蒸発工程の基礎数値を得た

* 日本軽金属株式会社 清水工場試験課長
Nippon Light Metal Co., Ltd. Shimizu Plant
1) (工化, 45 669, (昭 17))

図中苛性ソーダ溶液に関する実線は Int. Crit. Table に挙げられた Antroff & Sommer 等の値に基き広範囲にまとめられた実測値に就いて単位換算をして示したものである。図に見る如く、この実線は若干曲率を示し北島の値と多少相違する。

但し、gr per Liter (E/T), weight % (w) 及び grolute per 1,000gr solvent (h) の間の単位換算は次式に依り求めた。

$$g/L = ws \cdot 10$$

$$h = (w/100 - w) \cdot 10^3$$

但し、s は溶液の比重を示す。

3. 実験式の算出

筆者の一人(三次)は上記の Int. Crit. Table の値

めに、本溶液の蒸気圧を広範囲の濃度に亘り、減圧法に依り測定した。

実験装置は常法の通りであるが、第1図の如く平衡温度の精度を保つために、温度計の周囲はガラス管束で囲んである。

分析法は Wincklar 法及び Wander 法に依り HCl 滴定で求めた。

実験結果を第2図に示す。左半分は苛性ソーダ溶液の濃度増加に依る蒸気圧降下を各温度に就いて鎖線で示し右半分はそれが Al_2O_3 を含有してアルミン酸ソーダ溶液を形成した場合の溶液中の Al_2O_3 の増大に依る蒸気圧降下の状態を各苛性ソーダ濃度及び各温度に就いてプロットしてある。図に見る如く苛性ソーダ、及びアルミン酸ソーダ溶液共濃度に依り略々直線的に降下する事を知る。

及び北島の測定値に就いて以下に述べる実験式を求めた
本系を相律から見ると $F = C + 2 - P$ に於て H_2O, Na_2O, Al_2O_3 の三成分系にあつては $F = 3$ となり、温度及び他の二条件を規定する事により蒸気圧は決定する。即ち求める蒸気圧は $tp \ C - t, Na_2O \ g/L \ n$

$Al_2O_3 \ Na_2O \ mol. \ rat. = m$ とすれば t, m, n の函数として求められる。

$$P = f(t, m, n) \dots \dots \dots (1)$$

所で第2図を見ると、苛性ソーダ値、アルミン酸ソーダ側共に北島の値は直線と見なされるから、 P_w を純水の蒸気圧とすれば

$$(p)t = (p_w + an)(1 + bm) = p_w + xn + ym + znm \dots \dots \dots (2)$$

即ち x, y 及び z なる係数に就いて、温度の函数を求めればよい。

所で純水の蒸気圧に関しては M. Rankin が Nernst の簡略式より次式を求めている。

$$\log Pw = a + b/T + C \log T \dots\dots\dots (3)$$

然し、水の蒸気圧に関しては従来広範囲に亘り精測されているので、その実測値をそのまま Pw としてとる事にした。

(2) 式の x の算出：—

北島の値に依り苛性ソーダ溶液の各温度に於ける濃度に依る蒸気圧降下係数と温度との対数をとると、きれいな直線を得る。之から $m=0$ に就いて(4)式を算出した。

$$n = 2.783t - 2.783 \cdot 10^{-5} \dots\dots\dots (4)$$

所で之から水の活量を計算し、活量の温度変化を求めると第3図の如く最小値を生じて疑問を生ずる。之を Int. Crit. Table の値に基き計算すると、温度上昇と共に理想溶液に近づき合理的である。之から(2)式の形式により求めると、 n に冪数が附随した曲線の式として(4)式の変形が得られる。之を計算して(5)式を得た

$$xn x' = -4.02 \cdot 10^{-8} e^{0.04317t} n^{1.149 + 3.72t \cdot 10^{-8}}$$

$$2.9t \cdot 10^{-5} \dots\dots\dots (5)$$

(4) 式及び(5)式からの計算値と Int. Crit. Table の値から内挿して求めた値とを比較すると第1表の如くで(5)式の精度を知る。

(2) 式の y の算出：—

アルミン酸ソーダ溶液に於ける各 Na_2O 濃度、各温度に於ける $m=0 \sim 10$ 間の蒸気圧降下を第2図より求め、之をプロットしたのが第4図で、之から $n=0$ に於ける蒸気圧降下を図上で外挿して求め、その対数と温度とを

第 1 表

t°C	n (g/l.)	P ₍₄₎	P ₍₅₎	P _{ct.}	P ₍₄₎ - P _{ct.}	P ₍₅₎ - P _{ct.}
40	100	47.2	47.9	48	-0.8	-0.1
	200	39.2	38.0	38	+1.2	0.0
	300	31.3	26.7	27	-4.3	-0.3
60	100	124.5	130.8	131	-6.5	-0.2
	200	99.8	104.9	107	-7.2	-2.1
	300	75.1	74.7	76	-0.9	-1.3
80	100	300.1	313.0	313	-12.9	0.0
	200	245.1	254.4	257	-11.9	-2.6
	300	190.1	188.2	190	+0.1	-0.8
100	100	657.5	672.9	672	-14.5	+0.9
	200	555.0	555.4	557	-2.0	-1.6
	300	452.5	421.9	422	+30.5	-0.1

図にすると直線が求まる。之から y を算出すると(6)式の如し。

$$y = -3.24 e^{0.0223t} \dots\dots\dots (6)$$

(2) 式の z の算出：—

第4図の各線の傾斜と温度とを対数で示すと直線を得るので、之から Z を温度の函数として求められる。

$$Z = -6t - 4.8 \cdot 10^{-11} \dots\dots\dots (7)$$

以上(2)、(5)、(6)及び(7)式から求める実験式は次の如くなる。

$$P = Pw - 4.02 e^{0.04317t} n^{1.149 + 3.72t \cdot 10^{-8}}$$

$$10.3 - 2.9t - 2.10 \cdot 10^{-5} - 3.24 m e^{0.0223t}$$

$$- 6. nnt - 4.8 \cdot 10^{-11} \dots\dots\dots (8)$$

但し $t = 40 \sim 100^\circ\text{C}$, $n = 0 \sim 300 \text{ g/l.}$, $m = 0 \sim 0.6$

(8) 式の第2項までは m の項を含まず、苛性ソーダ溶液の水蒸気圧を示し、この精度に関しては、前述の如く第1表に挙げてあり。又アルミン酸ソーダ溶液に関する計算値は第2図の右側の実線により示してあり、高温高濃度に於ける二三の実測値を除いてはよく一致している。該濃度範囲に於ける各温度の測定値に対する実験式の標準偏差を求めると第2表の如し。

第 2 表

°C	40	60	80	100
σ mmHg	1.1	1.8	3.0	4.6

然し、因に前述の友成教授の数々の実測値と(8)式からの計算値を比較すると後者が20%程高く出るのが、友成教授も充分な精度を得なかつたので、他日精測を期すとされているが、北島の実験も多少 Na_2CO_3 、 $NaCl$ 等の不純物を溶液中に含有していた点及び分析法が現在から見ると、若干欠陥を持つている点から考へて(8)式の第3項及び第4項に就いては問題があり、之に関しては他日更に精確な式として求めて見たい。