

化学工学の進歩13

固体反応プロセス工学

(資源有効利用とエネルギー開発の基礎と応用)

化学工学協会編

槇書店

化学工学の進歩 13

固体反応プロセス工学

(資源有効利用とエネルギー開発の基礎と応用)

化学工学協会編

江苏工业学院图书馆
藏书章

槓 書 店

化学工学の進歩 第13集
固体反応プロセス工学

定価 3200 円

◎本書の内容の一部あるいは全部を無断で複写複製（コピー）
することは、法律で認められた場合を除き、著者および出
版社の権利の侵害となりますので、その場合には予め小社あ
て許諾を求めて下さい。

1979 年 9 月 1 日 1 刷

編 者 社団法人 化学工学協会
東海支部

協定により
検印せず

発行者 吉 田 全 夫

発 行 所 横 書 店

東京都中央区八重洲2-6-15〒104
振替口座 東京 6-29898
電話東京 (03) 281・3608, 8238

新日本印刷・中条製本

序 言

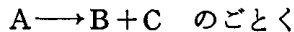
固体の性質を化学反応によって変化させ価値ある製品を作る操作が固体反応操作である。窯業、金属工業さらにはエレクトロニクス、新材料開発に向けて固体反応操作の重要性が再認識されている。

固体反応を反応型式によって分類すると以下のようになる。

1) 転移反応

この反応は $A \rightarrow A'$ のように、固体の成分は変化せず結晶構造のみが変る場合である。 α 石英 $\rightleftharpoons\beta$ 石英などは代表的であり、結晶転移によって有用な製品がえられる場合もあり、また転移熱によって反応速度を助長させる場合もある。

2) 熱分解反応



炭酸塩、硝酸塩、石膏あるいは粘土などが加熱によって、脱酸、脱水反応を起こし新しい物質がえられるものである。

3) 固体・固体反応



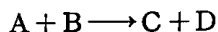
A, Bが何れも元素の場合。合金反応が代表例である。



A, Bが化合物または何れか1つが元素の場合。スピネル生成反応 $MO + M'_2O_3 \longrightarrow MM'_2O_4$ などが代表例であろう。セメント生成反応もこの中に入る。

4) 固体・気体反応

固体・気体反応は非常に多くの工業において用いられているもので、酸化鉄の還元、硫化鉄の焙焼、炭素質のガス化及び燃焼など数多くある。



の反応である。

以上が固体反応の反応型式による分類であるが、これらの反応を通して反応プロセス上の問題点を整理すると、

1) 固体反応は一般的に比較的高温で操作される。したがって、エネルギー消費型産業である。エネルギー源ならびにエネルギー有効利用を充分に考慮する必要がある。

2) 固体反応は不均一系反応であり、したがって、熱および物質移動速度を考慮に入れて総括反応速度をとり扱う必要がある。

3) 固体が反応によって、化学的・物理的性質が変化するため固体粒径の比較的大きい反応操作では粒内の温度ならびに濃度分布が非定常的に変化することを考慮しておく必要がある。

4) 生成あるいは燃焼ガス、未利用生成物の環境保全を考えた対策を充分たてておく必要がある。

5) ファインケミカル分野を目ざす製品の開発にたいしては、新しい反応装置の開発に最大限の努力をはらう必要がある。

今回化学工学協会東海支部が固体反応プロセス工学の課題で進歩講習会を計画されたことは誠に時宜をえたものと云える。内容は 10 課題に分かれているが、大別すると、1) 固体反応での熱、物質移動及び反応速度の相関に関する基礎的諸課題、2) エネルギー問題として固体反応を処理している課題、3) 資源利用ならびに公害対策の見地からの課題、4) 付価値の高い製品製造プロセスの課題、5) 反応装置材料の課題、となっている。これらの課題は何れも固体反応プロセスに関与する研究者・技術者にとって最も関心を寄せているものであり、大きな成果が期待される。

1979 年 9 月

杉 山 幸 男

(名古屋大学名誉教授
愛知工業大学教授)

目 次

1. 固体反応プロセスにおける熱・物質移動

[鈴木基之]

1.1 はじめに	1	1.3 装置内の移動過程	10
1.2 固体反応装置の例	2	1.3.1 装置内の流れ	10
1.2.1 石灰石の焼成	2	1.3.2 粒子群と流体間の物質移動	16
1.2.2 炭焼き	4	1.3.3 粒子群の伝熱特性	20
1.2.3 活性炭再生炉	7	おわりに	24

2. 固体の総括反応速度論における最近の進歩

[架谷昌信]

2.1 はじめに	27	総括反応速度の意義	44
2.2 固体反応の化学反応速度	28	2.3.3 総括反応速度解析と 数学モデル	45
2.2.1 化学反応速度表示	28	2.4 具体的反応例の総括反応速度	50
2.2.2 転移反応および熱分解反応	30	2.4.1 転移反応および熱分解反応	50
2.2.3 一般の固体・流体間反応	35	2.4.2 酸化カルシウム分と亜硫酸 ガスとの反応	54
2.2.4 固体・固体間反応	41	2.4.3 多孔性固体中での炭素の 燃焼・ガス化	57
2.3 総括反応速度論の意義と 数学モデル	42		
2.3.1 熱および物質移動の効果と 総括反応速度	42		
2.3.2 固体反応プロセスに対する			

3. 固体反応における熱物性測定

[松田仁樹・架谷昌信・杉山幸男]

3.1 はじめに	63		69
3.2 固体熱伝導度の測定	63	3.2.4 フラッシュ法	71
3.2.1 比較法	64	3.2.5 反応時の熱伝導度の測定法	73
3.2.2 線熱源法	67	3.3 比熱および反応熱測定	76
3.2.3 周期法 (オングストローム法)			

4. 可燃性固体廃棄物の熱操作プロセス

〔平岡正勝・武田信生・笠倉忠夫〕

4.1 はじめに	81	4.3.1 下水汚泥脱水ケーキについて	100
4.2 都市ゴミの熱操作プロセス	81	4.3.2 下水汚泥脱水ケーキの 焼却プロセス	102
4.2.1 都市ゴミの燃料的性状	81	4.3.3 下水汚泥脱水ケーキの 熱分解プロセス	105
4.2.2 都市ゴミの焼却	85	4.3.4 焼却プロセスと熱分解 プロセスの比較	111
4.2.3 都市ゴミの熱分解	91		
4.2.4 都市ゴミの熔融	98		
4.3 下水汚泥脱水ケーキの 熱操作プロセス	100		

5. 低品位固体燃料のガス化

〔森 滋 勝〕

5.1 はじめに	116	5.4.1 石炭ガス化プロセスの原理	125
5.2 微生物処理によるガス化	116	5.4.2 ガス化反応速度	128
5.3 廃棄物等の熱処理による ガス化	120	5.4.3 触媒効果	130
5.3.1 ガス化原料と反応	120	5.5 石炭ガス化プロセス	131
5.3.2 ガス化プロセス	121	5.5.1 ガス化プロセス	131
5.3.3 プロセス開発の課題	124	5.5.2 ガス化プロセス開発の課題	134
5.4 石炭ガス化反応	125	5.5.3 石炭ガス化装置のモデル化 おわりに	137 138

6. 高温無機材料の製造プロセス

〔斎 藤 肇〕

6.1 はじめに	146	6.4.1 ガラス	156
6.2 高温材料概論	146	6.4.2 結晶化ガラス	159
6.2.1 高温材料の種類	146	6.5 単結晶の製造プロセス	159
6.2.2 製造プロセス	150	6.5.1 熔融法	159
6.3 原料の調製プロセス	152	6.5.2 気相法	163
6.3.1 総説	152	6.5.3 水熱法	166
6.3.2 液相からの製造プロセス	153	6.5.4 高圧法	169
6.3.3 気相からの製造プロセス	155	6.6 多結晶体の製造プロセス	170
6.4 ガラスとその結晶化物の 製造プロセス	156	6.6.1 融液凝固法	170
		6.6.2 粉体焼結法	172

7. 低品位固体燃料の脱硫および脱硝

〔新井紀男〕

7.1 はじめに	178	7.4 低品位固体燃料の脱硫	185
7.2 低品位固体燃料の有効利用の背景	178	7.4.1 燃料に含まれる硫黄化合物	185
7.2.1 我が国の1次エネルギー供給の推移	179	7.4.2 燃料の直接脱硫	186
7.2.2 環境汚染(とくに SO_x, NO_x)の現況	180	7.4.3 生成 SO_2 の除去	191
7.2.3 有効利用と意義の問題点	180	7.4.4 生成 H_2S の除去	193
7.3 各種低品位固体燃料の現状と将来	181	7.5 低品位固体燃料の脱硝	194
7.3.1 低品位炭	181	7.5.1 燃料に含まれる窒素化合物	195
7.3.2 可燃性廃棄物	182	7.5.2 燃料の直接脱窒素	196
7.3.3 重質油	184	7.5.3 燃焼に伴う NO_x 生成の特徴	198
7.3.4 低品位固体燃料のS, N含有率	185	7.5.4 fuel NO_x 生成機構	199
		7.5.5 NO_x 生成抑止燃焼	203
		7.5.6 生成 NO_x の除去	204
		おわりに	205

8. 固体廃棄物有効利用における反応プロセス

〔外山茂樹〕

8.1 はじめに	211	8.4 焼成処理残灰の利用	219
8.2 廃棄物有効利用の現状	212	8.4.1 焼成処理残灰の排出と組成	219
8.3 スラッジ処理	215	8.4.2 焼成残灰利用の可能性	220
8.3.1 圧縮梱包法	216	8.4.3 人工軽量骨材への利用	220
8.3.2 結合剤添加固化法	216	8.4.4 人工軽量骨材の発泡反応	222
8.3.3 セメント固化法	216	プロセス	222
8.3.4 焼成固化法	217	おわりに	225

9. 焼結プロセスの反応工学

〔堀尾正毅・鞭 巖〕

9.1 はじめに	226	9.2.2 焼結反応	227
9.2 焼結プロセス	227	9.2.3 通気性	229
9.2.1 焼結層内の反応帯	227	9.2.4 焼結プロセスの数学的モデル	

.....230	9.3.4 冷却帯における温度勾配.....235
9.3 焼結層内の温度分布.....231	9.4 焼結機排ガスの低 NO_x 化.....237
9.3.1 heat wave の時間的推移.....231	9.4.1 NO_x 排出機構と低 NO_x 化の 原理.....237
9.3.2 最高温度と heat wave 進行速度との関係.....232	9.4.2 低 NO_x 化のための 温度分布の制御.....240
9.3.3 最高温度の近似的推算.....233	

10. 高温装置材料の諸問題

[藤津正則・杉山幸男]

10.1 はじめに.....246	10.2.3 仮想仕事の原理.....249
10.2 軸対称物体の熱応力解析.....247	10.2.4 熱応力解析.....251
10.2.1 基礎弾性方程式.....247	10.2.5 非定常伝導伝熱解析.....253
10.2.2 境界条件.....248	10.3 熱応力研究の概要.....260

1. 固体反応プロセスにおける熱・物質移動

鈴木 基之*

1.1 はじめに

固体自身が反応により変化していく過程を合目的的に制御された環境中で生ぜしめるプロセスがここで対象とする固体反応プロセスであり、固体が周囲の物質環境と独立に、単にたとえば温度上昇による平衡関係の変化によって分解、相変化を生じる場合（固相反応）と、固体が流体相、特に対象となる場合は気体が多いが、との反応により新たな固体を生じたり、ガス化により消滅していく場合（気・固反応）が一般に多く見られるため、この二つに便宜上分けて考えられることが多い。常温で安定している固体の反応ということで、固体反応は一般に高温で操作されることが多い、これに伴ない上に述べた二種の反応が並発、逐次的に生じるプロセスも数多く見られる。

固体反応は古くより生産活動の対象となり、経験的法則性を半ば無意識の内に適用して爛熟した技術となっているプロセスがあると同時に、たとえば熱源の変革或いは大規模生産の要求と共に化学工学の解析の対象として取り上げられて、化学工学又は反応工学の進展に寄与している分野も多く見られる。然し乍ら流体相を対象とする反応プロセスに比して、固体反応プロセスは未だその複雑さの為に、特殊な、単純な系を除いては、多くの問題点や、不明な点が多く、従来のスマートな化学工学の対象となり得なかった面も有し、また近年本書の他の稿に見られるように環境問題、資源問題において新たに重要な問題として浮かび上っており、またその問題の複雑さ故に魅力ある分野として現在活発に研究の対象となっていると言えよう。

* 東京大学生産技術研究所

本稿では、必ずしも現在迄の熱・物質に関する移動速度論が完成したものではないにせよ、一応どの程度のところが明らかとなっているかを一覧するのを目的とするが、先ず実際の固体反応プロセスについて例をあげて、現実のプロセスにおける移動速度論の貢献すべき問題を示すために、極く限られた場合の例ではあるが、比較的単純化されて考えられている石灰石の焼成プロセス、古来特に製品の芸術性に到る迄の要求に沿った生産がなされている木炭製造（炭焼き）、同様に微妙な制御を要し近年活発な展開が見られた活性炭の再生、の三つのプロセスについて装置形式とそこで生じる現象について言及してみることにより始めたい。

1.2 固体反応装置の例

1.2.1 石灰石の焼成

我国における国産資源の重要な位置を占めるのが石灰石であり、関東以西広く資源的分布が見られる。その多くは極めて良質で CaCO_3 が 98% 以上を占めるものが多い。周知の如く、産地において焼成され脱炭酸後 CaO として出荷されるが、製品に対する要求は軟焼であること（水和容易）、生焼のないこと、S が少ないこと、白色度が大であることなどである。脱炭酸反応は平衡論より 898°C 以上であれば良いが、反応速度を十分に大きくとり、また固体粒子内において反応による吸熱、反応生成ガスとの向流伝熱となることから $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 位の炉内温度を用いている。また軟焼であることは生成 CaO の結晶粒子が生長せずにあることを意味するが、この必要性により炉内に 1400°C 以上の部分が生じることを避けることが重要であるため、問題としては炉内における熱源が比較的一定温度で安定する条件を作り出すこととその温度における反応速度より決まる反応完結時間を満たす固体粒子の滞留時間を与える粒子の移動を造出することにある。

古くは焼成炉として薪を用いた回分炉（図 1.1）、石炭を石灰と下向流で共に移動させつつ焼成する溶鉱炉方式の炉（図 1.2）などが用いられていた¹⁾。燃料として石油又はガスの流体燃料への転換が外部要因として必要とされ、こ

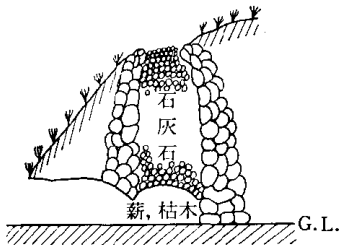


図 1.1 山の斜面を利用して作られた回分式石灰石焼成炉

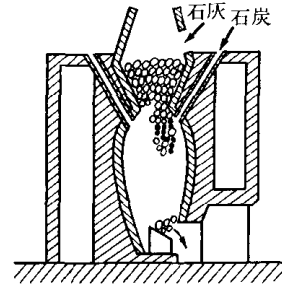


図 1.2 連続焼成炉
固体燃料(石炭)を用いる。首の細い部分で燃焼する。

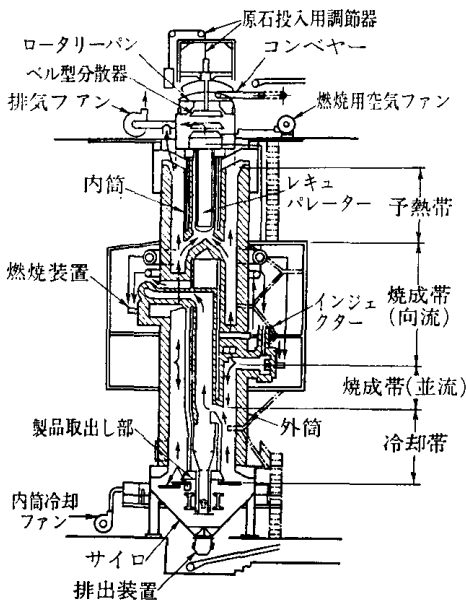


図 1.3 ベッケンパッハ型縦炉の例 (矢印はガス流)

重油 0.2kg/kg CaO 使用,
バーナー1300~1350℃

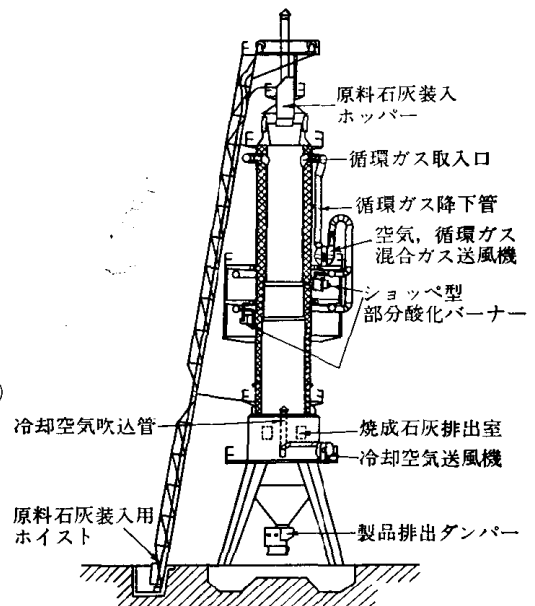


図 1.4 ウェストオーフェン型重油燃焼石灰焼成炉

れに伴ない、大型の炉で炉内の温度を均一にすることの難しさが問題となった。すなわち 重油又はガスの燃焼熱を熱源とするには、燃焼ガスの温度を 1400℃以下に下げる必要性から混合空気量を増すなどの方法を取り、この場合には排熱回収が重要となる。たとえば流体燃料燃焼の立型炉について図 1.3~1.5 に示すようなそれぞれの工夫を有するいくつかの型式が用いられている^{2~4)}。

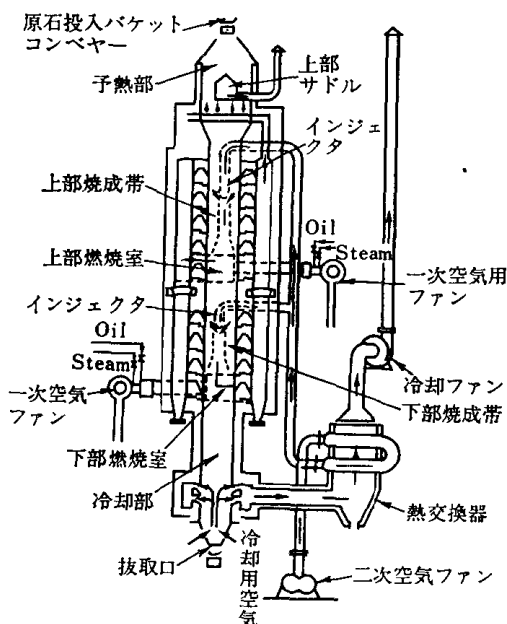


図 1.5 ジーメンス式クロスフロー型焼成炉

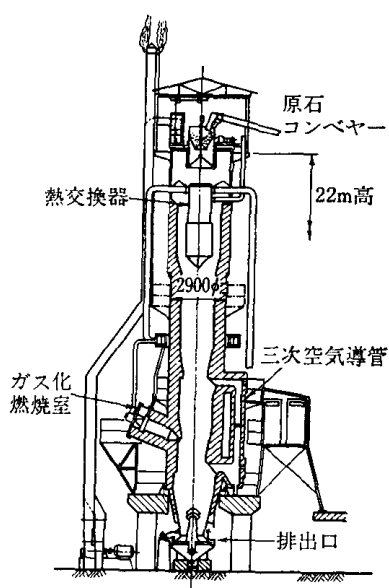


図 1.6 国井式重油ガス化焼成炉 (50t/日)
ガス炉が3基、3次空気と可燃ガス、石灰石
充填部内で拡散燃焼

これらの問題点に着目し、重油を一部ガス化燃焼したガスをさらに炉内で拡散燃焼により緩かに進行させることによって均一な温度帯を形成させ、必要な温度条件を作り出す発想に立った図 1.6 の形の炉も建設されている。

石灰石粒子の反応完結時間については固体反応速度及び粒子外壁の生成CaO層内の伝熱が重要な因子となる。

1.2.2 炭 焼 き

有史以前より行なわれているボイ (ボヤ) 炭焼きと言われる簡単な伏焼法⁴⁴⁾ (一例図 1.7) から炭焼きがまによる築窯製炭法⁴⁴⁾ (図 1.8, 1.9) が小規模な回分式炭焼き法として用いられて来た。工業的規模での炭化炉としてはオガ屑の炭化に用いる平炉⁶⁾ (図 1.10), スクリュー炉⁶⁾ (図 1.11) などが見られ、他に流動層炭化炉, ロータリーキルトトンネル炉, 多段ヘレスホフ型等もある。また炭化と同時に木材の乾燥による木酢液, 木タール等の回収を目的とし

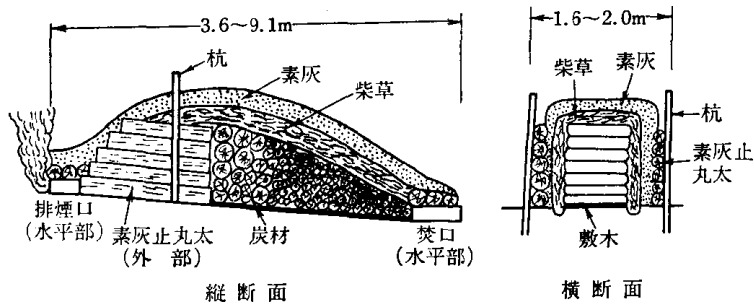


図 1.7 伏焼の例 (改良長野式)

炭材長さ 1.2~1.5m, 製炭量 60~120kg, 製炭時間約 150 時間

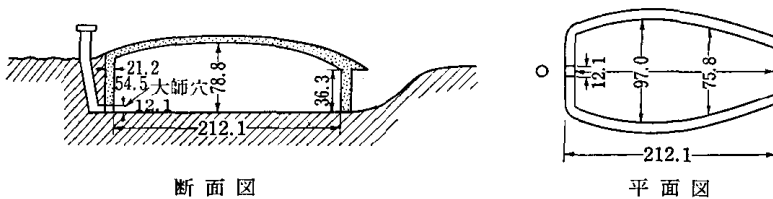


図 1.8 黒炭がまの一例 (佐倉がま) (単位 cm)

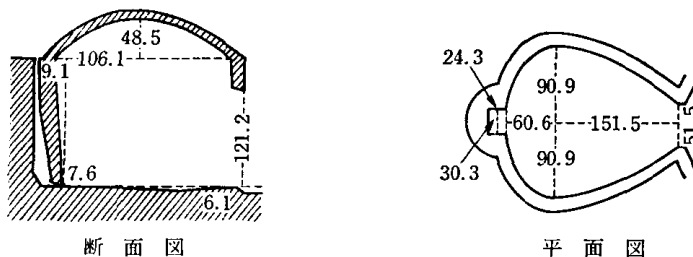


図 1.9 白炭がまの一例 (備長がま) (単位 cm)

大師穴が小さい、かまが図 1.8 の比し小さく高く、消火に便利になっている。

た SIFIC 炉⁷⁾ (図 1.12) もある。

炭焼きがまによる製炭においては、そこで生じる現象として、先ず予め仕込んである燃料用の枯木等に着火 (口焚き) し燃料を補給しつつ材の乾燥を数~十数時間かけて行なう。木材中の水分が失くなると材の熱分解が始まり、生成ガスの一部がかま口より入る空気中で酸化するときの発熱により燃料は不要となって炉の一部が 350~400°C 位に上昇する。この温度で乾溜炭化が生じて逐次乾溜帯が炉内を移動して炭化が完了する。この乾溜の程度はかま口より導入す

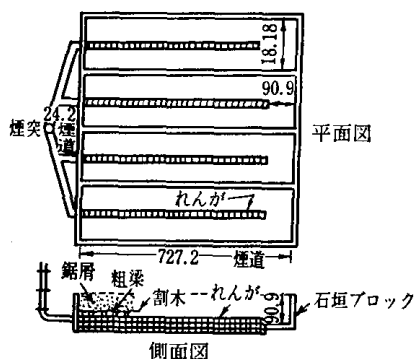


図 1.10 おが屑炭化用平炉の例
(単位 cm)

図はおが屑 40 石 (粉炭 20 石) 用。炭化時間約 3 昼夜

る空気量の増減により制御されるが、この調節用の板の引き方（最初かま口を絞って徐々に開く）に炭焼きの know-how がある。こうして乾溜の完了したところで一旦かまの温度を 700°C 程度に上げ、乾溜を完全にすると同時に炭化を一定に進め（精錬，ねらし），かま口，煙道口をふさいで密閉消火する。この後自然徐冷を長時間（30 俵用のかまなら 30 時間）かけて行ない，冷却した炭を出炭口よりかき出すと黒炭が得られる。

白炭がまの場合は乾燥温度 300°C ，精錬時に 1000°C 位迄温度を上げ，炉内が白熱する迄ねらした後，炉外に白熱炭を少しずつ取り出して消粉（けしこ，

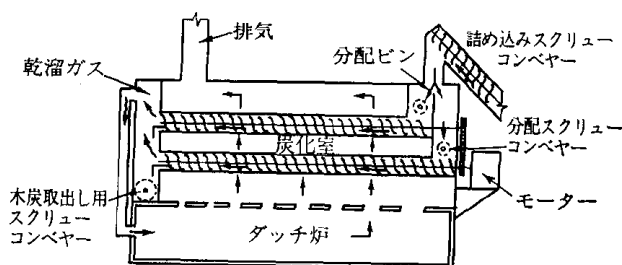


図 1.11 スクリュー炉の例 (Thompson 法)

外熱式で，乾溜ガスを燃焼して熱源とする。

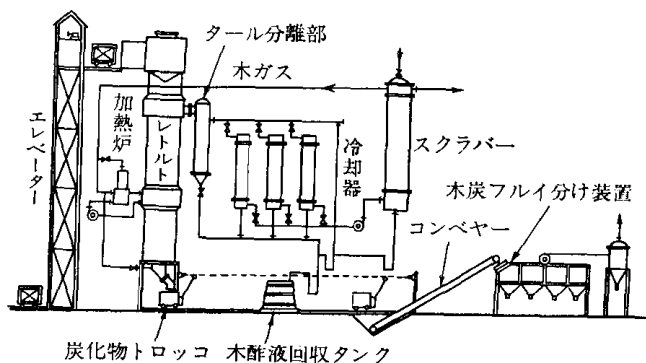


図 1.12 SIFIC 式木材乾溜プロセス (Lambiotte 法)

灰に湿り気を与えたもの)をまぶして急冷消火する。

この回分操作は乾燥の完結、乾溜時の板の引き方、ねらしのかけ方などは全て煙道より出る煙の色の変化を判断基準としてなされ、そのやり方により炭の良し悪し、姿の良さが決まっている。

このような過程で生じている現象は、木材中の三主成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンの熱分解、分解生成物の重合、炭化、一部分解生成物の燃焼と炉内の木材層の伝熱であり、特に固体の物性の著しい変化を伴うという点で特徴的である。このような現象の生じる層がかま内を局所的に移動しつつ、数十時間をかけ場合によっては数十日をかけて完結する訳であり、炭の収率、熱量の収率が最終的に重要になるが、このように複雑な過程を単純な構造のかまで成就することは要求される製品の性状規格が、JAS (日本農林規格)⁹⁾に定められる外観上の性質即ち皮つき、光沢、音色、折ったときの断面のわれ方などによっているという我国の炭のユニークな面と不思議な対照をなしている。

黒炭、白炭は最終到達精錬温度の差によって炭化度が異なっており、焼き締った白炭は当然着火し難い訳であるが、消粉に含まれるアルカリ金属が炭材に浸透し、これが着火に際して触媒効果を生み着火を容易にしていると言われている。

1.2.3 活性炭再生炉¹⁰⁾

水処理に使用した活性炭の再生炉は吸着した有機物を活性炭から基質の炭素をいためることなく除去する操作であり、吸着した有機物は木材の乾燥と一部類似の過程を経るが、昇温過程で有機物の種類により異なった挙動を示し¹¹⁾、その後炭化残留した部分を酸化性ガスによりガス化して除く操作である。この過程では最終的に再生された活性炭の吸着特性といういわば質を問題にするためその制御は面白い問題を含み、現在多くの研究が進行している。

再生炉は図 1.13~1.16 に示すような例が見られる。

ここで生じる現象は水分を含んだスペント炭が 105~110°C で熱風との直接

又は間接の接触により乾燥され、さらに 700°C 位迄昇温し、この間吸着有機物は一部脱着、一部熱分解低分子化脱離、一部は重縮合して炭化物を残す。その後 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 位の範囲で水蒸気との間の反応により活性炭基質を痛めず、残留炭化成分を選択的にガス化する。この過程も伝熱と水蒸気との接触が問題となる。

粒状炭 (8~40 メッシュ位) の場合に全滞留時間として装置形状によって30分~6時間位がとられる。

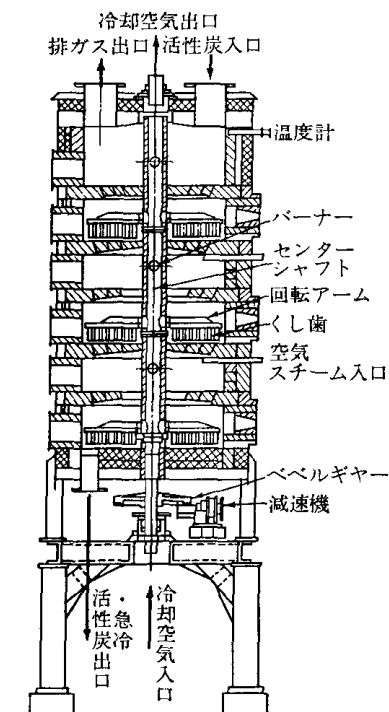


図 1.13 活性炭再生用 Herreshof 炉 (6 段)

炉床面積 1m^2 当り処理量 $400\sim 500\text{kg}/\text{日}$
 滞留時間: 30 分~1 時間、燃料: 灯油約
 $0.5\text{l}/\text{kg}$ 炭、水蒸気: 約 $1\text{kg}/\text{kg}$ 炭。

以上の例においても、固体反応においては温度の制御が必要となる場合としても単に一定温度範囲において一定時間の加熱を要求される場合や、製品の質に対して温度の微妙な調節が大きく影響したり、また雰囲気中のガス濃度に対して厳しい条件が付される場合など色々であり、通常の化学工学的な解析を適用するには反応の機構が複雑すぎる場合など可成りケースバイケースであるのが現状である。この外にもたとえば固体が相変化により熔融して反応していく製鉄高炉などの場合^{12,13)}、焼結を伴う操作¹⁴⁾或いは固体の相間平衡において極めて特定の温度・濃度範囲においての操作を余

儀なくされる場合、さらには固液反応としても木材のパルプ化蒸解反応¹⁵⁾など、固体の関わる反応が重要な役割を果たすプロセスは数多く、しかもそれぞれが特殊な問題を含んでいる。それに対して現状の熱移動、物質移動の取扱いは可成り単純化したモデルに基づいており、固体反応系に適用するにはなお一層の展開が要求されることが多い。このようなことを理解した上で、その単純化した取扱いについてここにその進展を概観することにしよう。