

# 北海道工業開発試験所技術資料

流動層技術

第 7 号

昭和 53 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

# 目 次

はじめに

## 第1章 技術的基礎研究

- 1・1 流動層のスケール効果について……………安達 富雄…………… 2
- 1・2 流動層の気泡の挙動におよぼす分散板の影響……………安達 富雄…………… 4
- 1・3 媒体流動層における大粒径粒子の流動化……………弓山 翠…………… 6
- 1・4 横型連続式媒体流動層における横方向の伝熱……………平間 利昌…………… 8
- 1・5 多孔性物質の有効熱伝導度と有効拡散係数……………佐藤 享司……………10

## 第2章 石炭の利用技術

- 2・1 北開試式無煙固体燃料の製造……………山口 弘…………… 12
- 2・2 攪拌流動層による石炭の乾留……………新川 一彦……………14
- 2・3 石炭の流動乾留における脈動の効果……………細田 英雄……………15
- 2・4 横型連続式媒体流動炉について(製鉄用成型コークスの製造試験)……………平間 利昌……………17
- 2・5 低品位炭の流動燃焼……………荒木 富安……………19
- 2・6 微粉炭の流動燃焼……………本間 専治……………20
- 2・7 石炭の二段流動燃焼……………富田 稔……………21
- 2・8 石炭チャーの加圧ガス化の基礎研究……………河端 淳一……………22

## 第3章 活性炭の製造技術

- 3・1 300mmφ連続流動層による活性炭の製造……………細田 英雄……………25
- 3・2 パイロットプラントによる活性炭の製造……………本間 専治……………27
- 3・3 並流多段流動層による活性炭の製造……………田崎米四郎……………29
- 3・4 多段流動層による活性炭の製造……………田崎米四郎……………31

## 第4章 廃棄物処理技術

- 4・1 流動層による塩化ビニール樹脂の脱塩化水素……………田村 勇…………… 33
- 4・2 流動層によるポリエチレンの液化・ガス化……………西崎 寛樹……………34
- 4・3 ポリエチレン, ポリプロピレンの部分燃焼によるガス化……………斉藤喜代志……………36
- 4・4 ポリエチレンの流動燃焼……………斉藤喜代志……………37
- 4・5 廃タイヤの流動乾留……………新川 一彦……………38
- 4・6 流動層による含砂廃油の処理……………出口 明……………39
- 4・7 含浸乾留法による液状廃棄物の処理……………本間 専治……………41
- 4・8 都市ゴミの流動熱分解……………西崎 寛樹……………43

## 第5章 その他の応用技術

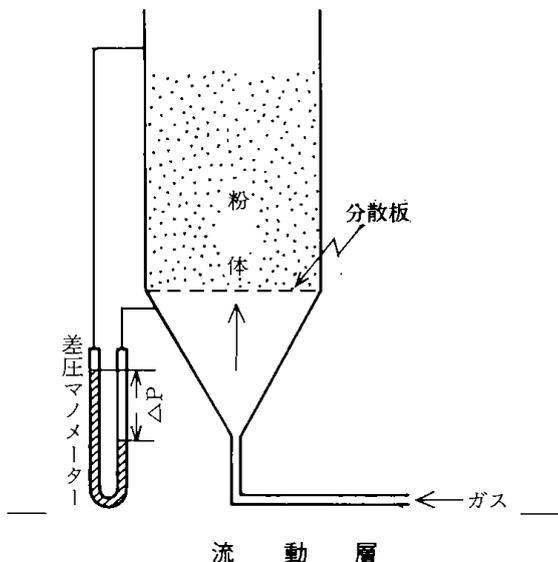
- 5・1 小豆餡の流動乾燥……………富田 稔……………45
- 5・2 流動燃焼による悪臭除去……………三浦 正勝……………46
- 5・3 二段流動層によるガスの吸着……………本間 専治……………48
- 5・4 砂媒体流動層によるガラスバルーンの製造……………本間 専治……………50
- 5・5 鉄礫石の高圧流動還元……………西川 泰則……………51

## はじめに

当試験所(特に第3部)では昭和40年から石炭の流動乾留・熱間成形法による無煙燃料の製造試験以来今日まで流動層の研究を一つの大きな研究テーマとして取り上げてきた。石炭についてはその後、活性炭製造装置として多段炉の開発、製鉄用成形コークスの製造に横型媒体流動炉の開発試験など行ってきた。現在は石炭の流動燃焼、加圧流動層によるガス化試験を鋭意行っている。

また環境保全技術として悪臭、プラスチック廃棄物、都市ゴミ、廃油などの流動熱分解の研究、その他資源利用技術としてガラスパルーンの製造、鉄鉱石の高圧流動還元の研究など巾広く流動層の研究に取り組んでいる。

流動層とは図に示すように適当なガス分散板上



に粉粒体を入れ、下部からガスを送入する。ガス量(ガス速度)がある値を超えると粉粒体はお湯が沸騰するように層内で混合運動をはじめめる。このような状態を流動化と云う。粉粒体を流動化の状態では熱処理を行ったり、気体と固体の反応を行わ

せたりする。つまり気固系反応装置の一種である。

流動層の特色は長所としては(1)層内の温度分布を均一にやすく、温度制御も容易である。例えば石炭の空気の部分燃焼による流動乾留では400~450℃の最も脱揮発の激しい温度範囲でも±2℃の温度制御が可能である。(2)粉粒体があたかも液体状になっているため供給排出等が容易で装置の自動化がしやすい。(3)駆動部がないため高温装置としてはキルンやチエンストーカーなどに比較して装置費が安い。短所としては装置を出るガス、固体とも層内温度とほぼ同一温度のため熱効率が良くない。したがって多段化など熱回収に特段の配慮が必要である。その他、滞留時間分布も大きく、反応率の面で問題も多い。反応するガスが同時に粉粒体を運動させる力学的な働きも兼ねているので、その兼合いが問題で装置設計のポイントとなる。長所と短所は必ず持っているので、問題に応じた適切な装置システムを考える必要がある。現在石炭のガス化、燃焼、また都市ゴミ、高分子廃棄物の処理、流動層の試験装置及び各種プラントが開発されつつあり、ますます流動層技術が発展すると考える。

この技術資料は、これまで第3部を中心に行ってきた流動層技術と現在研究中の主な流動層技術を簡明に紹介したものである。

第1章は主に基礎的な研究、第2章は石炭の利用、第3章は活性炭の製造、第4章は各種廃棄物の処理、第5章はその他流動層を応用した技術としてまとめた。

不備な点も多々あると思うが詳しい内容については既刊の当所の試験所報告及び参考文献を参照されたい。

第3部長 山口 弘

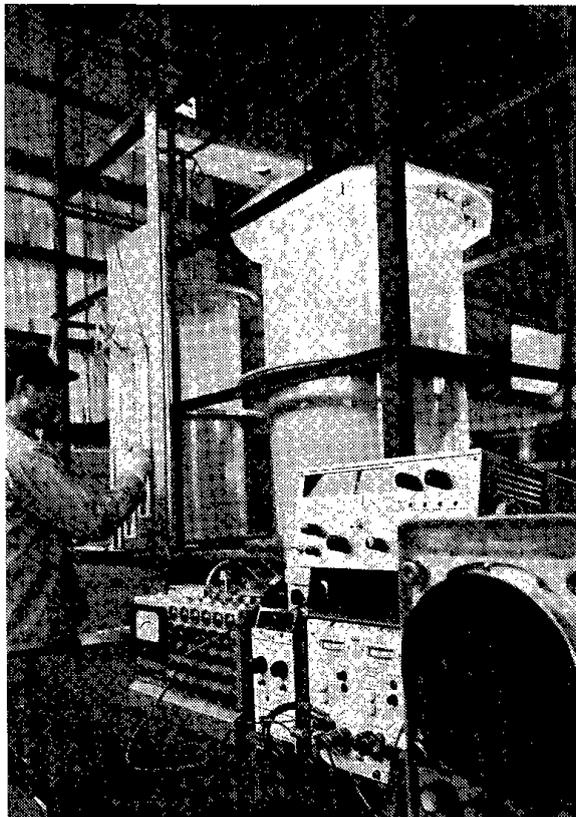
# 第1章 技術的基礎研究

## 1・1 流動層のスケール効果について

安達 富雄

流動層を応用した新しいプロセスを開発する場合、小型の流動層による実験データをもとにしてスケールアップを行う必要がある。しかしながら、近年流動層に関する多数の研究が行われているにもかかわらず、その複雑な挙動から、一般的な流動層の設計およびスケールアップに関する定量的な知見がいまだに不足していて、「小型流動層の実測値は大型装置には応用できない」といわれている。

本研究では、層の直径が10, 20, 40および60cmの透明アクリル製円筒形の流動層を使用して、豊浦標準砂(平均粒径0.20mm)を空気で流動化して流動層の特性に対するスケール効果について検討した。その結果、次のような知見が得られた。



流動層基礎実験装置

### 層膨脹

流動層内に粒子を入れ、下方から分散板を通してガスを送入し、ガス量を次第に増加させると、あるところから粒子の流動化が起こり、それ以上にガス量を増すと、層内に気泡が発生して流動層高が増加する。大きな層径の流動層では、ガス量を増加させてゆくと、流動層高はある値に近づくように増加する。小さな層径では、ガス量にほぼ比例して増加し、ついには気泡が層径いっぱい広がって、流動層を上下に分断するスラッキングといわれている状態になる。

### 気泡径

流動層内に送入されるガス量のうち、流動化開始時以上のガスは気泡となって層内を上昇する。分散板の直上では多数の小気泡が発生し、それがつぎつぎと合体しながら大きな気泡になって上昇する(図1)。

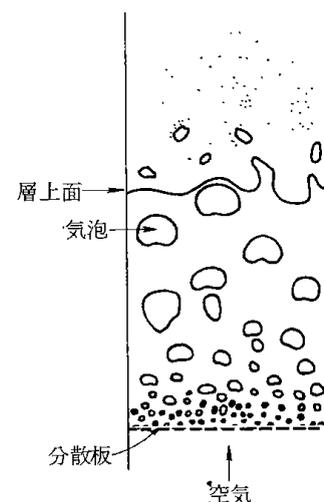


図1 流動層における気泡

高さ20cmまでは気泡の合体が激しく起き、その挙動は分散板の種類の影響を受ける。高さ20cm以上では、気泡の合体はそれほど多くはなく、分

散板の種類よりも層径の影響をより強く受ける。高さ20cm以上の気泡径は、大きな層径ではほぼ一定であるが、小さな層径では高さにほぼ比例して大きくなり、ついにはスラッキング状態になってしまう(図2)。

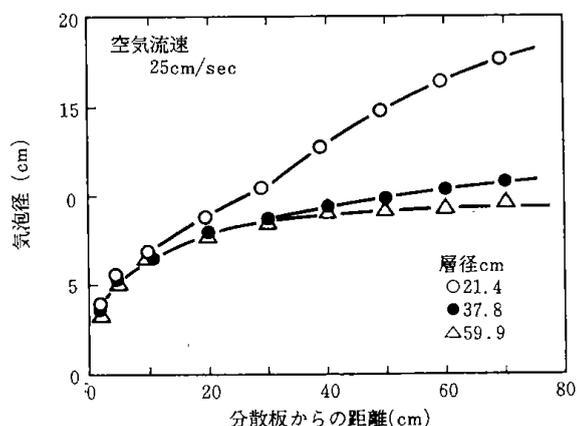


図2 気泡径の層径による変化

#### 気泡の上昇速度

大きな層径の場合、分散板直上では気泡の合体とともに気泡の上昇速度も急激に増加し、高さ10cmから20cm以上ではほぼ一定の上昇速度を示す。しかしながら、小さな層径の場合には、層上部における気泡の上昇速度はやや減少する。これは、大きくなった気泡の上昇が層壁によってじゃまされるためと考えられる。

#### 粒子のフローパターン

流動層内の粒子の運動は気泡によってひきおこされる。その大きなものとして、気泡に伴なわれてウェイク(後流)といわれている粒子群が層内を上昇する動きとそれ以外の粒子群が下降する動きがある。

この粒子のフローパターンを調べてみると、分散板の直上では分散板の種類により異なっているが、高さが20から30cmの領域では断面にほぼ均一に上昇と下降が起きており、層の上部では中心部に上昇が強く、壁近傍に下降が強く起きている(図3)。

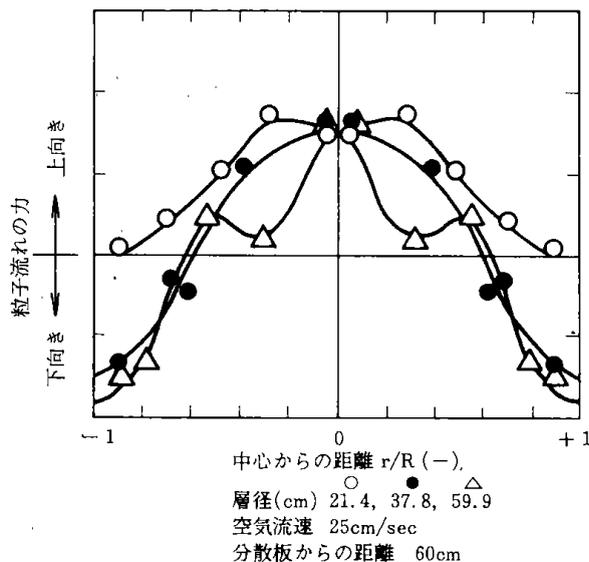


図3 粒子流れの力の分布

しかしながら、小さい層径の流動層ではこの傾向があまり強くない。大きな層径の流動層ほどこの傾向が強く、上昇流の部分により強いところと弱いところがあらわれるようになる。

流動層におけるスケール効果は装置内の構造、流動化ガスと粒子の性質、層高およびガス量によっても異なっているが、このようにスケール効果があるので、小さな流動層で行った試験結果をもとに行なってスケールアップする場合および規模の異なった流動層の試験結果を比較する場合には、それぞれの層内における気泡の挙動を十分に考慮しなければならない。

この研究は「気固反応装置に関する研究」の一環として昭和42年～45年に行われたものである。

#### 参考文献

- 1) 富田, 西崎, 安達: 化学工学協会北海道大会, 研究発表要旨集, B12 (1968年8月, 札幌市)
- 2) 富田, 安達: 化学工学協会第36年会, 研究発表要旨集, C213 (1971年4月, 東京)
- 3) Tomita, M, T. Adach: J, Chem. Eng., Japan, 6, 191 (1973)

(4)

## 1・2 流動層の気泡の挙動におよぼす分散板の影響

安達 富雄

流動層内では、分散板を通して送入されたガスの一部は気泡となり、それが成長しながら上昇する。この気泡の動きが流動層におけるガスと粒子の複雑な挙動の原因となっているので、層内の気泡の挙動を知ることは、流動層装置の特性を知るために重要なことである。

そこで、内径21.4と37.8cmの透明アクリル製の流動層に多孔板型の分散板を使用して、分散板の孔数が気泡の挙動におよぼす影響を調べた。流動化ガスとして空気、流動化粒子として豊浦標準砂(平均粒径0.202mm)を使用した。

### 気泡の分布

内径21.4cmの流動層に分散板として、孔数192個、孔径1mmと2mmの多孔板を使用した場合の気泡頻度分布を図1に示した。分散板から0~20cm

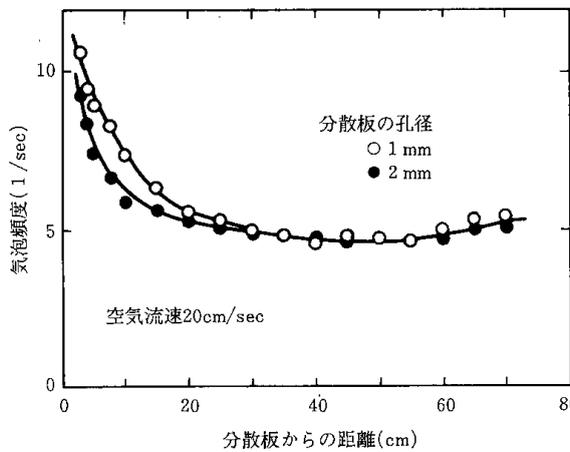


図1 気泡頻度の層内分布(層径21.4cm)

の間では、孔径が小さいと気泡頻度がやや多い。分散板から20cm以上の領域では、孔径によらずほぼ同じ値を示している。

内径37.8cmの流動層に分散板として、孔径12mm、孔数7個(分散板I)と孔径1mm、孔数565個(分散板II)の多孔板を使用した場合の層膨脹、気泡頻度、気泡のホールドアップを図2, 3, 4にそれぞれ示した。

図2によれば、孔径が小さく孔数の多い分散板IIの層膨脹が大きく、気泡の分散性がよい。気泡頻度(図3)は、分散板から0~20cmの間では分散

板Iの方が多く、分散板から20cm以上の領域では分散板によらず、ほぼ同じ値を示している。また、気泡のホールドアップ(図4)についても、分散板から0~30cmの間では分散板によって異なるが、それ以上の領域ではほぼ同じ値である。

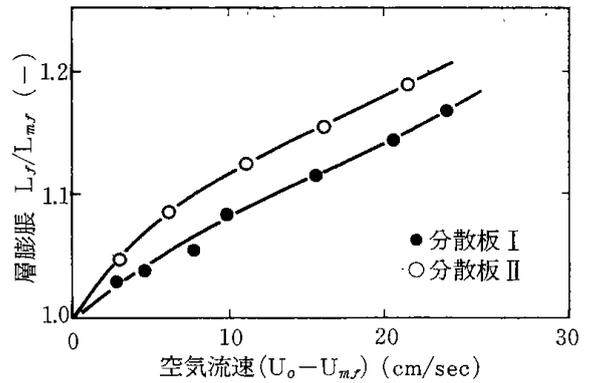


図2 層膨脹(層径37.8cm、静止層高65cm)

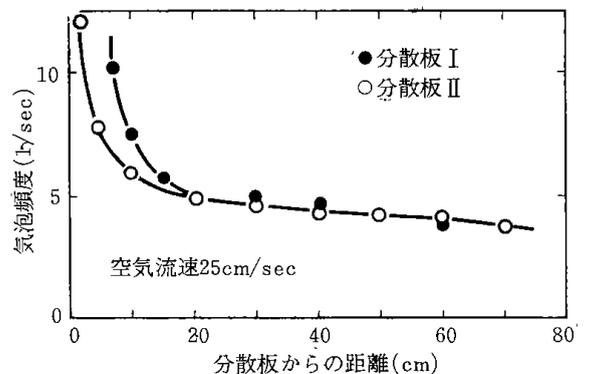


図3 気泡頻度の層内分布(層径37.8cm)

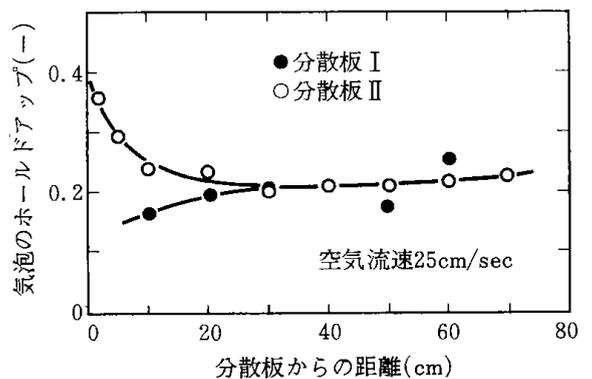


図4 気泡のホールドアップの層内分布(層径37.8cm)

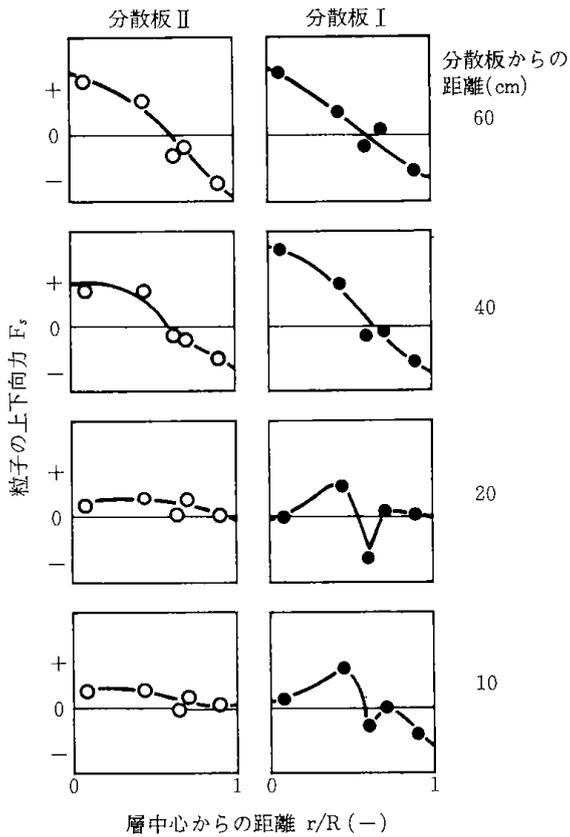


図5 粒子の上下向力の層内分布(層径37.8cm)

### 粒子の上下向力

さらに、層内における粒子の上下向力 $F_s$ の分布を図5に示した。 $F_s$ の+は上向力を示し、-は下向力を示している。 $F_s$ の分布は、分散板から10と20cmでは分散板によって異なるが、40と60cmではほぼ同じ分布を示している。

以上のことから、流動層内の気泡の挙動は、分散板から0~30cmの間では分散板の影響を強く受けるが、それ以上の領域ではあまり影響されることがわかった。

### 参考文献

- 1) 富田, 西崎, 安達: 日本化学会北海道支部室蘭地方大会, 講演要旨集, C19(1969年8月, 室蘭市)
- 2) 富田, 安達: 日本化学会北海道支部夏季研究発表会, 講演要旨集, D15(1971年8月, 苫小牧市)

### 1・3 媒体流動層における大粒径粒子の流動化

弓山 翠

気-固系流動層内で流動させている粒子の直径は、ほとんどの場合、数 $\mu$ から2~3 mm程度の範囲であり、数mm以上の固型物になると層内で均一に流動させることは困難である。そこで、このような大粒径の固型物を均一に流動させる装置として媒体流動層に着目し、その特性について検討した。媒体流動層は流動化の容易な流動化粒子を流動媒体として流動層を形成し、層内に働く浮力と流動化ガス(媒体)による抗力とによって大粒径の固型物を流動化させるものである。ここでは媒体流動層の流動化特性の概略について述べる。

#### 流動層における単一球の浮遊流動化

流動層内の固型物に働く力を測定するため、図1

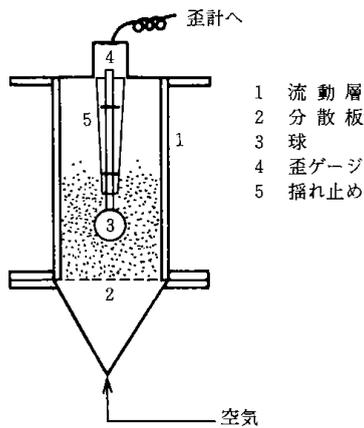


図1 Fの測定に用いた実験装置

に示すような装置を作り、媒体粒子の種類、粒径を変えて行った。球体の直径 $D_p$ と、球体に働く力 $F$ との関係を図2に示す。ガス流速 $U_0$ が最小流動化速度 $U_{mf}$ で $F$ がほぼ $D_p^3$ に比例しているのは、濃厚流動層において、見掛けの浮力による上向きの力が働いていることを示す。また $U_0$ が $3U_{mf}$ 、 $5.7U_{mf}$ と流速が増加するにつれ、粒子およびガス流による抗力の影響が現われ、勾配は2に近づく。

これらの結果から、密度の異なる球体を作り実際の流動層に挿入して、浮遊流動化の条件を測定したのが図3である。この図は $U_0$ と球体の浮遊限界密度 $\rho_{pc}$ の関係を示し、球体を分散板直上(●印)

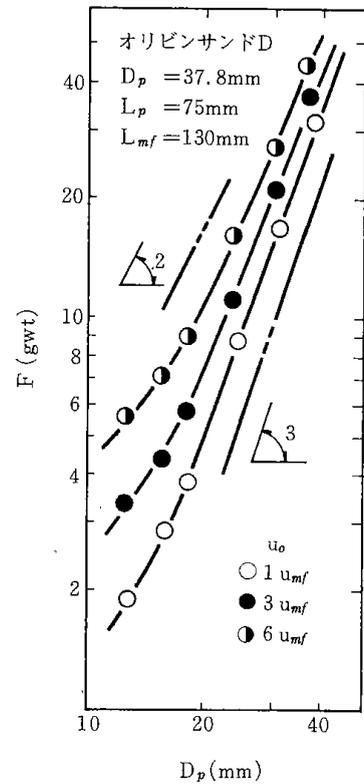


図2 Fにおよぼす $D_p$ と $U_0$ の影響

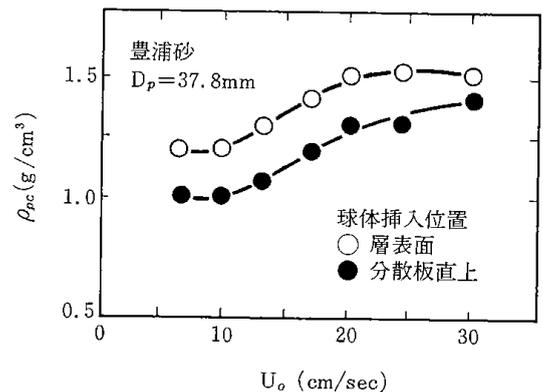


図3 単一球体の浮遊限界密度

と層上部(○印)に挿入して行った結果である。図から、球体に働く抗力は分散板直上では小さく、層上部で抗力が大きくなっており、●以下の球体密度で安定な浮遊、流動化が可能なのがわかる。

#### 媒体流動層の流動化(多数個の球体の流動化)

固型物の装入量に対する層内の挙動は図4に示すように3つの状態になる。図に示すようにTS-

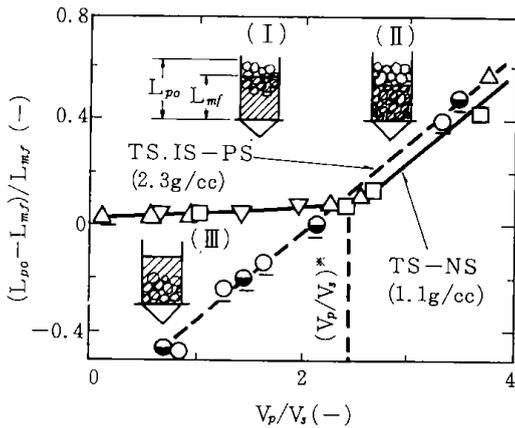


図4 固型物の層内における挙動

NS系(流動媒体が豊浦砂で固型物がナイロン球)では、縦軸の値が変曲する点( $V_p/V_s$ )\*を境界にして状態(I)と(II)になる。またTS,IS-PS系(砂鉄とピンポン球)のように変曲点のない場合には、縦軸が負の場合(III)の状態になる。(I)が媒体流動層、(II)(III)が充填流動層である。媒体流動層になる条件は $(V_p/V_s)^*(\rho_p/\rho_s) < 1$ である。ここで $V_p$ ,  $V_s$ は固型物、流動媒体の体積、 $\rho_p$ ,  $\rho_s$ はこれらの真密度である。

媒体流動層の最小流動化速度 $U_{mf}'$ の測定結果を図5に示す。(A)はTS, IS-PS系, (B)(C)(D)(E)はGB(ガラスビーズ)-NS系を示し、流動媒体の直径 $\bar{d}_s$ を0.32(GB1), 0.20(GB2), 0.15(GB3) mm, 固型物直径 $D_p$ を25.4(NS1), 19.1(NS2), 12.7(NS3), 9.6(NS4) mmとそれぞれ変えた場合の結果である。図に示すように、 $U_{mf}'$ は $V_p/V_s$ の増加につれ減少し、 $V_p/V_s^*$ をこえるとほぼ一定値となり、充填流動層の最小流動化速度( $U_{mf,p} = \epsilon_p U_{mf}$ )にほぼ一致する。ここで $\epsilon_p$ は充填流動層の空間率である。媒体流動層の領域における $U_{mf}$ は次式で表わされる。

$$U_{mf}'/U_{mf} = m^{(V_p/V_s)} \quad (1)$$

ただし、 $0 < V_p/V_s \leq V_p/V_s^*$ であり、 $m$ は次式で表わされる。

$$\log m = \log(1 - \epsilon_p) / V_p/V_s^* \quad (2)$$

図5の(B)~(E)から、NS1以上の $D_p$ では(1)式

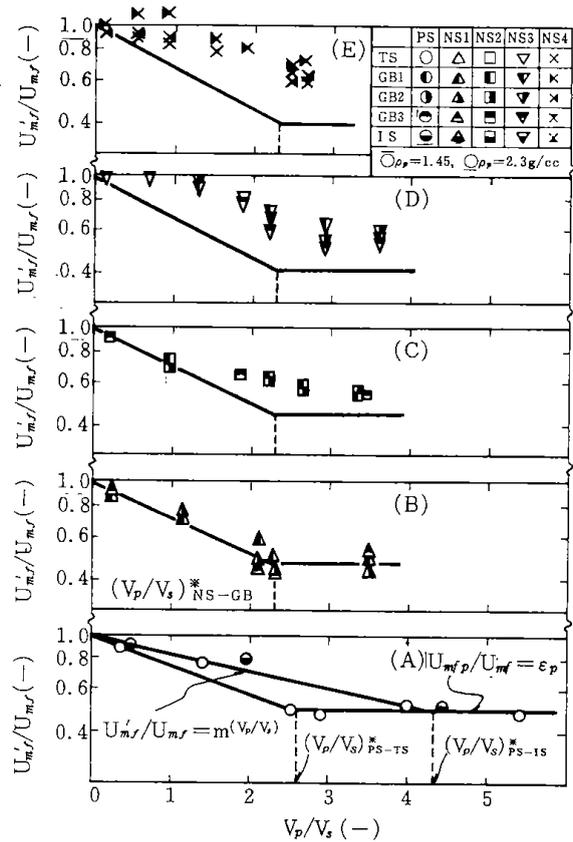


図5 媒体流動層の最小流動化速度

(実線)に一致するが、NS2, 3, 4ではこの値より大きな値を示している。この傾向は $\bar{d}_s$ が大きくなるほど顕著である。これは、図2に示したように、 $D_p$ が小さくなるほど流動媒体による抗力の影響が大きくなり、固型物が流動媒体とともに流動(E)するためである。

媒体流動層の層内圧損失 $\Delta P'$ は次式で表わされる。

$$\Delta P' = (V_p \rho_p + V_s \rho_s) (g/g_c) / A_T \quad (3)$$

ここで、 $A_T$ は流動層の断面積である。(3)式が実測値と一致することから固型物が完全に浮遊、流動していることがわかる。

参考文献

- 1) 弓山, 平間, 山口: 粉体工学研究会誌, 3, No5, 14(1977)
- 2) 平間, 弓山, 山口, 藤岡: 北海道工業開発試験所報告第13号(1977)
- 3) 山口, 弓山: 化学工学協会37年会要旨集, E301(1972)
- 4) 山口, 平間: 化学工学協会35年会要旨集, D201(1970)

## 1・4 横型連続式媒体流動層における横方向の伝熱

平間利昌

流動層内に充填物を充填することによって気泡の成長がさまたげられ、流動化粒子の混合も抑制されることは良く知られている。媒体流動層は充填流動層とは異なり、充填物自体も層内で運動しているため、流動化粒子の挙動や伝熱などについては通常の流動層と充填流動層の中間的な特性を持つものと考えられる。そこで媒体流動層内での伝熱や粒子混合を明らかにするために通常の流動層および充填流動層における横方向の熱拡散率を測定し、その両者と媒体流動層における横方向の熱拡散率との関係について検討した。

### 流動層における横方向の粒子混合拡散係数 (熱拡散率)

流動化粒子を連続的に供給し、予熱された流動化ガスによって、加熱されている横型連続流動層の定常状態における横方向の層内温度分布を測定し、その結果から次元拡散モデルに基づいて、横方向の熱拡散率を算出した。

さらに非常法によりトレーサー粒子の混合実験を行い、その結果から横方向の粒子混合拡散係数を算出した。

これらの結果から、横方向の熱拡散率 $\alpha_{rf}$ と粒子混合拡散係数 $D_{rf}$ は等しく、図1のような関係で表

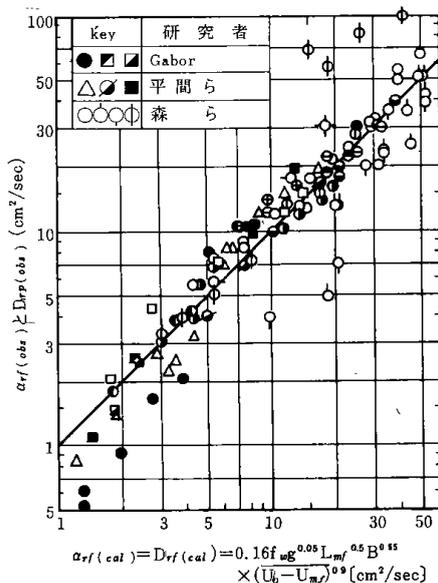


図1  $\alpha_{rf}, D_{rf}$  の一般的相関関係

わされることがわかった。この関係は次式で表わされる。

$$\alpha_{rf} = D_{rf} = 0.16 f_w g^{0.05} D_{mf}^{0.5} B^{0.55} (U_0 - U_{mf})^{0.9} \quad (1)$$

ここで、 $f_w$ はウェイク割合、 $g$ は重力の加速度、 $D_{mf}$ は静止高層、 $B$ は層の中、 $U_0$ はガス速度、 $U_{mf}$ は最小流動化速度である。

### 横型連続式充填流動層における横方向の熱拡散率

直径 $D_p$ が1.68cm以上の充填物を充填した横型連続式充填流動層を用い、流動層の場合と同様の方法で横方向の熱拡散率 $\alpha_{rp}$ を測定した。

その結果、 $\alpha_{rp}$ は $D_p$ に比例し、図2のような相関

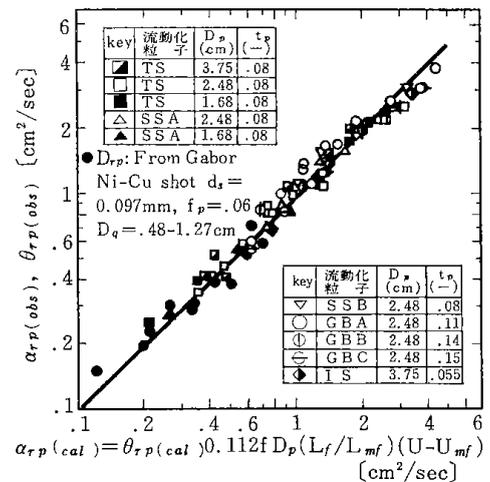


図2  $\alpha_{rp}(D_{rp})$  の一般的相関関係

関係があることがわかった。この結果は次式で示される。

$$\alpha_{rp} = D_{rp} = 0.112 f_p D_p (L_f / L_{mf}) (U - U_{mf}) \quad (2)$$

ここで $L_f$ は流動層高、 $U$ は充填物の空間率によって補正されたガス流速、 $f_p$ は気泡によって同伴される粒子群の気泡体積に対する割合であり、流動層におけるウェイク割合 $f_w$ との間に次の関係が成立することがわかった。

$$f_p = f_w / 3 (1 - f_w) \quad (3)$$

横型媒体流動層における横方向の熱拡散率

砂鉄を流動化させた層内で比重を1.05に調節したピンポン球(IV), ピロー型の成型炭(VI)および $D_p$ が2.54cmのナイロン球(V)を層表面でのみ浮遊させたときの横方向の熱拡散率 $\alpha_{rm}$ の測定結果を図3に示す。図中の実線は流動層の熱拡散率であり、

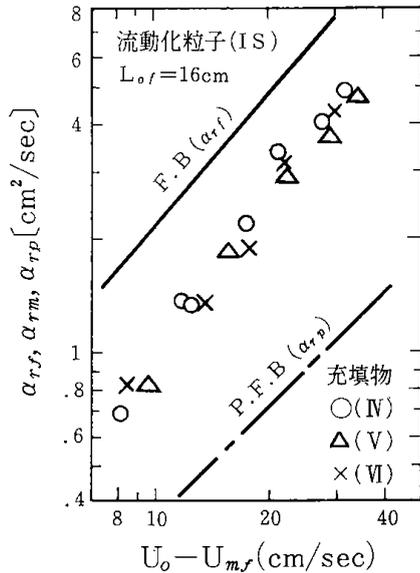


図3  $\alpha_{rm}$ におよぼす充填物の大きさおよび形状の影響

一点鎖線はピンポン球を充填物とした充填流動層の熱拡散率である。図のように充填物が層表面のみを浮遊しただけでも $\alpha_{rm}$ は $\alpha_{rf}$ の約1/2になっており、充填の大きさや形状によってはあまり変化していない。

浮遊させたピンポン球の数を変化させたときの $\alpha_{rm}$ の測定結果を図4に示す。充填物の個数 $n$ の増加とともに $\alpha_{rm}$ は小さくなって次第に $\alpha_{rp}$ に近づく傾向がわかる。

このように $\alpha_{rm}$ は浮遊充填物の量によって変化し、図5のような関係で示されることがわかった。この結果は次式で表わされる。

$$\frac{(\alpha_{rm} - \alpha_{rp})}{(\alpha_{rf} - \alpha_{rp})} = -0.45 \log \left[ \frac{(1 - \epsilon_{pm})}{(1 - \epsilon_{pp})} \right] \quad (4)$$

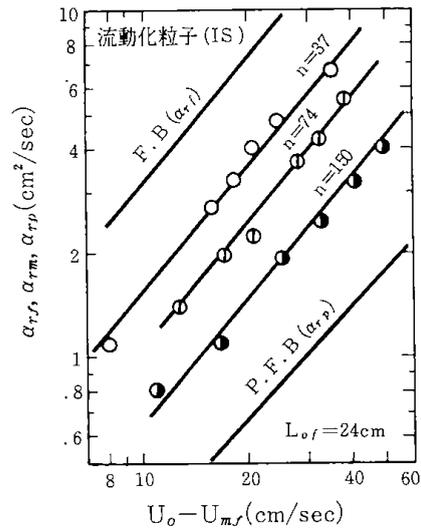


図4  $\alpha_{rm}$ におよぼす充填物の充填量の影響

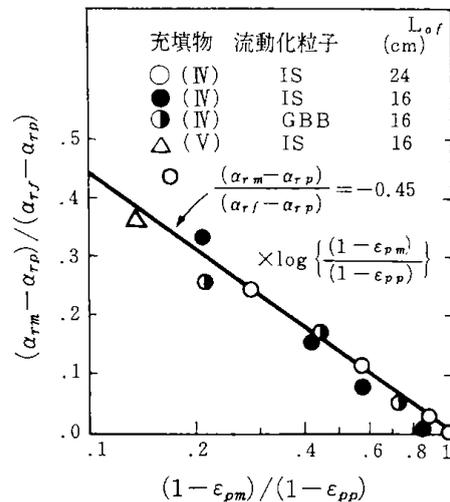


図5  $(\alpha_{rm} - \alpha_{rp}) / (\alpha_{rf} - \alpha_{rp})$ と $(1 - \epsilon_{pm}) / (1 - \epsilon_{pp})$ の関係

ここで $\epsilon_{pm}$ は充填物が層内で均一に分散していると仮定したときの平均空間率、 $\epsilon_{pp}$ は浮遊充填物を層全体に充填したときの空間率(充填流動層における空間率)である。

参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第13号, p31(1977)
- 2) 北海道工業開発試験所報告, 第13号, p24(1977)
- 3) 平間, 石田, 白井: 化学工学論文集, 1, 272(1975)
- 4) 平間, 弓山, 富田, 山口: 化学工学論文集, 3, 344(1977)

## 1・5 多孔性物質の有効熱伝導度と有効拡散係数

佐藤 享 司

流動層が固体と気体の接触を十分に、かつ均一に行い、しかも層内の温度分布を均一に維持できることから固体を扱う種々の工業に利用されていることは周知の事実である。流動層のこの特徴は固体-気体反応の基礎研究を行う際にも有用な実験装置として利用できる。特に熱移動が主要な因子となる乾燥や熱分解の反応工学的研究では理想的な実験装置と言える。それは流動層内の伝熱係数がきわめて大きく、気体境膜伝熱抵抗を無視し得るくらいに小さくすることができるからである。

ここでは流動層内に試料球を吊るし、試料球内の温度変化を測定することによって、多孔性物質の重要な物性値である有効熱伝導度と有効拡散係数を算出する方法の概略について紹介する。

### 有効熱伝導度の測定

図1に実験装置を示す。流動層はアルミナ粒子

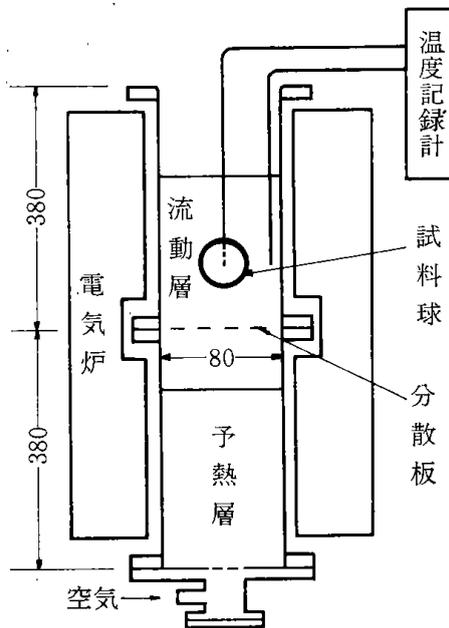


図1 実験装置

( $U_{mf}=2.5\text{cm/sec}$ , 35~60メッシュ)を乾燥・予熱した空気で流動化させる。球内にアルメル・クロメル熱電対を埋めこんで試料球を一定温度の流動層内( $U_o/U_{mf}=2.5$ )の中心に投入し、試料球の中心の温度変化をペンレコーダーで連続的に測

定する。

図2は活性なMgO微粉末と石英粉末を2:1の

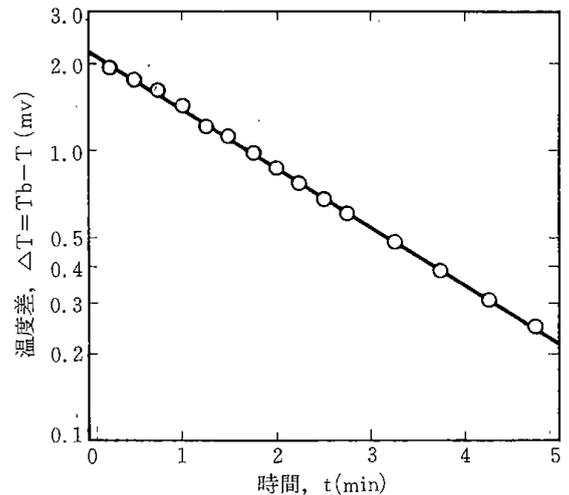


図2 56℃の水酸化マグネシウム球を106℃の流動層内に投入した時の温度変化

モル比で混合、水でよく練り合せ、直径36mmの球状型枠に入れて乾燥固結した試料球の実験結果である。ここで $T_b$ は流動層温度であり、 $T$ は試料球の中心温度である。この直線の勾配から $\Delta T$ が最初の温度の1/10になるまでの時間を求めると $t_{0.1}=0.082\text{hr}$ となる。

他方、球についてのハイスラー線図の相対境界抵抗、 $m=0$ の線上で $\Delta T$ が最初の温度の1/10になるまでの無次元時間は $X_{0.1}=0.239$ である。 $X_{0.1}$ は次の関係にある。

$$X_{0.1} = k_e t_{0.1} / \rho_p C_p R^2 \quad (1)$$

ここで $\rho_p$ は見掛け密度、 $C_p$ は比熱、 $R$ は試料球の半径、 $k_e$ は有効熱伝導度である。(1)式に試料球の下記の数値 $\rho_p=1,170\text{kg/m}^3$ 、 $C_p=0.278\text{kcal/kg}\cdot^\circ\text{C}$ 、 $R=0.0184\text{m}$ を代入すると $k_e=0.32\text{kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ になる。

試料球の流動層内における伝熱係数は次の実験式から得られる。

$$h = 74 (U_o/U_{mf})^{0.36} D_p^{-0.06} D_T^{0.27} \quad (\text{kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}) \quad (2)$$

ただし、 $D_p$ (cm)は試料球の直径、 $D_T$ (cm)は流動層の塔径である。この実験では $h=180\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ になる。

次に相対境界抵抗は $m=k_e/hR$ の関係にあるから、先の $k_e$ と $R$ と $h$ を代入すると $m=0.1$ になる。再びハイプラー線図の $m=0.1$ の線上で無次元温度 $Y_o=0.1$ との交点から $X_{o,1}=0.3$ の値を得る。この

値を(1)式に再び代入すると、求める有効熱伝導度 $k_e=0.40\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ の値が得られる。

#### 乾燥実験から有効拡散係数の算出

前節で用いたものと同種の試料球に充分水を含ませたのち、一定温度(80~100°C)の流動層内に吊るす。

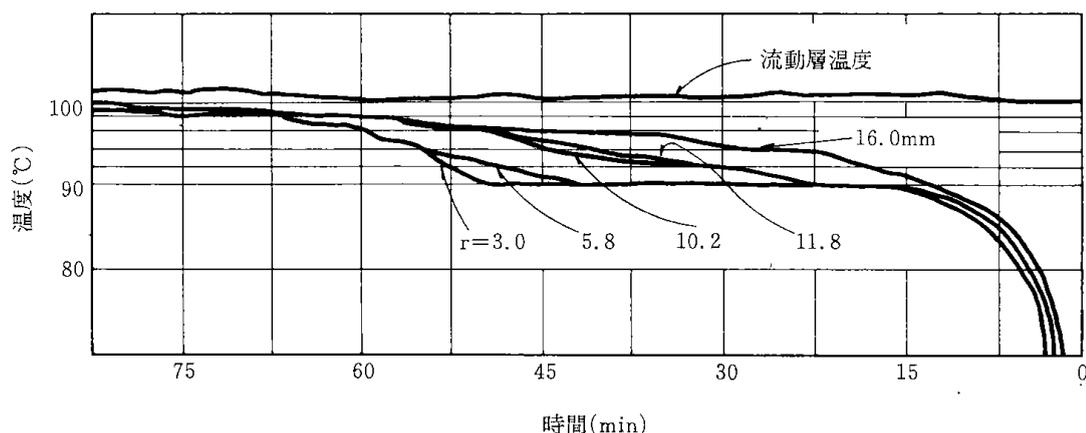


図3 水酸化マグネシウム球の乾燥実験における温度変化

図3はその時の試料球内の温度変化を記録した実験結果の一例である。一方拡散系の式から次の関係式が得られる。

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{Ac}}\right) = \left[\frac{k_e}{CD_{eA}}(-\Delta H_A)\right] (T_b - T_c) \quad (3)$$

ここで、 $T_c$ は試料球内の蒸発界面温度で、図3の急速な温度上昇ののちに一定値を維持している温度である。 $X_{Ac}$ は反応界面における水蒸気の実モル分率で温度 $T_c$ における飽和蒸気圧の実モル分率とみなす。 $(-\Delta H_A)$ は水の蒸発熱、 $C$ は気体の全モル濃度、 $k_e$ は試料球内の乾燥層の有効熱伝導度、 $D_{eA}$ は有効拡散係数である。

(3)式に下記の数値を代入する。

$$\begin{aligned} T_b &= 100^\circ\text{C}, \quad T_c = 90.0^\circ\text{C}, \quad X_{Ac} = 0.69, \\ -\Delta H_A &= 9.9\text{kcal}/\text{mol}, \quad k_e = 0.41\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}, \\ C &= 12.2 \times 10^{-3} / \left\{ \frac{(T_b + T_c)}{2} \right\} (\text{mol}/\text{cm}^3) \end{aligned}$$

すると図3の実験に用いた試料球の有効拡散係数

は $D_{eA}=0.030\text{cm}^2/\text{sec}$ となる。

以上、流動層を利用した物性値の測定方法について述べた。乾燥実験から有効拡散係数を求める方法については試料の空隙率と細孔分布測定と気体の透過実験から理論的に確めてはいるが、さらに実際の有効拡散係数測定装置による実測結果との比較・検討が必要である。

現在、このような実験方法を用いて無機物質の熱分解反応を、反応を伴う熱と物質の同時移動現象としての観点から検討を進め、固体内の圧力が大気圧よりも高くなる場合の非等温非等圧解析法の確立を目的として研究を行っている。

#### 参考文献

- 1) Sato, K. and T. Shirai: Kagaku Kōgaku, 37, 510(1973)
- 2) Sato, K., M. Ishida and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan, 9, 35(1976)
- 3) Sato, K. M., Ishida and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan, 9, 414(1976)

## 第2章 石炭の利用技術

### 2・1 北開試式無煙固体燃料の製造

山口 弘

当所は、設立以来北海道内の強い要望にこたえるべく、昭和36年より39年までは、中小塊炭を原料とする無煙燃料の製造試験を行ったが、石炭鉱業の状況の変化により微粉炭が価格も安く有利であるため、昭和40年から3カ年計画で流動乾留熱間成型法による無煙燃料の製造研究を行った。

#### 試験装置

試験装置のフローシートを図1に示す。粒度2mm以下の原料微粉炭は回転乾燥機で乾燥され、

フローコンベヤーで上部に設置した1tonホッパーに貯蔵され、流動炉下部のスクリーフィーダから400mmφ攪拌流動炉に給炭する。炉内で空気または燃焼廃ガスにより流動乾留され、乾留粉は溢流管を経て、700mmφダブルロール型成型機にて熱間成型される。

#### 試験結果

処理量は50~100kg/hrで試験を行ったが、乾留粉の揮発分は製品の収率、無煙性、燃焼性に大

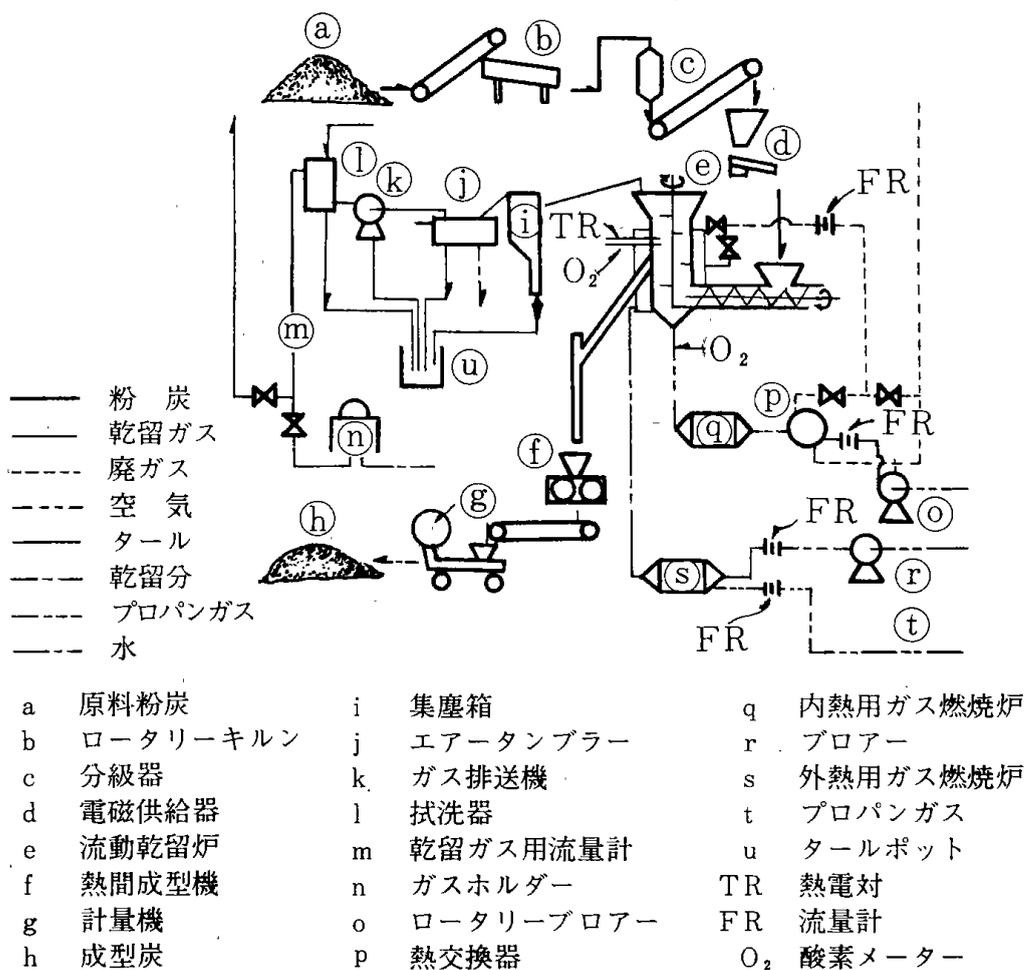


図1 流動乾留装置フローシート

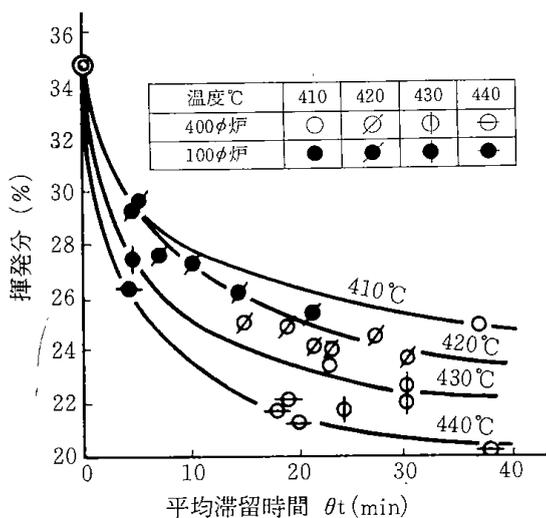


図2 乾留粉の揮発分と平均滞留時間

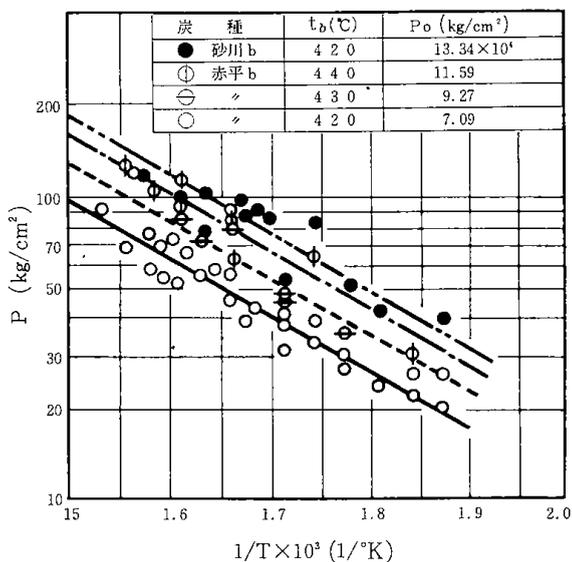


図3 乾留粉温度と成型品強度

きな影響を与える因子である。図2に揮発分と滞留時間及び乾留温度の関係を示す。この図から、乾留温度と滞留時間を一定に制御することにより、所望の揮発分を有する乾留粉を製造することができる。炉内温度は給炭量制御方式により±3℃にコントロールできた。

製品の性状

製品の性状は石炭の粘結性、乾留温度、滞留時間、炉内ガス零囲気などにより異なるが、乾留粉温度と成型品強度の一例を図3に示す。成型品強度Pと乾留温度Tとの間には

$$P = P_0 \exp(-E/R T)$$

の関係式が成立した。P<sub>0</sub>は炭種と乾留温度によってきまる。

製品は揮発分約25%でストーブの燃焼試験では初期に白煙(リンゲルマン濃度0, 煤塵量0)が発生するが以後は無煙である。強度は鉄道用練炭と同程度でトロンメル強度は約85である。製品の水中投入試験では一昼夜おいたものは水分約1~2%, 25日から50日で水分は14%~15%の平衡状態となる。

本研究は産炭地振興事業団が企業化を図ったが急速に石炭から石油への転換が行われたため断念した。しかし、この研究を基にして活性炭、成型コークスの研究へと進展した。

参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第3号(1971)
- 2) 燃料協会誌, 第48巻, 501号, P.54 (1969)

## 2・2 攪拌流動層による石炭の乾留

新川 一彦

微粉炭から固型無煙燃料を製造するためには、まず煙の原因となる一次タールを抜くことと、石炭自身のもつ熱可塑性を利用することの2点が満足されなければならない。石炭にもよるが赤平炭、空知炭等で420℃程度がその条件に該当する。従って、まず最初にその温度での熱処理と、得られた乾留粉をダブルロールで成型する二工程となる。

成型コークスの場合は、この成型品をさらに焼成するわけである。

次に、石炭から活性炭を造る場合は、始めに適切な温度(500~800℃)で脱揮発を行い、その乾留粉を賦活する。

これらの製造法は、いずれも始めに乾留工程が来ることで共通している。我々は、石炭の乾留を

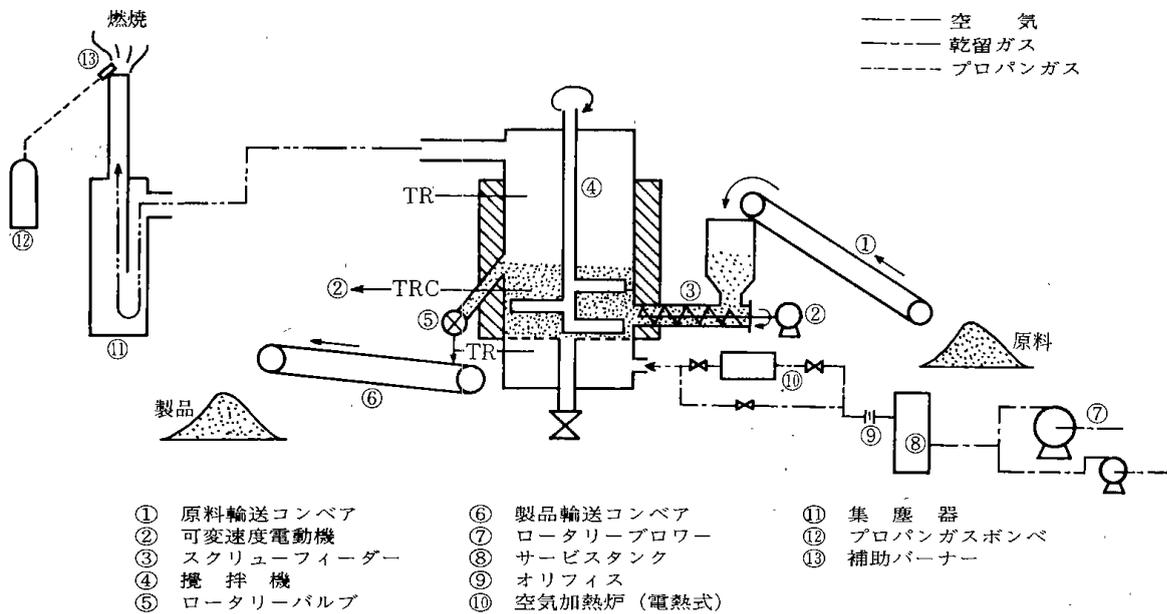


図1 実験装置のフローシート

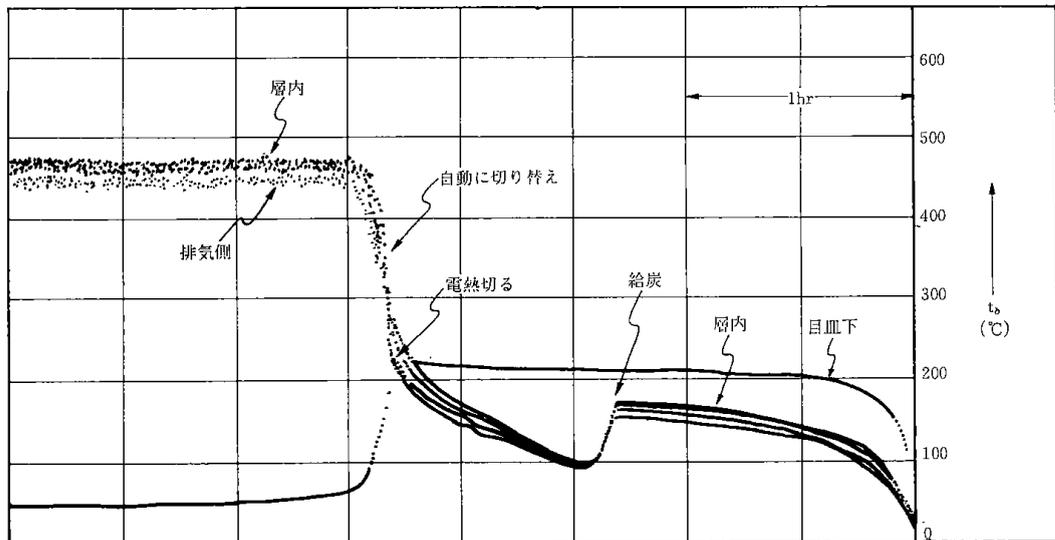


図2 温度チャート

攪拌流動層を用いて、従来にみられなかったような精密な条件で行うことを試みた。その結果非常に高い精度で、しかもかなり自在に低いコストで出来ることがわかった。

この実験については、塔径10, 15, 30, 50cmφ等種々の装置で行ってきたが、次にスケール効果をみるため800mmφの試験結果を紹介する。

この試験は、活性炭製造の前処理として試みたもので原料は幌内炭、粒度は2mm以下、乾留温度は450℃又は470℃で行ったものである。用いた試料の量は約80tであった。

装置の大略を図1に示した。また、図2はスタート・アップから定常運転に入る過程の層内温度の状況である。なお、スタート・アップは220℃の加熱空気で行い、層内温度が230℃くらいになったところで電熱を切る。温度制御は、給炭量変化方式である。

この装置の石炭処理量は、空気量と酸素の反応率で殆んどきまる。空気流速は、ある制限がある

から、粒度に対して適正なものでなければならない。この試験では8~15cm/secの間で行っている。例えば12cm/secで反応率が70%くらいのときに、470kg/hrの処理能力をもっている。収率は63% (470℃) であった。層内の温度分布は、実用上殆んど問題にならない。

装置設計上は、分散板等を適正に選定すれば充分安定な運転ができる。また、この材料はすべて普通鋼板で作られており、極めて安価である。

攪拌流動層のその他の応用例として、豚糞の流動炭化、針葉樹樹皮の流動熱処理などがある。

### 参考文献

- 1) 三井ら：化学工学, **34**, 1026 (1970)
- 2) 河端ら：化学工学, **36**, 788 (1972)
- 3) 河端ら：燃料協会誌, **51**, 712 (1972)
- 4) 新川ら：P.P.M., **5**, 4, 71 (1974)
- 5) 北海道工業開発試験所報告, 第3号 (1971)
- 6) 新川ら：炭鋳技術, 昭和46年4月号P.71

## 2・3 石炭の流動乾留における脈動の効果

細田 英雄

流動化ガスに、何らかの強制的な操作を加えてガスの間歇流れとか、音響エネルギーを利用して流動化を行うと、流動層内全域にわたって流動化特性が強い影響を受けるため、通常の流動層内では観測されない現象が生じることが明らかにされている。これらの操作を脈動流動化と云われ、主だった研究としては数種の報告があるが名古屋大学工学部・鞭研究室では、その物理的持性を調べており、数々の諸効果を発表している。

当所では従来、流動層を用いて石炭を乾留する場合、しばしば分散板上のデットスペースの石炭が発火し、反応温度が高くなりすぎるため攪拌機を用いることによって、不動粒子を強制移動させながら乾留する方法がとられてきた。しかし、熱をかける際の材質の熱膨張により分散板と攪拌機が接触し分散板を損傷したり、あるいは攪拌羽根が屈曲する欠点があるうえに、機械的にも複雑化する不便があった。

そこで、極めて低い周波数の脈動を流動化ガスに与え石炭の流動乾留に応用した結果、攪拌機を

使用したのと同様の安定した乾留が可能であることを見出したので紹介する。

### 装置

実験装置を図1に示す。乾留炉の直径155mmφ、

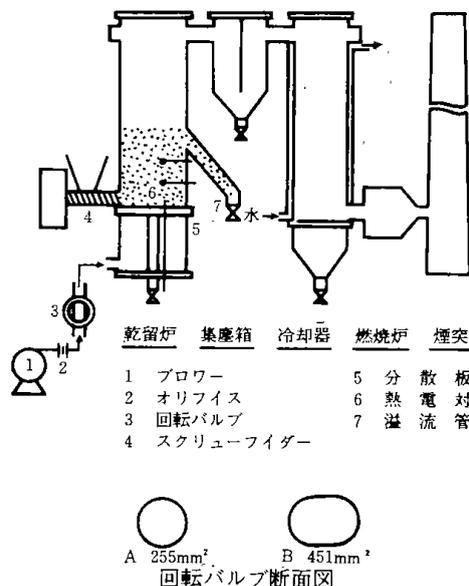


図1 実験装置

(16)

高さ750mmの連続自然式流動層を用いた。原料はスクリーフィーダーで炉内に供給し、乾留されたチャーは溢流管から排出される。流動化ガスは、ブローアから回転バルブを通り脈動を与えられる。流動化ガスは空気を用い、回転バルブは変速機により回転数を変えることができ、回転バルブは2種類使用した。その断面図を図1に示した。温度制御は原料の供給量で行った。分散板の開孔比は1.3%、孔径2mmφである。

### 実験結果

原料には、粒径2mm以下で平均粒径1mmの太平洋炭を使用した。最小流動化速度は53cm/secで工業分析値は水分5.3%、揮発分45.6%、固定炭素41.2%、灰分7.9%であった。

#### 1) 脈動周波数と温度制御

乾留温度450℃に設定した時の脈動周波数と、その温度制御状態を図2に示した。

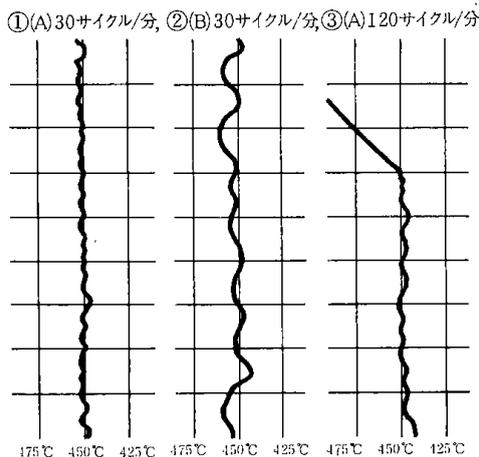


図2 温度制御状態

①は、(A)回転バルブを用い30サイクル/分の脈動を与えた時の状態であるが、設定温度±数℃とかなり良い制御状態を示した。

②は、(B)回転バルブを用い30サイクル/分の脈動を与えた場合であるが、設定温度±5℃程度の制御状態を示した。

③は、(A)回転バルブを用い120サイクル/分の脈動を与えた時の状態である。なお、実験途中脈動を停止し、平滑流に切り換えたところ約45秒後に発火し、温度制御が全く不可能になった。

#### 2) 酸素反応率

流動化ガス(空気)の見掛けの層内平均滞留時間 $\theta_g$ と酸素未反応率 $C/C_0$ との関係を図3に示す。ここで、層内平均滞留時間 $\theta_g$ は(流動層高 $Z_r$ )/(ガ

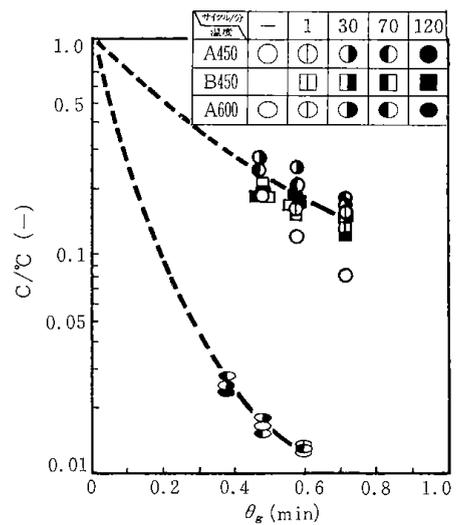


図3 酸素未反応率

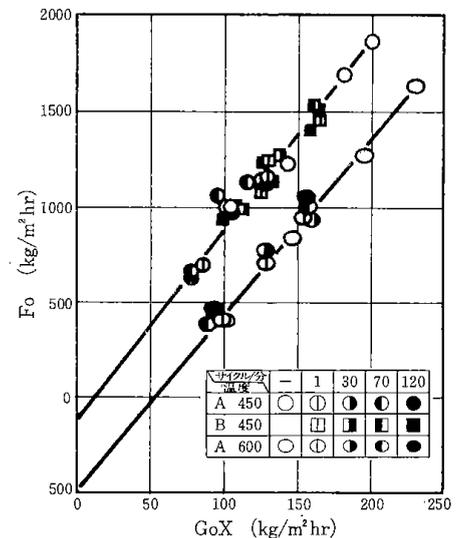


図4 処理量

ス空塔速度 $U_0$ )で表したものである。450℃の場合脈動流と脈動なしの場合では、わずかな差が見られるが、600℃の場合では、ほとんど差が見られない。

#### 3) 処理量

炉単位面積当り空気量と処理量との関係を図4に示した。

#### 4) 乾留生成物の比較

乾留生成物の比較として、層内滞留時間と揮発分との関係を示したのが図5である。図で示すように、脈動流の場合と攪拌機を用いた場合との差は見られなかった。

以上の結果、流動化ガスに1~120サイクル/分の脈動を与えることにより、攪拌機なしでも安定した

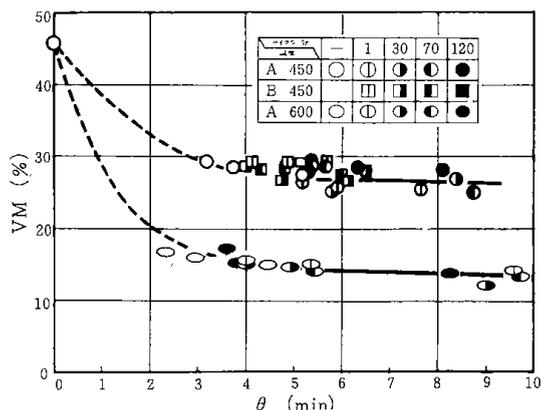


図5 揮発分の変化

状態で運転が可能であり、しかも酸素反応率、処理量、製品の品質などにおいても攪拌機を用いたのと同様の結果が得られ、攪拌機を省略できることが分った。このことから、脈動流動層は工業的方法として有利であると考えられる。

参考文献

- 1) 加藤 隆：化学工学, 38, 1, P.22(1974)
- 2) 細田ら：化学工学協会第40年会要旨集, C 112 (1975)

### 2・4 横型連続式媒体流動層について

—— 製鉄用成形コークスの製造試験 ——

平 間 利 昌

流動層は、その優れた伝熱・混合特性や操作性などから気体-固体反応装置として広く使用されてきた。近年は、廃棄物処理装置、粉粒体の分級や造粒装置など、ますます使用分野を拡大しつつあり、それと共に装置型式も多彩になってきている。その一つに媒体流動層がある。

媒体流動層の定義は、まだ確固としてはいないが、おおまかには通常の流動層との違いを、次のように説明できよう。通常の流動層は、流動層を構成する粒子またはガスのどちらか、あるいはその両者を処理対象としている。それに対して媒体流動層は、流動層内で働く見掛けの浮力あるいは流動化粒子の動きを利用して、流動化粒子以外の第3の物質を浮遊・流動化させながら目的の処理

を行おうとするものである。このような媒体流動層を利用して、当所では製鉄用成形コークスの焼成、廃タイヤ・廃プラスチック処理などの試験を行ってきている。

ここでは、中間規模の横型連続式媒体流動焼成炉を使った製鉄用成形コークスの製造試験結果に基づき、横型連続式媒体流動層の装置特性について述べる。

この焼成炉は、耐熱性の粒子(ジルコンサンド)を流動化させた高温の横型流動層内に、球換算直径で約4cmの原料成形炭を送入し、浮遊・流動化させながら連続的に焼成する方式であり、その概略を図1に示す。横型連続式にしたのは、成形炭入口での急熱によるひび割れを避けるために、入

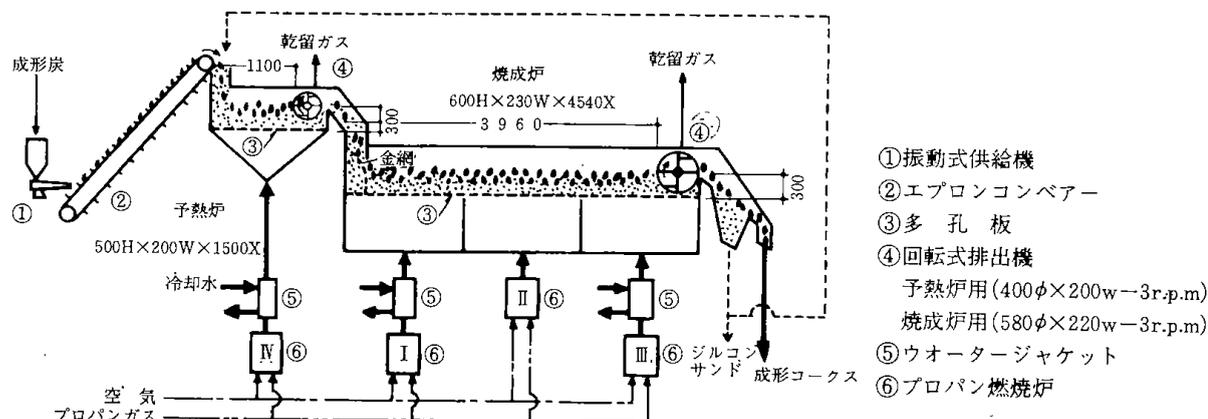


図1 横型連続式媒体流動炉

(18)

口側で低く、成形炭の流れに伴って次第に焼成温度に近づくような層内の温度分布が必要であること、及び成形炭の層内滞留時間分布幅を狭くして、焼成むらを少なくしようとしたからである。流動化ガスには、プロパン燃焼ガスを用いた。流動化粒子(媒体)は、図中に破線で示すように、予熱炉に連続供給されて溢流方式で焼成炉に入り、溢流方式で排出されて再び予熱炉にもどされる。一方、予熱炉に供給された成形炭は所定の温度に予熱された後、予熱炉の回転式排出機により焼成炉へ送入される。ここで焼成された成形コークスは、焼成炉の回転排出機によって排出される。

#### 層内における成形炭の浮遊・流動化の状態

流動層内で、固形物を浮遊・流動化させたときの挙動は、固形物と流動化粒子の粒径、密度、両者の混合割合などによって異なる。本実験では、比重が5.8のジルコンサンドを使って成形炭を浮遊・流動化させているが、成形炭の装入量が少ない場合、成形炭は激しく運動する粒子層の表面付近で波動的に運動し、気泡の上昇によって凸状になった層表面の斜面に沿って、滑るように移動するのが観察された。又、装入量を多くすると成形炭は層上部に数層かさなり、個々の運動は制限されて、層状のまま運動しているように観察された。

#### 成形炭の層内滞留時間分布

石膏で印をつけたトレーサー成形炭を、定常状態にある層内に瞬間的に投入し、成形炭の滞留時間分布を測定した結果を図2に示す。

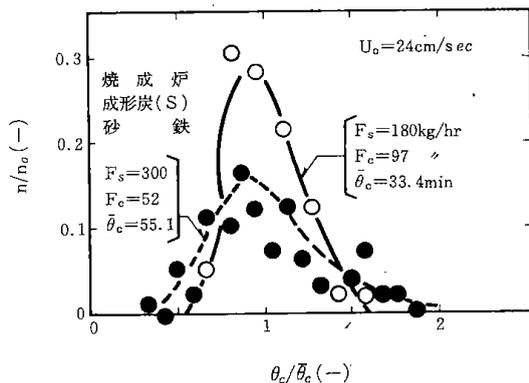


図2 成形炭の滞留時間分布

$n_0$ はトレーサー成形炭の全数、 $n$ は滞留時間が $\theta_c$ のときに排出されたトレーサー成形炭の数、 $\bar{\theta}_c$ は平均滞留時間である。図のように成形炭の滞留時間分布幅は通常の流動層における粒子のそれに比べて、著しく小さい。又、成形炭の供給速度 $F_c$ が大きいかほど分布幅が小さく、 $\bar{\theta}_c$ も小さくなって

いる。これらの実験結果から層内における成形炭のペクレ数を求めたところ3~50の範囲であり、操作条件を適切に選定することによって、成形炭の流れが押し出し流れに近づき焼成むらを極めて少なくしうることがわかった。

#### 層内横方向の温度分布と有効熱拡散率

層内横方向温度分布の一例を図3に示す。

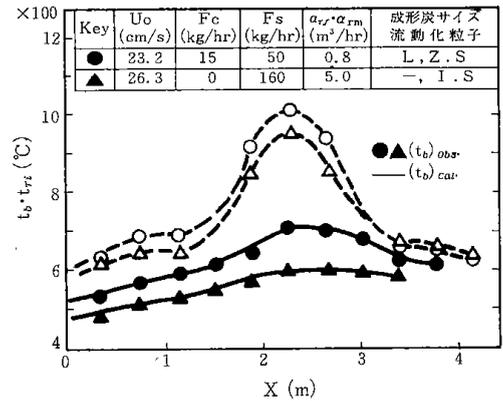


図3 層内横方向温度分布

縦軸は温度、横軸は成形炭装入口からの長さである。 $\Delta$ と $\blacktriangle$ は、流動化粒子のみを連続供給したときの流動化ガスの入口温度(目皿直下)と層内温度であり、 $\circ$ と $\bullet$ は、成形炭と粒子の両者を連続供給したときのそれぞれの温度である。両者の実験条件は異なるが、成形炭を装入することによって温度分布の幅が大きくなっている。これらの結果から、横方向の有効熱拡散率を試算してみると、成形炭を装入した場合の有効熱拡散率は、粒子のみの場合のその1/2~1/6であり、成形炭の装入量が多いほど有効熱拡散率が小さくなることがわかった。

このように横型連続式の媒体流動層は、成形炭のような大粒径の固形物でも浮遊状態で連続処理することが可能であり、固形物の滞留時間分布幅を狭くしうること、固形物が浮遊することによって、流動化粒子の混合や伝熱も大きく変化することがわかった。このような特徴を利用して、この装置の新たな使用法も期待される。

#### 参考文献

- 1) 平間, 弓山ほか: 化学工学論文集, 2, 501(1976)
- 2) 弓山, 平間ほか: 燃料協会誌 55, 918(1976)
- 3) 北海道工業開発試験所報告, 第13号(昭和52年2月)

## 2・5 低品位炭の流動燃焼

荒木 富安

燃焼処理法は、固形産業廃棄物の低コストの処理方法であり、その体積を著しく減らすことが可能である。低カロリーの廃棄物である低品位炭の重油等の助燃剤を使用しない流動燃焼による処理技術の実験的検討を行った。

### 流動燃焼法の利点

近年、流動層による燃焼方式が、廃棄物処理用の焼却炉だけでなく、各方面で新しい燃焼方式として注目されている。英国や、アメリカ合衆国においても、流動層を用いた、石炭によるパワー・プラントの開発研究を積極的に行っている。これは、流動層型燃焼炉が、他のものに比べ、次のような優れた特色をもつからであろう。

- 1) その構造が比較的簡単であること。
- 2) 流動層内では、燃料と酸素との接触が良く、空気と燃料との比(空燃比)を、理論値にかなり近づけることができること。
- 3) 流動層内では、熱の伝わり方が速く、熱回収が簡単にでき、また層内の温度を均一に、一定に制御できること。

このような利点をもつことから、非常にカロリ

ーが低いものでも、プラスチックのように高いものでも、安定した燃焼を継続させることができる。

### 低品位炭の流動燃焼処理

低カロリーの産業廃棄物の一つとして灰分、水分の含有量の多い低品位微粉炭がある。われわれは住友奔別の低品位炭(発熱量2310kcal/kg)を試料として、流動燃焼の実験を行った。その実験装置のフローシートを図1に示す。反応装置本体は、内径20cm、高さ100cmのステンレス管を用いている。

流動層内の中心に細いステンレスパイプを入れ層内ガスを吸引し、ガス分析を行った。残存酸素濃度の分析結果の一例を図2に示す。この図か

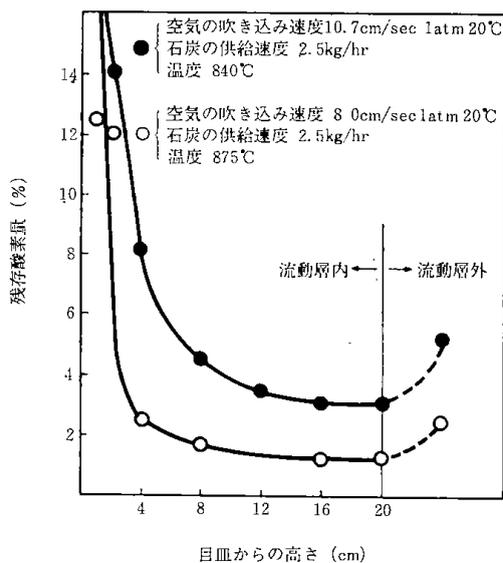
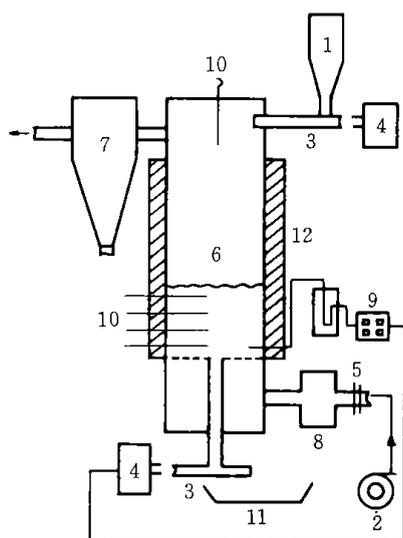


図2 流動層内の残存酸素量分布



- |              |          |
|--------------|----------|
| 1 ホッパー       | 7 サイクロン  |
| 2 ロータリーブローア  | 8 予熱ヒーター |
| 3 スクリューコンベアー | 9 レベル計   |
| 4 減速機及びモーター  | 10 熱電対   |
| 5 オリフィス      | 11 灰受け   |
| 6 流動層型反応装置   | 12 珪操土   |

図1 フローシート

ら、燃焼反応は、目皿上4～6 cmで大部分が進行し、その上ではあまり反応が進まないことがわかる。また、見掛け上、流動層内上部よりも、排出ガスの方が残存酸素量は高い値を示しているがこれは、吸引法では濃厚相中のガスを多く吸引するためと思われる。

この実験から、1000kcal/kg程度の非常に低カロリーの、または高水分の低品位炭であっても、流動燃焼が可能であるとの見通しをえることができた。

### 参考文献

- 1) 荒木ら：化学工学協会北陸大会，A 6 (1969)

## 2・6 微粉炭の流動燃焼

本間 專治

先年の石油危機以後、石炭をエネルギー源として見なおそうという気運が高まっている。その中で、将来の公害基準に適応でき、かつ装置建設費の安い、石炭の新しい直接燃焼技術の確立が望まれている。最近、その最も有望な方法として、流動層燃焼法が注目され、研究・開発が盛んになってきた。

当所においても、このような視点から、微粉炭を流動化空気に予混合して吹き込み、加熱媒体中で燃焼させる独自の方式を採用して試験を行っている。以下にその概要について述べる。

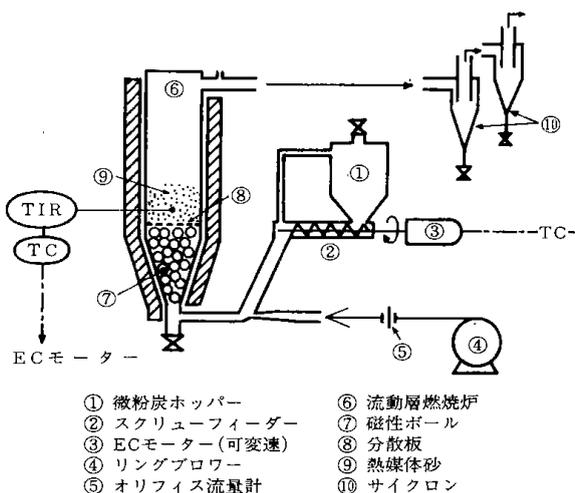


図1 装置概略図

### 実験装置と方法

実験装置は、図1に示すもので、内径6in、高さ1mのステンレス管製である。層内には熱媒体砂として4号珪砂(平均粒径1mm,  $U_{mf}$ :42cm/sec)を装入した。微粉炭は、北電火力発電所粉砕工程から採取して使用した。それは揮発分28.8%、灰分38%、カロリー4700kcal/kg、粒径350 $\mu$ 以下のものである。

運転方法は、流動化空気に微粉炭を同伴させ、分散板を通して流動層内に吹き込み、熱媒体砂中において800 $^{\circ}$ C以上で層内温度を均一に保ちながら燃焼させる。灰はそのまま排気に同伴して、二段のサイクロンで捕集する。本装置では、層内温度制御は自動的に給炭量を制御させることによって

行った。又脱硫試験は、石炭中に石灰石を混入し燃焼過程で脱硫させた。石灰石は茨城産のものでCaO55.5%、粒径は325mesh以下である

### 結果と考察

図2にSO<sub>2</sub>の発生量を示した。図3には、石灰石を混入して行った脱硫試験の結果を示した。これによるとCaO/Sモル比4の混合割合で、微粉炭のみの燃焼時と比較して約90%のSO<sub>2</sub>を除去することが出来た。図4には、排気のNO及びNO<sub>x</sub>と層

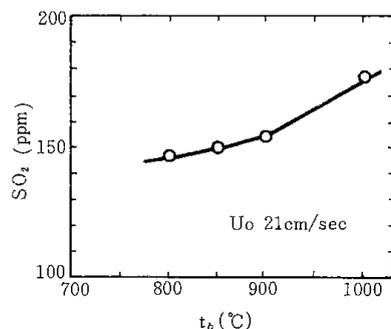


図2 SO<sub>2</sub>発生量

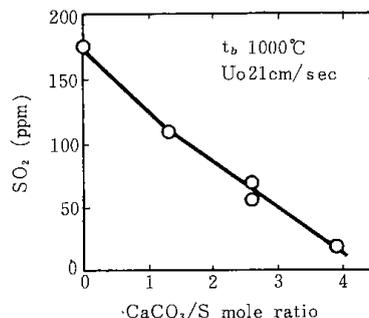


図3 SO<sub>2</sub>発生に対する脱硫効果

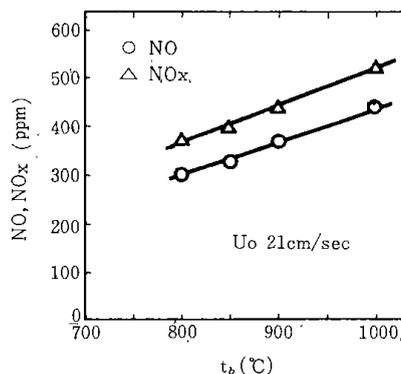


図4 NO, NO<sub>x</sub>発生量

内温度との関係を示した。層内温度が低いほどNO<sub>x</sub>発生が抑制される傾向を示しており、温度の効果があると言えるが、更に検討が必要であろう。

燃焼後の灰は、サイクロンで捕集したが、その灰中の可燃物は5%以下であった。

又、本装置の運転は容易で、石炭の予混合によるトラブルはない。流動層の温度制御は、供給が順調に行われる限り±5℃程度にコントロールで

きる。燃焼が持続できる下限温度は800℃であるが、安定燃焼のために実際的には850℃以上が必要であろう。脱硫試験での石灰石の混入は、予め石炭に混入して行ったが別々に供給することも可能である。

### 特 許

特願昭50-133487号 流動燃焼法

## 2・7 石炭の二段流動燃焼

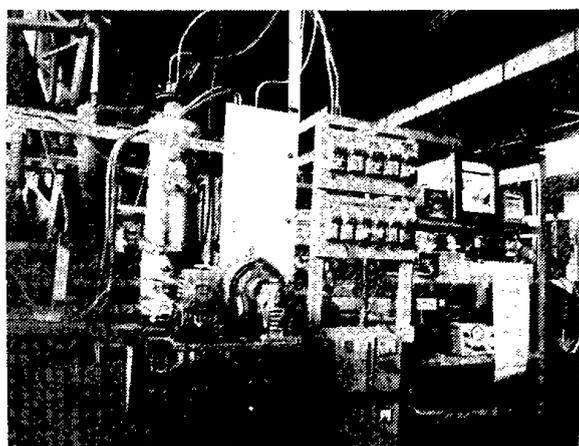
富 田 稔

石炭の流動燃焼における主な問題点は、燃焼効率を高めることと公害物質の発生を防止することである。燃焼効率は通常、燃焼廃ガスに伴われて飛び出す微細な未燃炭粒子の量によって左右されるので、この飛び出す未燃炭を少なくしたり、完全燃焼させるための工夫が心要である。発生を防止すべき公害物質としては、灰と廃脱硫剤に伴う有害微量物質および廃ガスに伴うSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、微粒子などがある。また、廃棄物としての石炭灰と廃脱硫剤の処理も量が多くなると問題になる。

本研究では石炭の常圧流動燃焼において低NO<sub>x</sub>燃焼と微細な未燃炭の燃焼を実現するための装置として、新しい二段流動燃焼装置を考え、この装置に関する基礎的な研究を行っているので、ここに紹介する。写真は炭種による最適燃焼条件などを調べるための基礎実験装置である。

### 装置概要

石炭の常圧二段流動燃焼装置の概略を図1に示



石炭の流動燃焼実験装置

す。石炭は下段に供給され、1次空気によって燃焼され、大きな粒子の灰は下段から排出される。微細な灰と未燃炭は燃焼ガスに伴って上昇し、上段の多孔板の孔を通過して、脱硫剤によって形成された上段流動層に入る。上段の流動層では、下段から上昇してきた未燃炭とガスが2次空気によって完全に燃焼されると共に脱硫される。微細な灰の粒子は燃焼ガスに伴われて集塵装置に入り捕集される。

本装置の特徴として次のようなことが考えられる。

- 1) 下段から飛び出す微細な未燃炭を、上段で燃焼させるので燃焼効率を高めることができる。

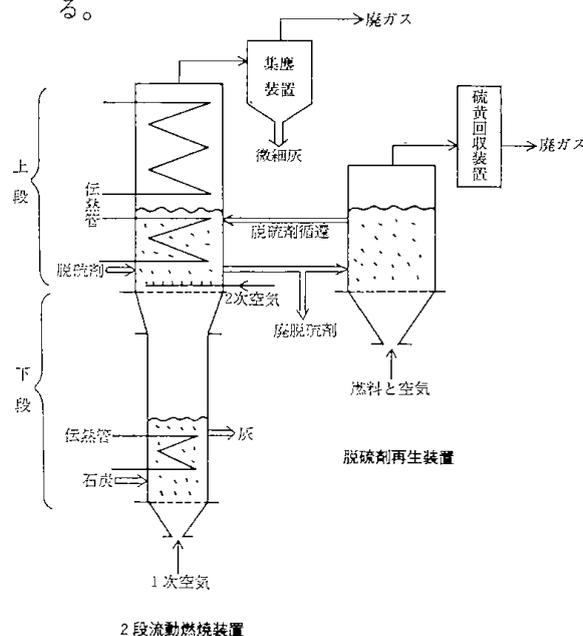


図1 石炭の二段流動燃焼装置の概略図

(22)

- 2) 粒径分布の広い石炭でも効率よく燃焼できる。
- 3) 二段燃焼によってNO<sub>x</sub>の発生を低減化できる。
- 4) 脱硫剤で上段の流動層を形成することにより、脱硫剤の利用効率を高くして燃焼と脱硫を行うことができる。
- 5) 上段から排出される廃脱硫剤は石炭灰と分

- 離されているので、その再生循環に適している。
- 6) 各段の温度制御を個別に行うことができる。

特 許  
特願昭52-67478号 石炭等の多段流動燃焼方法およびその装置

## 2・8 石炭チャーの加圧ガス化の研究基礎

河 端 淳 一

### 研究の背景

当所における石炭のガス化技術開発研究の状況を紹介したい。

石炭のガス化は、生成するガス組成によって高カロリーガスと低カロリーガスに大別できる。その主な違いを表1に示す。

表1 生成ガスの主な違い

	高カロリーガス	低カロリーガス
カ ロ リ ー	≈8000 kcal /Nm <sup>3</sup>	1000~2000 kcal /Nm <sup>3</sup>
主 な ガ ス	CH <sub>4</sub>	CO, H <sub>2</sub>
主 な ガ ス 化 剤	水蒸気, 酸素, 水素	水蒸気, 空 気
ガ ス 圧 力	20気圧以上	20気圧以下
主 な 使 用 目 的	都市ガス用	発 電 用

低カロリーガス化は、その生成ガスをガスタービンとスチームタービンとを組合わせた効率の高い発電、いわゆる複合サイクル発電に用いることを目的としている。現在アメリカでは、既設されている40気圧のパイプライン網を有効に利用するという考えに立って高カロリーガス化の研究が先行しているようであるが、実用化までには最低2~3年はかかると言われている。低カロリーガス化の技術は、高カロリーガス化の研究に比べるとプロセスのうえでは簡単ではあるが、現在実用段階にあるのは固定層方式のLurgi法くらいのもので(西ドイツのSTEAG法)、流動層方式のものは研究の段階である。しかしながら、流動ガス化法は固定層方式に比べ使用できる炭種の幅が広く、処理量が大いなどの利点が多いためアメリカにおいても加圧流動ガス化方式の研究が主流となっている。

この流動層技術は、当所で十数年来取組んでき

た研究であり、その技術的蓄積は大きい。この技術をもとに昭和50年度から高カロリーガス化プロセスに関する基礎研究を行ってきた。

### 研究の概要

当所においては、現在までに微粉炭の流動乾留、流動化法による活性炭製造、横型媒体流動層による成型コークス製造技術などの開発研究を行ってきた。これまでに蓄積したこれらの高温流動層に関する研究の成果をもとに石炭のガス化プロセスに適した装置の開発を行うことを、この研究の目標としている。その具体的な研究項目について研究内容を以下に紹介する。

#### 1) ガス化に関する基礎研究

石炭のガス化反応に関する速度論的研究はまだ不十分であり、実際に用いた石炭やチャーの反応速度を正確に予測できないのが現状である。各種の石炭やチャーに関する反応速度論的基礎研究が今後のガス化装置の解析と開発に当て必要である。このような観点に立ってオートクレーブ(1000℃, 100気圧)で太平洋炭を加圧乾留したチャーの反応性について検討していくが、速度論的データをを得るための手始めとして、熱天秤及び石英反応管を用いてC+CO<sub>2</sub>=2CO (Boudouard反応)により反応性を調べる実験を行っている。

#### 2) 加圧流動層に関する研究

加圧流動層の粒子および気泡の挙動などについての化学工学的研究は、あまり行われていない。特に、2mm以下という比較的大きな粒子を用いた加圧流動層の研究は殆んど行われていない。そこで、層内の粒子および気泡の挙動を外部から直接観察できる二次元流動層(奥行き2cm, 巾30cm, 高さ40cm, 耐圧10気圧)により流動状態

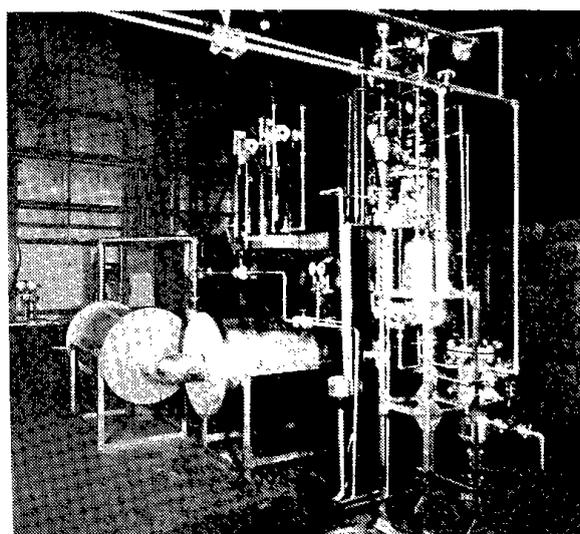
表2 砂の物性

	平均粒径	嵩密度	$U_{mf}$
豊浦標準砂	0.2mm	1.4g/cm <sup>3</sup>	4.3cm/sec
硅砂	0.6mm	1.3g/cm <sup>3</sup>	27.0cm/sec

に対する圧力の影響を調べる実験を行った。実験は表2に示す試料を用いて、流動化ガスは空気、温度は室温、圧力は0~9kg/cm<sup>2</sup>(gauge)で行った。その結果、流動層の状態はガスの線速度が一定であれば、圧力の影響を殆んど受けないということがわかった。また、内径100mmの耐圧10気圧の加圧流動層を用いて固体粒子の連続供給、排出方法の改良についての実験も行う予定である。

3) 加圧流動ガス化装置に関する研究

① 小型ガス化炉(内径75mm, 耐圧10気圧)は昭和50年度に本体部分を設置し、51年10月に附



流動ガス化装置

属機器の設置を終了した。その装置を写真で示す。フローシートは図1に示す。ただし、遠隔操作に関する部分は昭和52年度に設置す

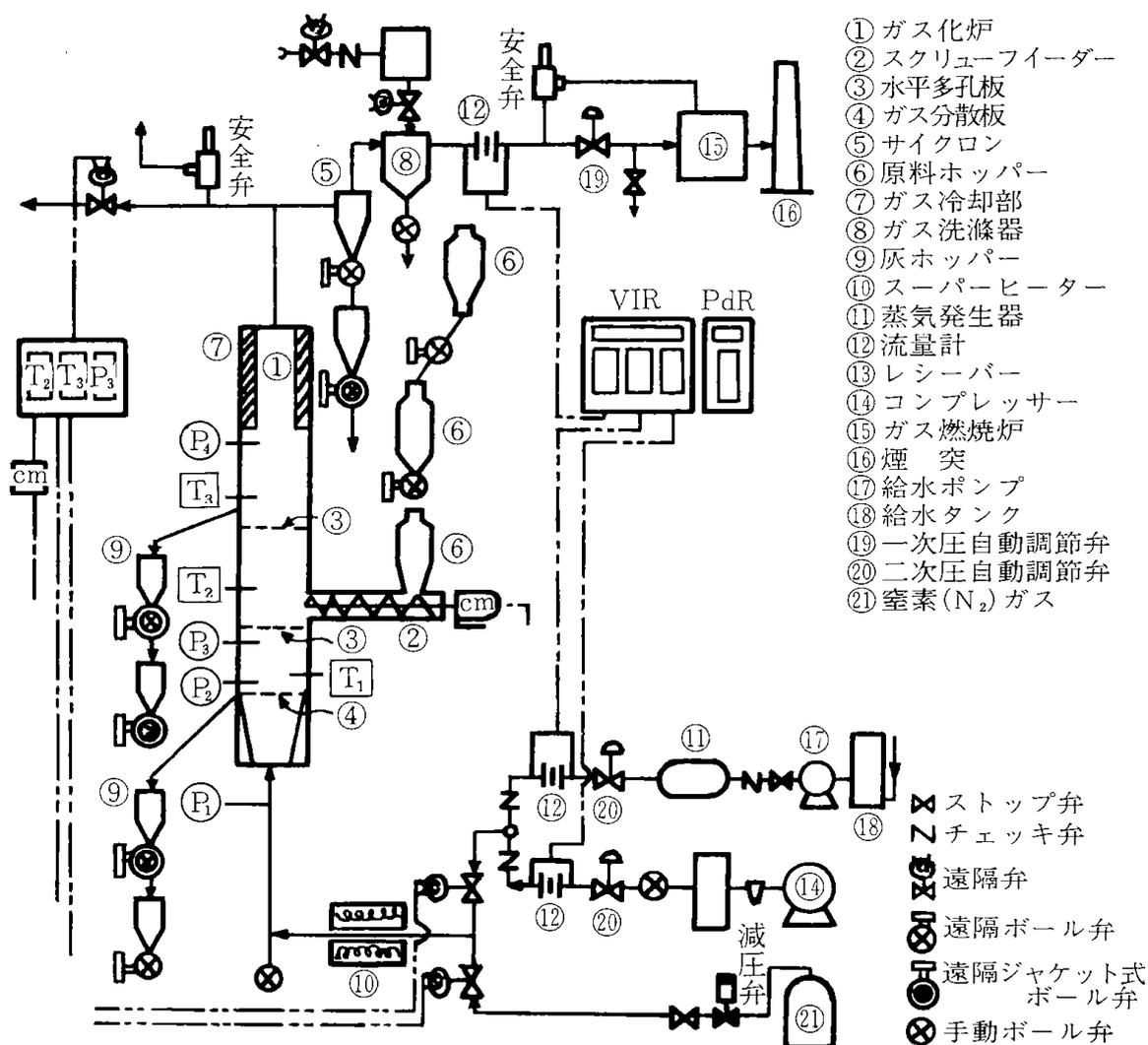


図1 小型ガス化炉フローシート

- ① ガス化炉
- ② スクリューフィーダー
- ③ 水平多孔板
- ④ ガス分散板
- ⑤ サイクロン
- ⑥ 原料ホッパー
- ⑦ ガス冷却部
- ⑧ ガス洗滌器
- ⑨ 灰ホッパー
- ⑩ スーパーヒーター
- ⑪ 蒸気発生器
- ⑫ 流量計
- ⑬ レシーバー
- ⑭ コンプレッサー
- ⑮ ガス燃焼炉
- ⑯ 煙突
- ⑰ 給水ポンプ
- ⑱ 給水タンク
- ⑲ 一次圧自動調節弁
- ⑳ 二次圧自動調節弁
- ㉑ 窒素(N<sub>2</sub>)ガス

- ⊗ ストップ弁
- ⊕ チェッキ弁
- ⊖ 遠隔弁
- ⊙ 遠隔ボール弁
- ⊗ 遠隔ジャケット式ボール弁
- ⊗ 手動ボール弁

表3 試料の工業分析値と物性

	原炭	500℃
水分 (%)	5.33	1.70
灰分 (%)	9.44	16.06
揮発分 (%)	47.81	20.86
固定炭素 (%)	37.42	61.38
$U_{mr}$ (cm/sec)	21.5	15.0
粒径 (mm under)	2	2
嵩密度 (gr/cm <sup>3</sup> )	0.65	0.48

る。現在、太平洋炭を500℃で乾留したチャー(表3)を用いて最高7kg/cm<sup>2</sup>までのガス化試験を行い、約1200kcal/Nm<sup>3</sup>のガスを得ている。

- ② 石炭ガス化装置においては、灰を連続的に取出す方法を確立することが大きな課題のひとつである。一般に通常の一段流動層では粒子の混合が良く、石炭と灰を分離することは困難である。そこで我々は並流多段流動層の粒子に対する分級効果を利用し、ガス化炉からの灰の連続分級取出しを試みた。装置は内径82mm(上部は105mm)高さ1mのSUS-32製の三段流動層(図2)を使用した。実験試料は表3に示した太平洋炭で、水蒸気と空気によって常圧下でガス化した。炉内の温度が1000℃をこえると灰が焼結し流動化が不可能となったが、硅砂を流動媒体とすることによって

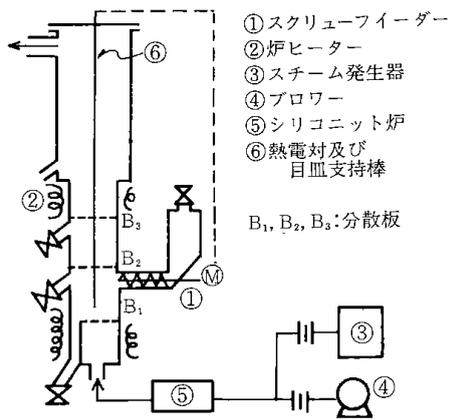


図2 82mmφガス化炉

灰の焼結を防ぐことができた。灰の分級取出しの実験では、試料の一段目の部分に供給した。ガス化反応の進行に伴って生成する灰のなかで比較的大きなものは一段目にたまり、一段目から一定時間毎に取出すことが可能で

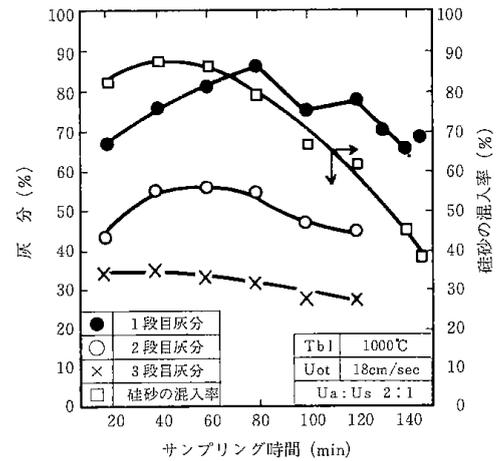


図3 灰分と硅砂の混入率

あった。この結果を図3に示す。また、この図から二、三段目には灰が少なく、ガス化反応は主にこの段で行われていることがわかる。同図中には一段目から抽出した灰の中の硅砂の混入率も示した。実験中に硅砂の補充は行わなかったため、炉内の硅砂は次第に少なくなった。しかしながら混入率が約30%(つまり炉内の硅砂も同じ位)になっても流動状態は良好で、灰の焼結は起こらなかった。二、三段目には硅砂の混入はなかった。

以上、当所における研究の現状の紹介をしたが最適ガス化条件の確立、装置の安全運転、ガスのクリーン化方式、装置の自動化、スケールアップ、炉形式の決定等今後なされるべき開発研究の課題は多い。

## 参考文献

- 1) 吉田雄次: 化学工業, No. 7, 683(1975)
- 2) 国井大蔵: 化学工学, 38, 697(1974)
- 3) 国井大蔵: 石油学会誌, 17, 39(1974)
- 4) 薄葉芳郎: 化学工業, No. 9, 1055(1974)
- 5) 木村英雄: 設備設計, 11, 532(1975)
- 6) 木村英雄: 環境研究, 9, 21(1975)
- 7) 真田雄三: 日本鉱業会誌, 11, 699(1975)
- 8) 馬場有政ほか: 石炭化学工業(産業図書)
- 9) 富田 彰: 化学と工業, 29, 95(1975)
- 10) 村田富次郎: 石炭化学(勤草書房)
- 11) 村田富次郎: 石油から石炭へ(横川書房)
- 12) 池田宣式: 燃料協会誌, 54, 888(1975)
- 13) 北開試ニュース, 7, No.1, 4, 5
- 14) 北開試ニュース, 9, No. 2

### 第3章 活性炭の製造技術

#### 3・1 300mmφ連続流動層による活性炭の製造

細田 英雄

大気汚染、水質汚濁などに対する防除の方法として活性炭の利用が注目されてから既に久しく、需要の伸びは漸次増加の一途を辿っている。苛酷な使用条件にも耐える充分な強度と大きな吸着能をもち、安定した品質と安価にして大量な供給を持続できることが望まれている。

石炭を原料とする活性炭製造研究は北海道開発庁の開発計画費によって昭和43~44年度に行われた。以下に、パイロットプラント、多段流動層等による試験の概略を述べる。

##### 実験装置と方法

300mmφ 連続式流動賦活炉のフロー・シートを

図1に示す。炭材を連続的に賦活する外熱式流動炉は、塔径300mmφ、高さ2,500mmである。賦活過程における流動化ガスには、7 kg/cm<sup>2</sup>(約130℃)加熱水蒸気を使い、流動炉内の蒸気速度が6.5cm/secとなるように流量を調節し、この水蒸気を開孔比0.5%、孔径2 mmφの流動化ガス分散板を介して炉に送入した。賦活温度は外熱量を一定にして、すなわち外熱炉のLPGの焼き量を一定にし炉頂のスクリーフィーダーにより、バンカー内の炭材を炉に送る給炭速度で制御する方法に依った。この方法に依れば、本装置の場合には、±5℃の温度制御が可能であった。

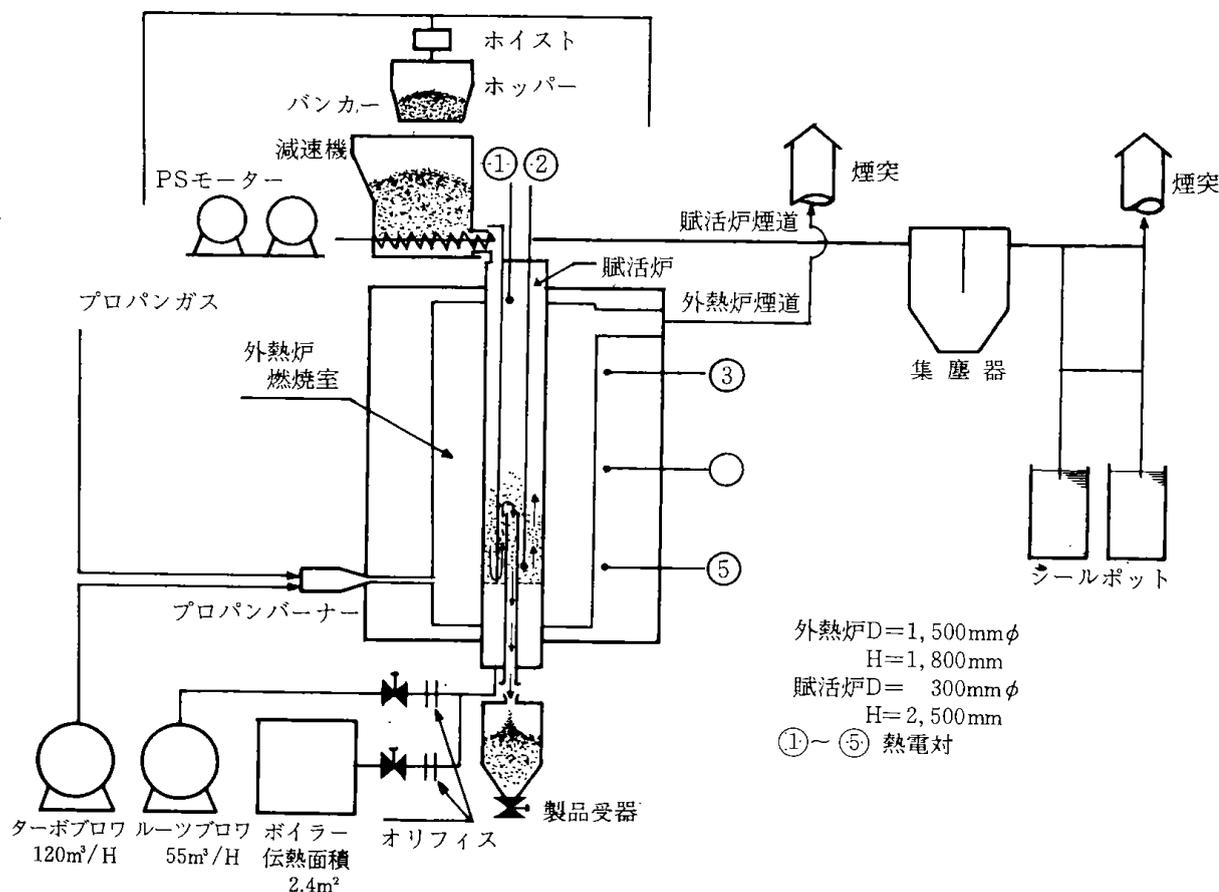


図1 300mmφ賦活装置フロシート

原料の石炭には、粒径が2 mmφ以下で平均粒径が1 mmφの幌内炭と太平洋炭を使用した。原料石炭の最小流動化速度はおよそ53cm/secであった。

賦活原料には、自燃式の攪拌式連続流動炉を用い、幌内炭の場合には460℃、太平洋炭の場合には

表1 原料炭の工業分析値

	W %	VM %	FC %	Ash %
幌内炭	2.6	46.7	45.2	5.5
太平洋炭	5.3	45.6	41.2	7.9

500, 600および800℃で炭化した粉状の炭化物物を使用した。これらの炭化物の最小流動化速度は、およそ26cm/secであった。

原料石炭および賦活用炭材の性状は、表1と表2に一括して示した。なお各炭材は、簡単のために以後は表にした略号H<sub>4</sub>、T<sub>5</sub>、T<sub>6</sub>およびT<sub>8</sub>で記す。

賦活温度は、幌内炭の場合900, 910および920℃、太平洋炭の場合850および900℃とした。

炭材の炉内滞留時間θは、炭材の層内重量Wと炭材の供給速度Fとの比、すなわちθ=W/Fで定義した。

表2 賦活用炭材の性状

		t <sub>b</sub> °C	W %	VM %	FC %	Ash %	Y %	S m <sup>2</sup> /g
幌内炭	H <sub>4</sub>	460	2.8	25.7	63.8	7.7	63	23
	T <sub>5</sub>	500	6.4	27.4	48.3	17.9	60	45
太平洋炭	T <sub>6</sub>	600	5.6	15.0	55.3	24.1	47	51
	T <sub>8</sub>	800	6.3	6.2	61.9	25.6	35	170

結果と考察

実験は幌内炭、続いて太平洋炭の場合について行ったが、賦活温度が10~50℃程度相違しても本研究の場合の賦活生成物の性状には大きな影響を与えないかに思われた。

炭材の炉内滞留時間θと賦活用炭材からの収率Y<sub>1</sub>の関係は、図2のようであった。Y<sub>1</sub>は図のようにθとともに緩慢に低下しているが、このうちH<sub>4</sub>

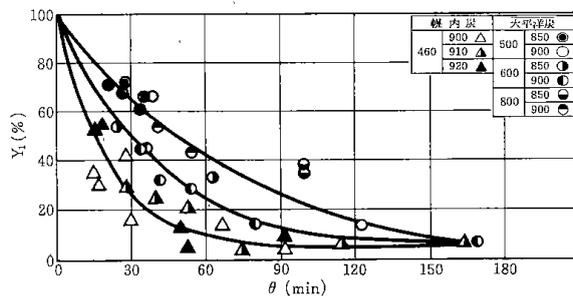


図2 収率

の場合が最も顕著な低下の傾向を示している。また原料石炭からの収率Y<sub>2</sub>を考慮すると、H<sub>4</sub>のY<sub>2</sub>がいち早く減少することに変わりはなく、T<sub>6</sub>およびT<sub>8</sub>がH<sub>4</sub>とほぼ同じY<sub>2</sub>を示している。図2では、炭種が異なると炭材の性質に起因してY<sub>1</sub>が異なってくることがうかがえる。

以下には、滞留時間θと各種物性試験の結果を

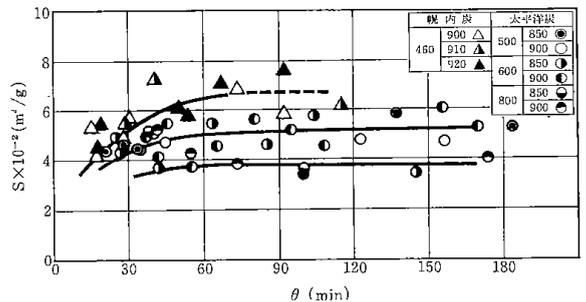


図3 表面積

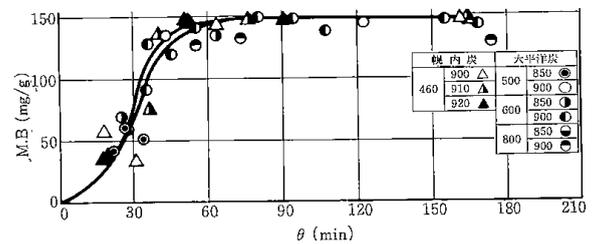


図4 メチレンブルー値

対比して示す。

滞留時間θと内部表面積Sとの関係は図3のように得られた。T<sub>8</sub>の場合の内部表面積は余り大きくなく、H<sub>4</sub>の場合約600m<sup>2</sup>/g、T<sub>5</sub>およびT<sub>6</sub>の場合500m<sup>2</sup>/g、T<sub>3</sub>の場合約400m<sup>2</sup>/gであった。

図4には滞留時間θメチレンブルー吸着能M.B.の関係を示した。θとSの関係では、H<sub>4</sub>が最も大きな値を示したが、θとM.B.の関係では、H<sub>4</sub>の優

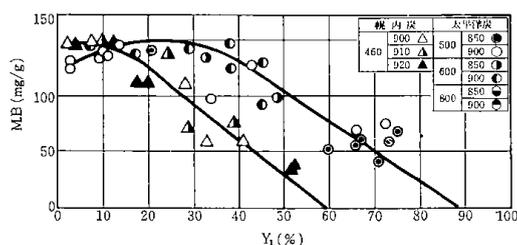


図5 収率とメチレンブルー値

立性は薄れている。

更に、賦活収率 $Y_1$ とメチレンブルー吸着能M.Bとの関係を見ると、図5のようになって、この図からM.Bと対原炭収率 $Y_2$ および $\theta$ の関係を求めると、M.Bが100mg/gとなるような $Y_2$ と $\theta$ は、 $H_4$ の

場合には、 $Y_2=18\%$ 、 $\theta=28\text{min}$ 、 $T_5$ の場合には、 $Y_2=31\%$ 、 $\theta=45\text{min}$ 、 $T_6$ の場合には、 $Y_2=22\%$ 、 $\theta=32\text{min}$ 、 $T_8$ の場合には、 $Y_2=18\%$ 、 $\theta=46\text{min}$ であり、基礎試験の場合よりも滞留時間が5~10min程度延伸している。

以上の結果を賦活収率 $Y_1$ と合せて考えると、 $Y_1$ の低下が速いこと、すなわち炭材の水蒸気との反応性が良好なことは、必ずしも賦活生成物の性状にとって有効ではないように思われる。

内部表面積、メチレンブルー吸着能は滞留時間に対して増加の傾向を示し、やがて一定値に達することを確かめた。

### 3・2 パイロット・プラントによる活性炭の製造

本 間 専 治

本稿は、昭和43年以來の当試験所の幾多の基礎試験の末に、石炭を原料に、坑内ガスを熱源とする良質・低廉な活性炭の製造を試みた中間試験の概要である。

#### 賦活用炭材の製造

砂川炭を粒径2mm篩下(平均粒径0.5mm)に粉碎して原料とした。分析値等は表1に示した。

表1 砂川炭の工業分析値

W%	VM%	FC%	Ash%	$\rho_b$ g/cc
2.81	42.11	49.10	5.98	0.663

賦活用の炭材は、500mm $\phi$ 連続自燃式攪拌流動炉で得られた450 $^{\circ}\text{C}$ 炭化物である。炭材の収率は約70%、粒径2.38mm篩下(平均粒径0.85mm)であった。分析値等は表2に示した。

表2 賦活用炭材の性状

W%	VM%	FC%	Ash%	$\rho_b$ g/cc	$S$ m $^2$ /g
2.19	28.93	61.34	7.54	0.325	4

#### 炭材の賦活

賦活装置の概観とフロー・シートを写真および図1に示した。

ガスホルダー⑧に貯留された燃料ガス(分析例:メタン60%, 酸素5%, 窒素32%, 炭酸ガス3%)



賦活装置の概観

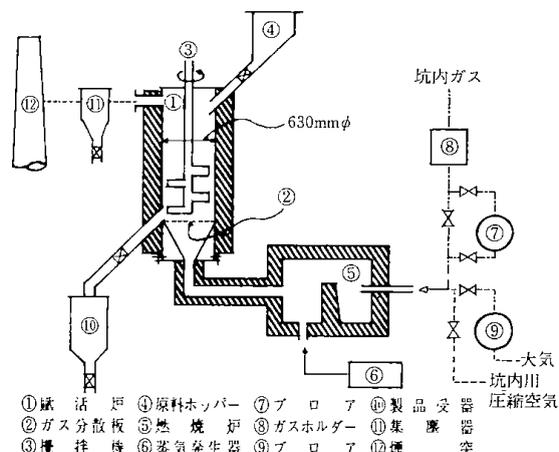


図1 630mm $\phi$ 単段賦活装置

を所定量の空気とともに燃焼炉(炉容積:約0.15m $^3$ )⑤で燃焼させる。これにボイラー⑥で発生した蒸

気を吹き込み(混合濃度：約32%)、賦活用流動化ガスとする。かかる流動化ガスは、流動化ガス導管および交換性逆円錐型流動化ガス分散板(孔径2mmφ、開孔比2%)②を経て、原料ホッパー④から賦活炉(内径630mmφ、高さ2800mm)へ投入した炭材を回分法により流動賦活する。更に、炭材は、攪拌機(12 r. p. m.)③で攪拌され所定の温度と時間賦活された後、バルブを開き製品受器⑩に活性炭が得られる。

流動化ガスの入気温度は1000~1100℃であり、炭材は850、875および900℃で賦活した。

流動化ガスの炉内線速度は、炭材の最小流動化速度から約27cm/sec(室温基準)、水蒸気濃度は約43%であった。

**結果と考察**

賦活生成物について嵩密度、メチレンブルー吸着能、内部表面積、細孔容積等を測定した。

**1) 再現性**

賦活炉の処理能力を予備試験で求め、実作業には50または70kg/回の炭材を使った。結果の再現性は、各賦活温度における操業試験とも良好であった。

**2) 流動化ガス分散板**

改良を重ねてきた流動化ガス分散板は、本装置では炉体への装着と撤去が容易な交換性逆円錐型流動化ガス分散板を用い、実働上好成績をおさめた。

**3) 賦活収率**

炭材の賦活収率と滞留時間の関係を図2に示した。賦活温度900℃の場合の収率は、賦活温度850、875℃の場合および基礎試験の結果に比較して低く、例えば、滞留時間2時間では収率は20%も低く、賦活温度900℃の場合の収率は約20%であった。

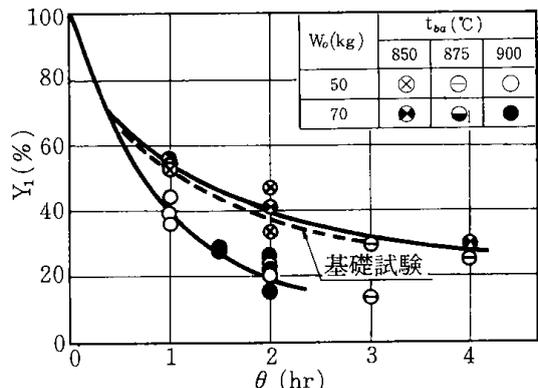


図2 収率

**4) メチレンブルー吸着能**

図3には、メチレンブルー吸着能の経時変化を示した。賦活温度900℃の場合、滞留時間2時間のとき、メチレンブルー吸着能は225mg/gであった。これと同等かそれ以上のメチレンブルー吸着能をもつ賦活生成物を賦活温度850、875℃で製造するには、賦活温度900℃の場合の滞留時間の2倍に近い3~4時間を要することがわかる。

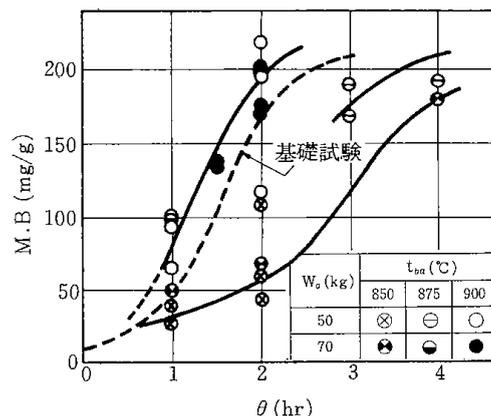


図3 メチレンブルー値

**5) 内部表面積**

図4には、内部表面積の発達する過程を示した。炭材の内部表面積は、基礎試験の場合148mg/g(但し、600℃炭化物)であって、中間試験の場合と異なるが、内部表面積の発達は各賦活温度の場合ともほぼ同様の傾向を示し、賦活温度900℃の場合には、滞留時間2時間で約950m<sup>2</sup>/gであった。

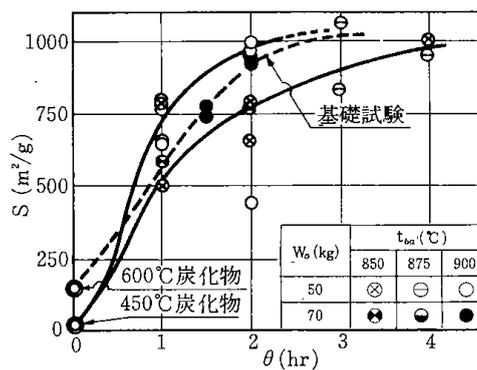


図4 表面積

**6) 細孔容積と分布**

水銀圧入法(測定範囲75~75000Å)により細孔容積とその分布を求めたところ、

- 原炭……………0.03cm<sup>3</sup>/g
- 炭材……………0.23cm<sup>3</sup>/g
- 賦活物……………0.69cm<sup>3</sup>/g
- 市販品……………0.45cm<sup>3</sup>/g

と測定された。賦活生成物の細孔は、市販品に比較して細孔径の大きな分布を示した。

### 7) 生産性

炭材の投入量が50,70kg/回では、滞留時間が同じ場合には賦活生成物の性状に大差を認めがたく

本炉により投入量を70kg/回としてメチレンブルー吸着能180mg/g以上、内部表面積900m<sup>2</sup>/g以上の製品を賦活温度900℃、滞留時間2時間、収率30%を目標に製造するとすればおよそ200kg/dayとなる。

## 3・3 並流多段流動層による活性炭の製造

田崎 米四郎

活性炭製造における賦活工程は、数10分～数時間におよぶことと、粒子の滞留時間分布が製品の品質向上の障害となること等の理由により、流動層の多段化が考えられ、すでに向流型および並列型の多段流動層は実用に供されている。

併流多段流動層も、これらの点に効果ある現象を示したので、賦活装置として応用し、活性炭の製造実験を試みた。以下、この装置の特徴と、賦活実験の概略について述べる。

### 基礎実験

#### 1) 実験装置

並流多段流動層とは、図1に示す様に一段の流動層を分散板(B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>)によって仕切り、粒子は流動化ガスと共に、分散板の穴を通して上段へ移行して行く流動層である。ここでは、アクリル樹脂製の並流三段流動層(内径10cm, B<sub>1</sub>:開孔比1%, 孔径2mm, B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>:開孔比20%, 孔径5mm)により、2mm篩下の石炭粒子を使用して基礎実験を行った。

#### 2) 分級効果

かさ密度( $\rho_b$ )が0.68g/cm<sup>3</sup>の石炭と、0.28g/cm<sup>3</sup>

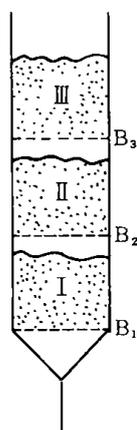


図1 並流多段流動層

の活性炭(メチレンブルー吸着量M.B=54.2mg/g)を混合して $\rho_b$ が0.50g/cm<sup>3</sup>の試料を作り、50分間流動させた時、各段の試料の $\rho_b$ およびM.B値について図2に示す。

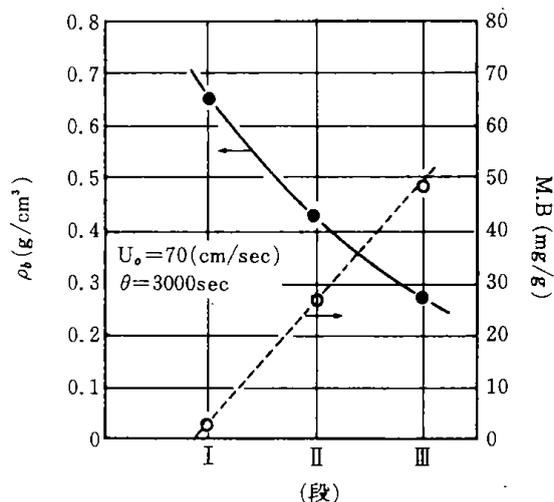


図2 段数効果

図2より、上段になるに従って $\rho_b$ が小さくなり、活性炭が多くなることが分り、Ⅲ段目の試料は活性炭のみのM.B値(54.2mg/g)にほぼ等しい。これは、装置が分級効果を持つことを示しており、流速の小さい程(但し、 $U_{mf}$ 以上)分級効果が現われた。

活性炭は、品質の向上と共に $\rho_b$ が低下してくるので、この性質と装置の分級効果を組み合わせれば、滞留時間分布の面で一段流動層より有利であり、賦活むらのない活性炭を得る事が期待できる。

### 賦活実験

#### 1) 装置および操業条件

現在、市販されている活性炭の性能および当所における回分炉の結果から収率25%以上、

M.B値150mg/g以上の活性炭を目的として図3に示すような連続式並流二段賦活装置(SUS-27製, 内径10.5cm, B<sub>1</sub>:開孔比1%, 孔径2mm, B<sub>2</sub>:開孔比20%, 孔径5mm)を試作した。試料は回分炉と比較するため, 砂川炭(1, 68mm篩下, 450~500~600℃の3回炭化したもので, 炭化収率65%)を使用した。

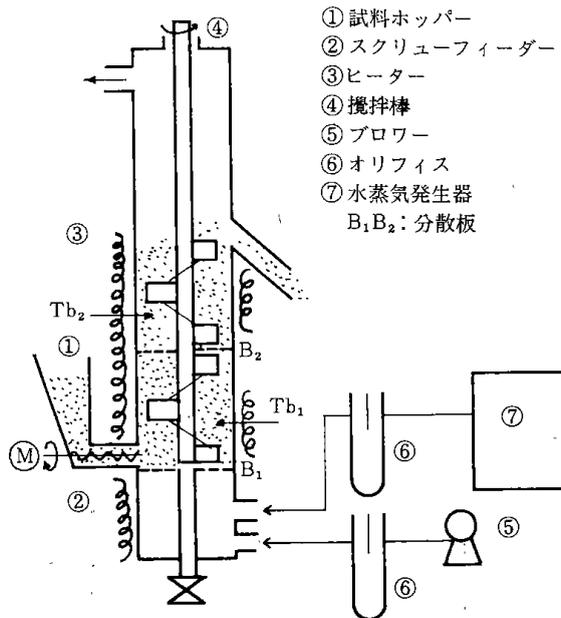


図3 実験装置図

層内温度は, 一段, 二段目共900℃とし, 温度制御は給炭量に合わせて, 外熱ヒーターを制御することによって行った。流動化ガスは, 600~800℃に加熱した水蒸気(U<sub>w</sub>)と空気(U<sub>a</sub>)の混合したもので, 経済性および大型化した場合(内熱式となる)を考慮し, 空気をどの程度混合できるかについても調べた。

## 2) 実験方法

試料はスクリーフィーダによって一段目に入り, 賦活され, 装置の分級効果によって, 賦活の進んだ粒子, ρ<sub>b</sub>の小さい粒子はB<sub>2</sub>を経て二段目へ移行し, さらに賦活された後, 排出される。

## 結果と考察

図4に収率YとM.B値との関係を示す。

U<sub>w</sub>を大きくするに従い, M.B値は増大し, U<sub>w</sub>:U<sub>a</sub>=9:1で目的とする活性炭の範囲に入る。ここで混合を一定(U<sub>w</sub>:U<sub>a</sub>=9:1)とし, 分級効果を上げるため, U<sub>ot</sub>(=U<sub>w</sub>+U<sub>a</sub>)を小さくすると(こ

の時, 空気の絶対量も小さくなるが)さらにM.B値は大きくなり, 回分炉による製品(Y=30%, M.B=180mg/g, 内部表面積=900m<sup>2</sup>/g)に近い活性炭が得られた。

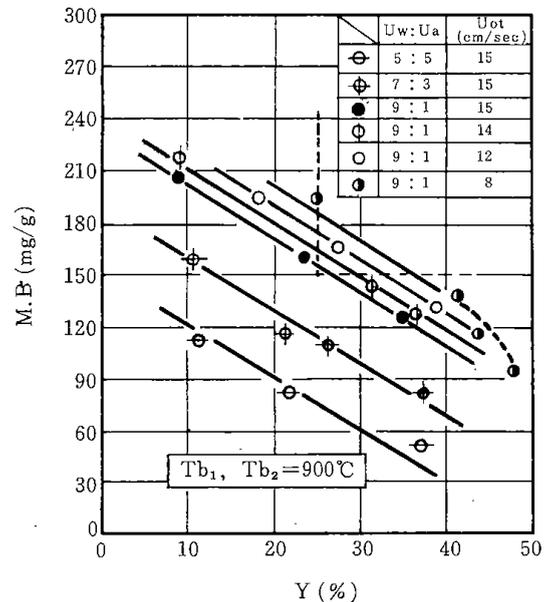


図4 収率とメチレンブルー値

これは, 当初における並列多段流動層から得られたものよりもはるかに大きく, また装置的にも, 運転的にも簡単である。さらに, 長時間運転(9時間)において, ρ<sub>b</sub>の大きい灰が分級効果によって一段目に残り, 製品に混入する灰分の量が押さえられること(一段目からの灰抜きが必要となる)も確かめられた。

以上のことから, 500mmφ炉を試作し, 三井砂川炭, グリフィン炭の流動賦活を行い良好な結果をおさめた。

また並流多段流動層を石炭の流動乾留にも用いて嵩密度の大きい乾留物を得るのにも成功している。

なおこの流動層の名称については, 当所で行われた流動層研究会(1972年7月)において議論され, 並流多段流動層ということにした。

## 参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第8号(1973)
- 2) 河端ら; 化学工学論文集, 4, 1, 69(1978)

## 特許

- 1) 米国第3910849号 活性炭の製造方法および製造装置
- 2) 日本第796796号 多段流動装置による石炭の乾留法

### 3・4 多段流動層による活性炭の製造

田 崎 米四郎

本稿は多段流動層によって空気-水蒸気の混合による賦活を試みた結果の概要である。

#### 原 料

太平洋特細粉をロータリーキルンで、水分5%程度に乾燥し、2mm以下のものを使用した。

#### 実験装置

図1に示すもので、一段目の乾留炉は径300mm、

層高500mm、分散板は孔径2mm、開孔比1%であり、攪拌機回転数は10 r. p. mである。二段目の乾留炉は径200mm、層高330mmであり分散板その他は一段目と同じである。三段目は賦活炉で径500mm、層高500mm、(上部溢流管を用いた場合800mm)である。攪拌機回転数は10 r. p. mであり、分散板は前段と同様である。

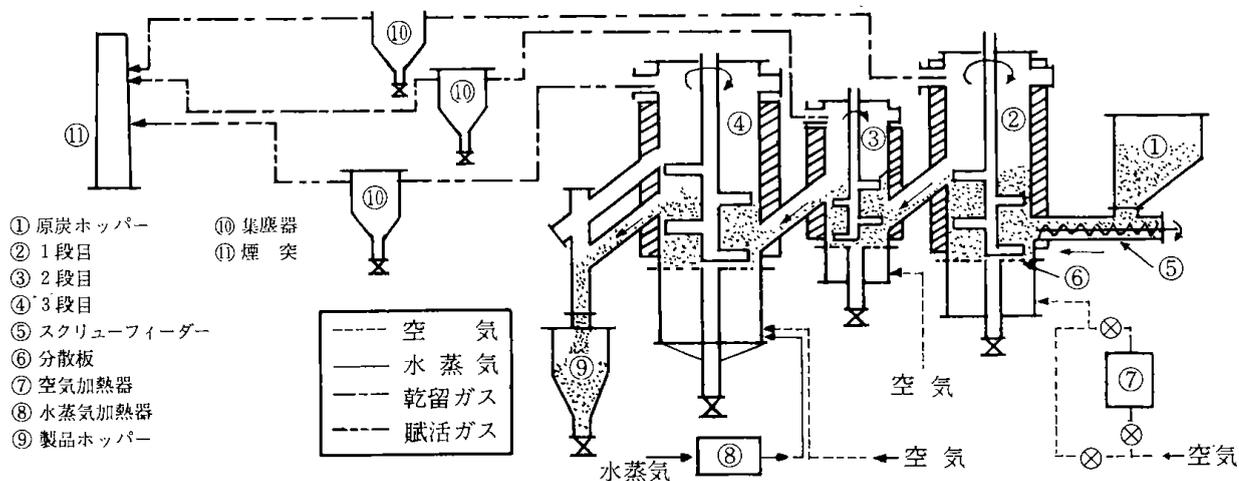


図1 実験装置のフローシート

材質は、一段、二段はSUS27、三段目はSUS42を使用した。原炭処理量は、一段目の温度500℃、流速20cm/secで100kg/hr、流速15cm/secで80kg/hrである。

原料は、スクリーフィーダーにて一段目に入り、乾留されて二段目に入る。二段目でさらに乾留され三段目に入る。三段目では、賦活されて活性炭となり製品ホッパーに入る。

一段目の温度制御は、自動給炭量制御方式を用いた。二段目は、空気量制御方式をとった。三段目は、加熱した水蒸気(約350℃)と空気を混合させ吹込んだ。本実験の場合は、主に空気流速6cm/sec + 水蒸気流速6cm/secと、空気流速8cm/sec + 水蒸気流速8cm/secにて行った。

#### 操業条件

一段目層内温度は450または550℃であり、二段目層内温度および三段目層内温度は800~900℃と

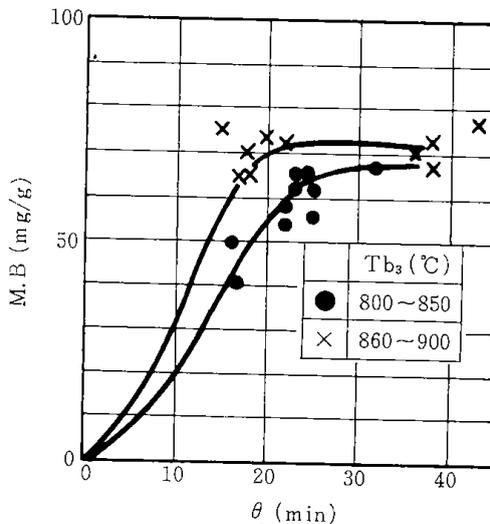


図2 メチレンブルー値

した。

滞留時間と収率の関係を図2に示した。

(32)

また、収率とメチレンブルー吸着能の関係を図3に示した。これらの表面積は400~500m<sup>2</sup>/g、嵩密度は0.2g/cc程度となっている。この方法は、おそらく最も簡便な活性炭製造法であろうと思われ、図3において基礎試験(外熱、水蒸気100%、回分方式)と比較すると、賦活過程の初期においてほぼ平行に進んでいるが、20%以下となると灰化による頭打ちの傾向を示す。

従って、この点を選んで粗活性炭あるいは高度な賦活用炭材製造法として考えるべきである。

三段目の賦活炉のみを用いて回分式で0.5~2.0mmのバーク(針葉樹樹皮)を賦活し、メチレンブルー吸着能224mg/gの活性炭を得ている。

また、一、二段を用いて石炭の多段乾留も行った。

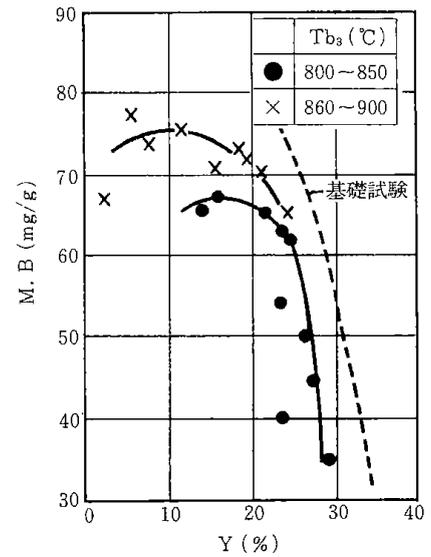


図3 メチレンブルー値

## 第4章 廃棄物処理技術

### 4・1 流動層による塩化ビニル樹脂の脱塩化水素

田村 勇

公害防止技術の一つとして、高分子廃棄物の処理技術の確立が急がれている。高分子廃棄物の処理法としては焼却処理、破碎処理、分解処理、微生物処理等が考えられるが、当所では塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂等の焼却、熱分解処理を媒体流動層によって行うことを目的とし、その装置特性の研究を進めている。

高分子はその種類によって燃焼時または分解時の特性が異なる。塩化ビニル樹脂は50wt%以上の塩素を含有し、従来の焼却炉による処理では、塩

化水素ガスを発生し、炉材の腐蝕と有毒ガスの回収除去が大きな問題となる。したがって従来、固体廃棄物処理がシステム化するにつれて、塩化ビニル樹脂の塩素分を除去する前処理を行うことが必要となる。このため、媒体流動層により比較的低い温度で分解し、塩化水素を吸収することを目的とし一連の実験を進めた。

#### 装置と処理方法

装置の概略を図1に示す。砂、灰等の媒体粒子を空気により流動させ、予め400℃ほどに加熱して

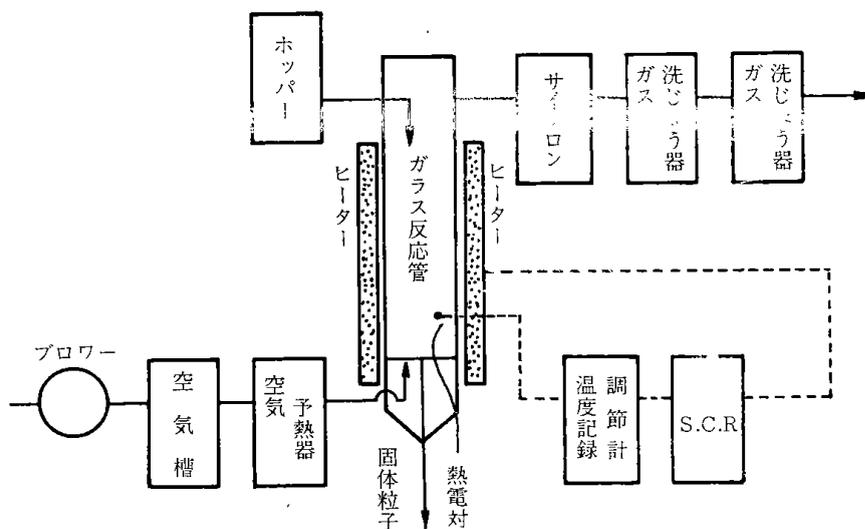


図1 実験装置概略図

おく。そこへ直径5mmφ程度に破碎した塩化ビニル樹脂を媒体粒子中に20wt%または40wt%ほどに混合し、流動層下部からフィードする。層内にフィードされた塩化ビニル樹脂は、最初30秒程度の時間内では媒体の砂と熱交換し、膨張し、黒色となる。この段階では、塩化水素はまだそれほど発生していない。0.5~2分では主として塩化水素ガスが発生し、ほぼ球形の塩素分を含まない複雑な炭素化合物となる。その見かけ密度は0.2~0.3 g/cm<sup>3</sup>程度であり、層上部に浮遊し、溢流管を通し

て系外へ排出する。この炭化物粒子は媒体粒子と共に排出されるが、ふるい等により簡単に分離できる。また発生した塩化水素ガスは、水に吸収させ塩酸として回収する。

#### 媒体流動層の処理特性

塩化ビニル樹脂を媒体流動層で熱処理し、脱塩化水素反応を行わせる特徴として以下の事が考えられる。

図2に処理速度を変えたときの層内温度と塩化ビニル樹脂の重量残留率(r)との関係を示す。脱

(34)

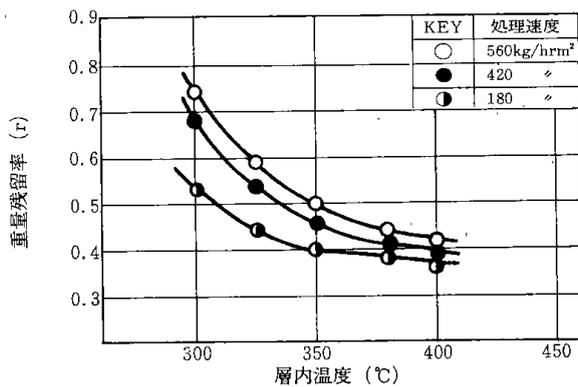


図2 重量残留率

塩化水素処理操作ではrは0.4程度が望ましいが、処理温度が380~400℃では180~560kg/hr·m<sup>2</sup>を処理することが出来る。操作条件によっては1000kg/hr·m<sup>2</sup>の処理も可能であろう。

つぎに、媒体流動層はその温度制御性が良い。

樹脂の処理温度が400℃をこすと燃焼しやすい条件となる。また図2でわかるように、温度が高いほど処理能力が大きいので、燃焼しない範囲での最高温度で処理、制御することが望ましい。このためには装置の温度制御性が良いことが要求されるが、媒体流動層は他の装置に比べて、制御性が良いことが大きなメリットになっている。

以上、媒体流動層による塩化ビニル樹脂の脱塩化水素処理について、その概要について述べた。残渣を活性炭とする試験研究も行い、良好な結果を得た。

### 参考文献

- 1) 田村ら：化学工学協会36年会，D 311(1971)
- 2) 石橋ら：北海道工業開発試験所報告，第8号(1973)
- 3) 田村ら：化学工学協会39年会，E 209(1974)
- 4) 田村：化学工学協会第9回秋期大会，D 305(1975)
- 5) 田村ら：北海道工業開発試験所報告，第15号(1977)

## 4・2 流動層によるポリエチレンの液化・ガス化

西崎 寛樹

従来の流動層で処理可能な対象物は、気体-固体にかぎられていた。また石油のクラッキングなどの液を扱う場合においても、ナフサ等を粉霧状にして流動層内に供給しガス化する方法がとられてきた。

当試験所における研究対象物も、石炭の乾留、

その他炭化物の炭化、燃焼、活性炭の製造などであったが、操作法と装置構造を適当に選択することにより、スラリー状のものや、プラスチックのような熱に溶けてドロドロするような物質、水溶液など、いかなる対象物体、物質でも処理できることが、本研究の結果明らかとなった。

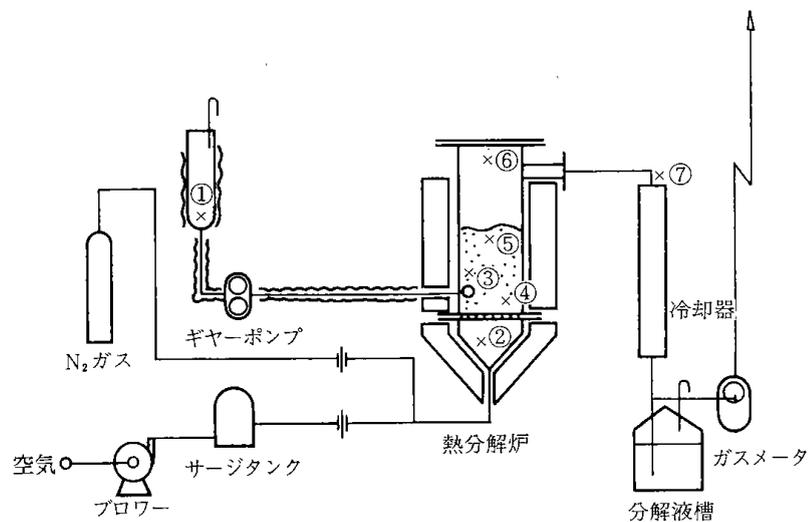


図1 熱分解液化実験装置

流動層によるプラスチック廃棄物の処理法には、流動熱媒体として砂や触媒などを用いるのと、処理物をそのまま流動化処理する方法とがある。また処理物を粉砕して粉状で送る方法と液のまま送る方法と蒸発させて送る方法がある。

プラスチック廃棄物中のポリエチレンを流動層を用いて熱分解して液化またはガス化する方法として、本方法は図1のようなフローの装置を使用した。ポリエチレンは130℃以上に加熱すると融解し、400℃付近で熱分解が起こる。そのため、原料プラスチック(ポリエチレン)を250~300℃に溶かして、流動層の中に供給する。流動層の中はあらかじめ流動化開始速度(Umf)よりやや大きいガス速度で窒素ガス、スチーム、空気、その他の還元雰囲気を通して、分解温度以上に保たれている。分解した生成物はクーラーで冷やされて液となり回収され、残りはガスとなってパージされる。

反応炉は内径108mmφ、長さ1000mmのステンレス製で、下部には分散板として、厚さ1mm、孔径1mmφ、開孔比0.85%のステンレス板を使用している。

処理量は0.1~2.0kg/hr、温度450~550℃で液の収率が90%以上で、残渣カーボンはゼロ、残りはガスとして、キャリアーガスと共にパージされる。キャリアーガスはこの温度範囲では窒素、空気いざでも可能で、ガス流速は3.0cm/sec以下にした。生成物は、ほとんど直鎖状の炭化水素で、それは70~80%であり、化合物の炭素数は15~23位である。処理温度が600℃から700℃で、上記処理速度で

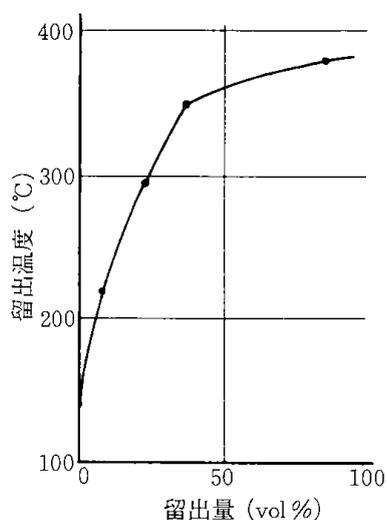


図2 450℃で処理したポリエチレンの液のエングレー曲線

は、液、ガス、カーボンが生成し、空気をキャリアーガスとすると一部酸化が起る。700℃を越え850℃位までは処理物のほとんどすべてが、ガス化し残りはカーボンとなる。その収率は、大まかにカーボンが25wt%位、他はガスとなる。ガス組成はポリエチレンでエチレン収率が40~50wt%、ポリプロピレンではブテン、ブチレン、プロピレンを合わせて50~60wt%以上の収率となる。この温度範囲では空気を送ると酸化が起り、ガスの収率が低くなる。酸化反応がない場合の熱分解による様子を知るために、主に窒素ガスを流動化ガスとした。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリスチレンなどのポリオレフィンを熱分解する場合、オレフィン収率を高めるためには還元雰囲気の方が良く、還元雰囲気で作するには分解熱の供給法が問題となろう。また回収したガスや液を化学原料として使用するには、成分分離が必要である。石油化学工業の中にポリマー用の熱分解炉を設置するだけであとは現在の分離、精製装置にかけて処理すると、再び化学原料がサイクルされて、高分子モノマーが製造される。そのような場合にも流動層は有効な反応装置として適用されると考えられる。

本研究では流動層の温度が均一であるという特性を利用し、物質移動の不均一性は層内をUmf近傍に保つことにより、気泡の発生を少なくするなど、処理物質に適合した操作を行う必要があった。

プラスチックの流動層による熱分解は、その反応機構と分解速度、流動層内の挙動、物質収支・エンタルピー収支などについて検討が進められている。ポリスチレンについては実用装置が稼動した。ポリプロピレンの合成時に生成するアタクチックポリプロピレンは、廃棄物が多いことから種々研究されたが、合成工程の改良等により、発生量が減少しているため、実用化には致っていない。我国よりも米国や中国から関心を寄せられている。

#### 参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第15号(1977)
- 2) 西崎, 遠藤: 化学工学論文集, Vol. 3, No. 3, 219(1977)
- 3) 西崎, 吉田, 遠藤: 化学工学, Vol. 41, No. 7(1977)
- 4) 西崎, 三井: 高分子, Vol. 26, No. 5(1977)
- 5) 西崎: 公害と対策, Vol. 13, No. 8(1977)

- 6) 西崎, 遠藤, 吉田: ケミカルエンジニアリング, Vol. 22, No. 11(1977)  
 7) 西崎, 榊原, 吉田: PACHEC '77 Proceedings

- P. 161(1977)  
 8) 西崎, 榊原, 吉田, 遠藤: 日本化学会誌, 1977, Vol. 12, P. 1899

### 4・3 ポリエチレン・ポリプロピレンの部分燃焼によるガス化

齊 藤 喜代志

近年, プラスチック使用量の増大により, その廃棄物の処理が問題となっており, 二次公害の併発を促進する恐れがあるといわれ, 社会的な視野から見なおされている。そのために, 処理技術, 装置の確立をつよく要求されている現状である。

当試験所でも, 流動層を用いて研究を行ってきた。その中で, ポリエチレン, ポリプロピレンの部分燃焼法によって, ガス化に利用できる知見を得たので述べる。ポリエチレン, ポリプロピレンを処理する装置を図1に示した。

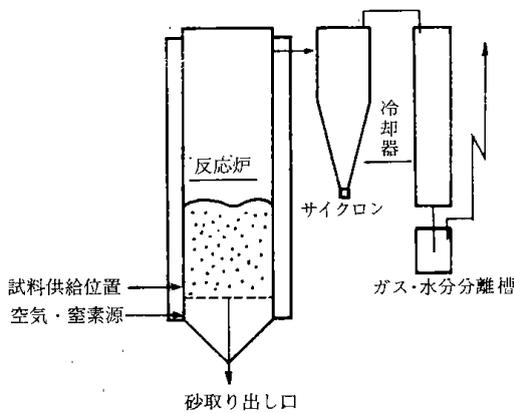


図1 熱分解, 部分熱焼実験装置

反応炉は, 0, 3mmの砂が流動化する流動層で, 内径110mmφ, 分散板からの高さ1000mmのステンレス製である。分散板も, ステンレス製であり, 孔径1mmφ, 開口比1.5%の多孔板を使用した。流動層高は静止時の重量を維持するように調整した。試料は5mmφのペレット状の物を使用した。供給方法は試料単体を流動層内下部の位置に, 冷却しながらスクリーフィーダーで連続的に供給している。

ポリエチレン, ポリプロピレンは, 窒素ガス雰囲気内350~400℃間で熱分解を起こし, 空気雰囲気内280~330℃間で部分燃焼を起こす。ガス化はガス雰囲気の違いと, 吹込み条件によって異なる

が530℃以上であれば十分可能であることがわかった。したがって, 反応炉はガス化温度以上に加熱したのち, 試料とガスを所定の速度で供給することが実用的である。分解ガスはクーラーで水とガスに分かれる。

#### 分解温度の影響

窒素ガス雰囲気内で砂を流動化する流動層でポリエチレン, ポリプロピレンの関係を調べた結果, 600~900℃の範囲ではガスとカーボンに分離される。その収率はガス85~90wt%となる。分解ガス成分は水素, およびカーボン数4までのガスになる。700~750℃付近にエチレンガス成分のピークがあり, 温度によって影響されることがわかった。オレフィンガス収率は窒素ガスを除いて40~50wt%

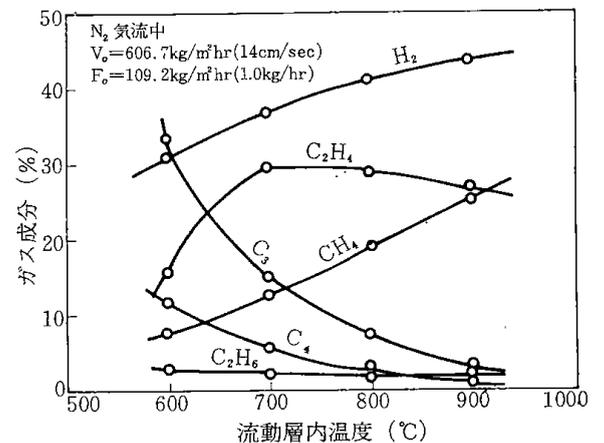


図2 窒素雰囲気内600~900℃でポリエチレンとポリプロピレンを処理したガス成分

である。カーボンは砂の表面に付着する。

#### 部分燃焼によるガス化

従来, 都市ガスは, 石炭やコークスを原料として発展してきた。今日では, それらにかわって天然ガス, 炭鉱ガス(メタン系), 製鉄所ガス, LPG, 石油留分, 原油なども用いられてきた。

ポリエチレン, ポリプロピレンを流動層で一

部燃焼させ、その燃焼熱によって分解を行う方法は見あたらない。空気を用いるため、反応生成ガスが窒素ガスなどで希釈されたり、試料の一部を燃焼して消費される。そのため、反応生成ガスの有用性の評価が重要となり、最小限に許される空気量で部分燃焼させなければならない。この方法は、反応装置壁を用いて加熱するのと違い、伝熱効率が高い、試料が高発熱量(10000 kcal/kg)であるなど、流動層の特徴を利用するこ

とができた。試料供給量は3 kg/hr(ポリエチレン2 kg/hr, ポリプロピレン1 kg/hr)空燃費1/10~2/10, 層内温度650~800℃, 総発生ガス量5.5~6.5 Nm<sup>3</sup>/hr, 可燃性ガス30~35wt%であった。オレフィンガスは21~27wt%であった。熱量は2800~3700 kcal/Nm<sup>3</sup>を得た。

#### 参考文献

- 1) 齊藤ら：化学連合東北地方大会，P. 15(1971)

## 4・4 ポリエチレンの流動燃焼

齊藤 喜代志

プラスチック製品は、日常用品や工業用品などに使用されている。それらの廃棄物の処理方法には、投棄(うめたて)、燃焼、資源回収としてガス化、オイル化が考えられている。本実験では、ポリエチレン(PE)を流動層を用いて燃焼させ、完全燃焼に至る処理方法及び操作条件を検討した。

#### 試料

試料は高圧法によるPEを用いた。その形状は2×4mmφの円盤状ペレットであり、総発熱量は12000cal/gである。

#### 実験装置と方法

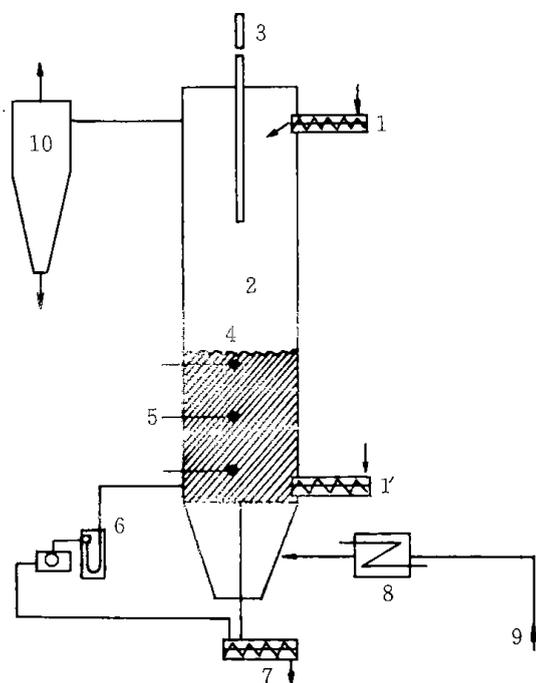
実験装置のフローシートを図1に示す。本体は、内径200mm, 高さ1000mmのステンレス管を用いた。分散板は、孔径1.0mmφ, 開口比が1%の目皿を用いた。流動化粒子として石炭灰を用い、流動層高は、ほぼ200mmに保った。PEは流動層下部へ冷却しながら連続的に0.3~1.35kg/hrの速度で供給した。空気の空筒速度は20℃基準で3.3~19.0cm/secである。流動層内温度は空気速度とPE供給速度を制御することによって温度を調節した。

#### 実験結果

PE 1kgを完全に燃焼するに要する理論空気量をとって、これを空気比(m)が1とする。表1に空気比1でPEの供給量を変化させ、層内温度650~925℃の範囲で排ガスを分析した結果を示した。実験温度範囲内では、全般的に若干のH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>などの未燃ガスが分析されているが、mが1近傍

表1 流動層内温度と排ガス成分

流動層内温度 (℃)	排ガス成分 (Vol%)						
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
650	0.5	1.4	11.7	81.0	3.0	2.0	0.4
700	0.2	2.4	13.5	81.0	2.0	0.9	0
805	0.3	3.5	12.7	81.5	1.6	0.4	0
925	0.1	4.2	12.2	81.5	1.2	0.8	0



- 1,1'. スクリューフィーダー 6. レベル計  
2. 反応器 7. 排出スクリュー  
3. ガスサンプラー 9. ヒーター  
4. 流動層 9. コンプレッサー  
5. 熱電対 10. サイクロン

図1 燃焼装置

(38)

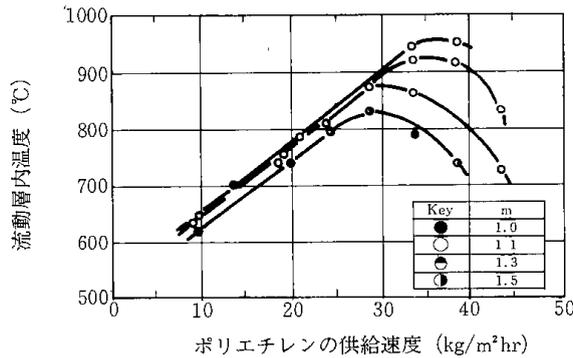


図2 酸素過剰でのポリエチレンの供給速度と層内温度

でもほとんど完全燃焼が可能であることを示している。

つぎに、PE供給速度に対して、mが1以上の

範囲において、操作条件との関係を検討したものを図2に示す。

吹き込み空気量が大きい場合は、層内温度はむしろ低下する傾向が認められた。

また、表1に示した通り、同一なmでもPE供給量が異なる場合、層内温度の高い方が残存酸素量が多くなっている。これは、媒体物の粒径、層高などの流動層内の流動状態による影響と考えられ、検討が必要であろう。

#### 参考文献

- 1) 齊藤ら：北海道工業開発試験所報告，第15号，P.30 (1977)
- 2) 齊藤ら：産業公害7，429(1972)

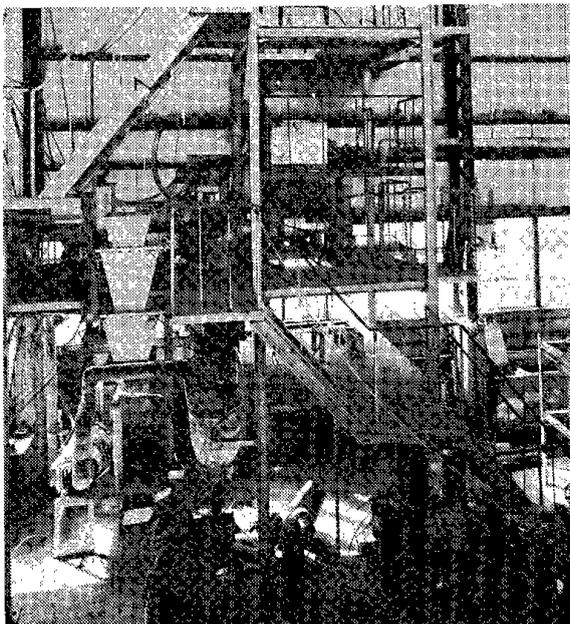
## 4・5 廃タイヤの流動乾留

新川 一彦

最近、廃タイヤが新たな廃棄物となり、この処理対策が自動車タイヤ業界の課題となっている。

わが国の廃タイヤは、年間、約3900万本発生していると予想されている。このうち、再生利用されるのは全体の約30%で、残りは焼却又は投棄処理となっている。

このため、年年廃タイヤが増加し、その処分に頭を痛めているのが実情のようである。



廃タイヤ流動乾留装置

そこで、当所では処理法の一つとして廃タイヤを流動乾留して、油とカーボンを回収することを試みた。

最初に、大型廃タイヤを微粉碎したものを原料として6inφ炉による試験を行い、この結果をもとに、中間試験を行った。

#### 原 料

中間試験に使用した原料は、基礎試験の時のように、微粉碎すると、粉碎コストが高くなるため約50mm角程度に粗粉碎したものをを使用した。この中には約3%位、針金が入っているが、磁選で取除いた。

#### 装 置

装置は写真に示すもので、炉の径は300mmφ、層高500mm分散板の孔径は2mmφ、開孔比1.5%、である。

攪拌機の回転数は毎分10 r.p.mで、流動化ガスには空気を使用した。

温度制御は、粗碎原料供給のためのスクリーフィーダーの開発とホッパー棚吊防止用解碎機の開発によって自動供給量制御方式をとり±10℃に制御する事ができた。

#### 実 験 結 果

図1に、空気量と原料処理量の関係を示した。

図2に、分解温度と収率の関係を示した。この

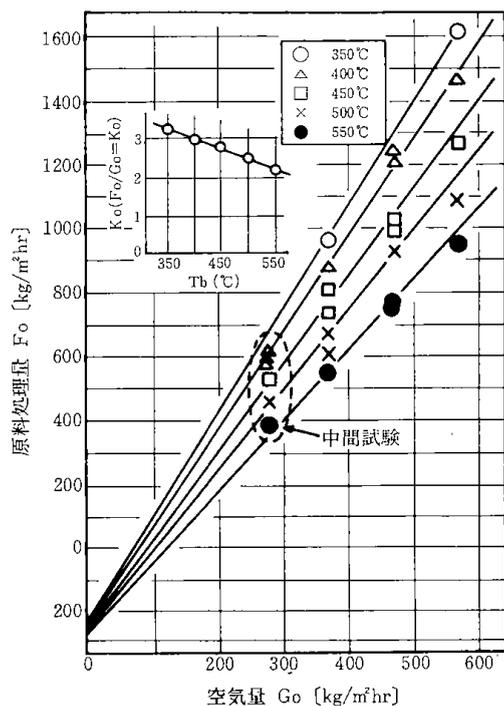


図1 処理量

図からわかるように、操作条件としては400~500℃が適当であり、カーボンが約30%、油は40~50%、ガスは20~30%生成する。

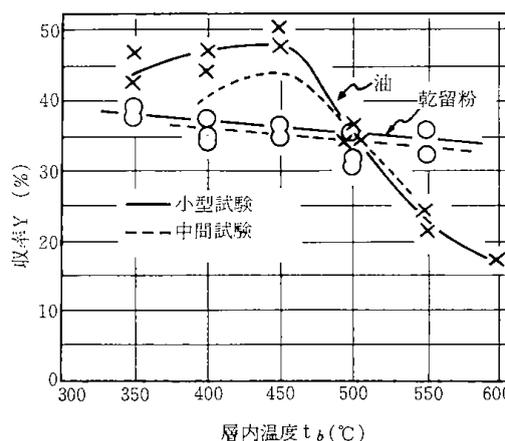


図2 収率

以上の結果、連続流動乾留が可能であり、充分高い精度で運転できた。排ガスは、自燃が可能であり、完全燃焼した。その他、二、三の改良を加えれば、充分、工業化し得る見通しを得たので、現在、企業化開発を検討中である。

参考文献

- 1) 新川ら：化学工学, 38, 385(1974)
- 2) 新川ら：化学工学協会38年会, E 303(1973)

4・6 流動層による含砂廃油の処理

出口 明

廃油から油成分を回収することは、かなりの都市で試みがなされ、また軌道に乗ってきている。しかし、スラッジ状廃油および廃油処理施設から出るスラッジについては、そのまま焼却するか、重油等と混焼処理しているのが現状であろう。

我々はエネルギーの有効利用という視点から、媒体流動層により廃油スラッジから油成分の回収を目的として一連の試験を行っている。

装置

図1に実験に使用したプロセスのフローシートを

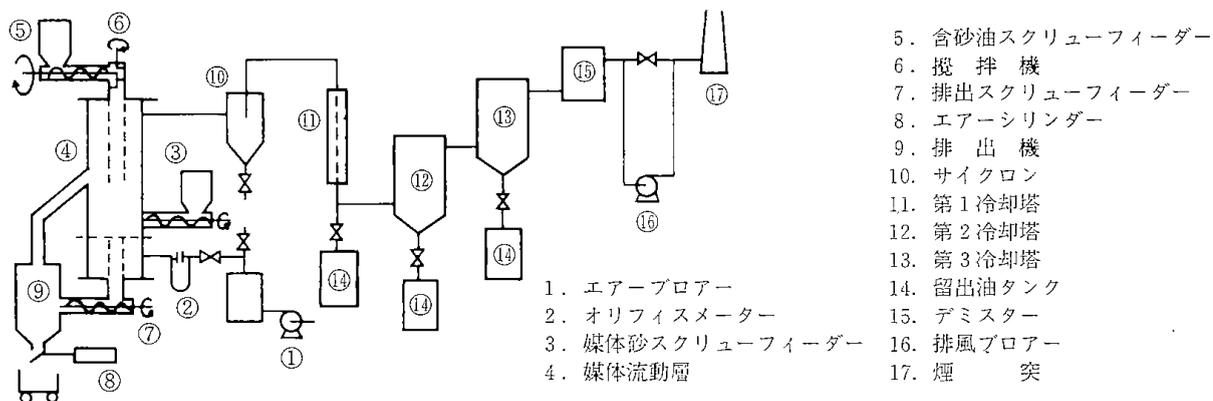


図1 実験装置フローシート

(40)

示す。流動層下部から流動化ガス(空気)を吹き込み、流動媒体はスクリーフィーダーから供給している。スラッジは層直上のフィーダーにより供給し、加熱は層の側面に巻いたヒーターにより電氣的に行った。

流動層本体は内径が200mmφ、高さ800mmであり目皿は水平方向に対して15°の角度をもつ円錐状のもので、開孔比1%,孔径1.5mmφのものを用いた。

#### 実験方法および結果

最初、処理条件等を把握するため、A重油と流動粒子と同じ豊浦標準砂(平均粒径0.19mmφ)とを重量比で1:3に混合したものをモデル・スラッジとし、加熱分離試験を行った。実験方法は、層内温度を一定にした後、スラッジを一定速度で供給した。また加熱量も各実験毎一定である。一定時間後、平衡温度を求め、排出された砂、分離した油成分を秤量した。油成分については蒸留曲線を求めた。

表は実験結果の例で、処理温度の上限は安全性の点から300℃程度であり、下限は今回の条件下では層内の油成分の残留量が多くなる245℃であ

実験番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
層内温度(℃)	300	285	285	250	245
空塔速度(cm/s)NTP	8	8	8	8	8
含砂油供給量(kg/hr)	3.9	10.0	8.0	8.0	8.0
留出油量(kg/hr)		1.35	0.61	1.15	0.84
油回収率(kg/hr)		54.0	30.5	57.5	42.0
比重(15/4℃)			0.844	0.844	0.842
排出砂の状態	さらさらな状態				ややべとつく

った。なお300℃以下の安定した操作条件の範囲内では酸素の消費はみられなかった。

実験中で問題となった点は流動化ガスとして空気を用いているため、燃焼による爆発を防ぐことで、これらについては層内温度のコントロール、流動状態の安定化等によって防ぐことができた。油成分の回収率は今回の実験では42~58wt%と低かったが、デミスターの設置、ならびに冷却装置の性能を向上させることにより高めることができよう。回収された油成分の蒸留曲線は220~260℃の低温領域で多少の差異があるが、それ以上の温度領域では、ほぼ試料として用いたA重油の蒸留曲線と同じであった。また処理温度による差異は認められなかった。

次に、札幌市のある廃油処理センターから排出される廃油スラッジを本実験装置により、同一の方法で処理を行っている。廃油処理施設から廃油スラッジとして排出されるものは、タンクボトム、油水分離(遠心分離)およびろ過の残渣物等がある。今回、実験を行ったものは遠心分離機とろ過残渣物で、それ自体は投棄、燃焼処理も難しいタール状のものであったが、本実験装置により液状物と固形物(チャー状)とに完全に分離することができた。処理温度は300~550℃で、この場合、砂とA重油とのモデル・スラッジと異なり、酸素の消費がみられた。これは層内でいくらか安定した燃焼をしているものと考えられる。なお、試料が多少の水分を含有していても安定した処理が可能であった。

#### 参考文献

- 1) 出口ら：化学工学協会第9回秋季大会，C307(1975)
- 2) 田村ら：北海道工業開発試験所報告，第15号(1977)

## 4・7 含浸乾留法による液状廃棄物の処理

本 間 専 治

熱硬化性樹脂の生産工程から出る廃棄物は、キシレン、トルエン等と混在して処置されることが多く、その液状廃棄物は、高粘度でゼラチン状のものも含まれており、安全な燃焼処理は極めて困難である。

ここでは、このような廃棄物の処理方法のひとつとして、パーライト等の多孔質無機粉体に、その廃棄物を含浸させ、粉状化をはかった後に、攪拌流動層によって、比較的低温で、効率よくガス

化することを試みたものである。

本方法は、代表例として熱硬化性樹脂系統の廃棄物を扱っているが、その他従来焼却等が困難視された液状産業廃棄物についても、応用し得ると考えて報告する。

### 装 置

装置の概要を図1に示した。塔径155mmφ、塔高110cm、溢液管の位置は分散板上30cmの位置にある。分散板は、穴径2mmφ、開孔比1.5%である。

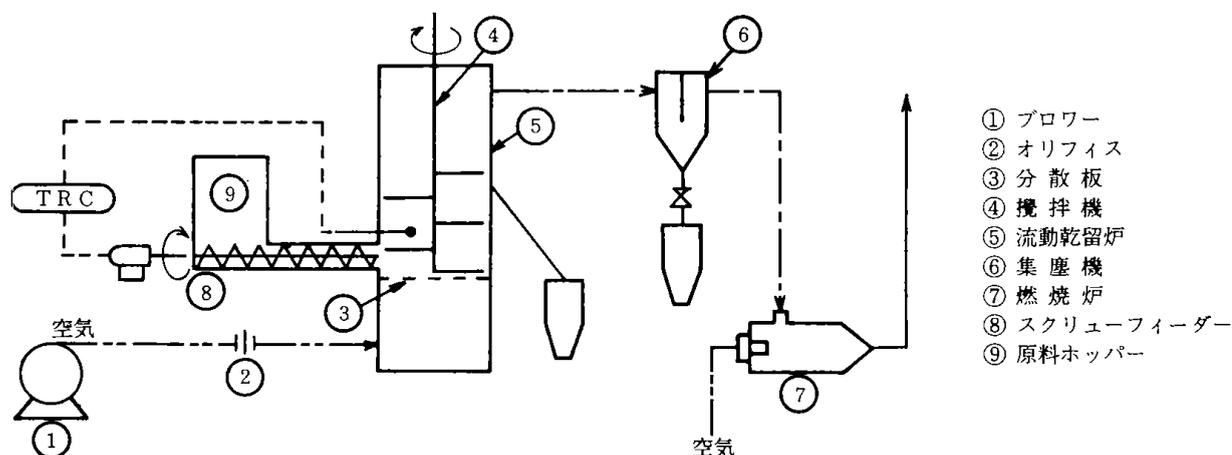


図1 実験装置

攪拌機は、平鉄を45°に溶接し回転はかき上げ方向10r.p.mである。このような分散板方式の流動層で、発熱反応を利用して熱分解を行う場合には、攪拌機がないと、局部的に高温となることが多く連続運転が不可能となる。温度制御はスクリューフィーダーの回転数変化で行った。

### 試 料

ポリエステル、アルキド、メラミン、アクリル、フェノール樹脂等の廃棄物をそれぞれ溶媒に溶解したものと、それらを適宜混合したものを用いた。粘度はおよそ500~1000cpであった。パーライトは、釧路石炭乾留K・K製のものを使用した。粒径は500μ以下で平均粒径が170μである。上記試料の含浸は往復型4枚羽根攪拌機で行った。その際液状廃棄物は充分攪拌して均一化をはかる必要があった。

この含浸試料の熱天秤曲線を図2に示した。

### 実験結果

含浸試料は、常温では円滑に流動化しないので、適当な流速で乾留を行い層内温度の安定度、飛び出し量等によって $U_0$ (cm/sec)の選定をした。因み

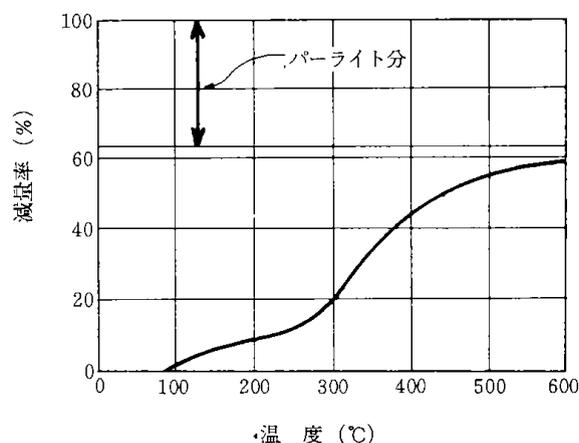


図2 熱天秤曲線

(42)

に、溢流物のUmfは6.5cm/secであった。結果的に7cm/sec(NTP)が妥当であろう。

処理温度 $t_b$ は、図2の熱天秤曲線から、おおよその推定ができる。これによると500~600℃がガス化の最低温度と云えよう。また、酸素との反応から見た場合は7cm/sec, 500℃では反応率が低くなるので、保安上からみても好ましくないので、600℃が適切であろう。

この装置は、原料供給速度Fを変えることによって温度制御を行っているので一定温度を維持する条件で熱収支の結果からFが決まる。熱収支式は

$$FC_p(t_b - t_o) = GXH_r - GC_{pa}(t_b - t_o) - q \quad (1)$$

この関係を示したものである。なお、この実験は廃棄物とパーライトの重量比  $\beta = 1.4 \sim 2.0$  の範囲で行ったものである。

(1)式により

$$\frac{\Delta F}{\Delta G} = \frac{XH_r - C_{pa}(t_b - t_o)}{C_p(t_b - t_o)} \quad (2)$$

となる。この $\Delta F/\Delta G$ は図3から1.8となるがこの値は石炭と略同じであった。この式で $H_r = 3000$ と仮定すれば(石炭の場合, 2900)  $C_p = 0.44$ を得る。ここで $C_p = (C_{pp} + C_{pl}\beta)/(1 + \beta)$ であるが、火山灰バルーンの焼成実験から $C_{pp} = 0.27$ を得ているので $\beta = 2$ の場合,  $C_{pl} = 0.55$ となる。この値は石炭の0.45, ポリスチレン0.6等と比べて略妥当な値でないかと考える。 $\beta$ の変化によるFの影響は、 $\beta = 1.4 \sim 2.0$ の範囲では殆んど現れなかった。

表1に代表的な値を示したガスの燃焼状態は、 $\beta = 2.0, 600^\circ\text{C}$ の場合には充分自燃し得ることを確認

表1 ガス分析

	廃ポリエステル液		廃メラミン液	
	500	600	500	600
$t_b$ (°C)	500	600	500	600
$U_o$ (cm/sec)	7	7	7	7
$O_2$ (%)	4.8	1.5	6.5	0.6
$N_2$ (%)	66.5	67.6	76.0	71.8
$CO_2$ (%)	19.5	20.4	7.8	13.9
$CO$ (%)	6.1	7.0	3.1	7.9
$H_2$ (%)	0.5	0.7	2.3	1.6
$CH_4$ (%)	0.6	0.5	2.0	1.5
$C_2$ (%)	1.3	1.2	1.6	1.2
$C_3$ (%)	0.5	0.5	0.4	0.5
$C_4$ (%)	0.1	0.5	0.1	0.6

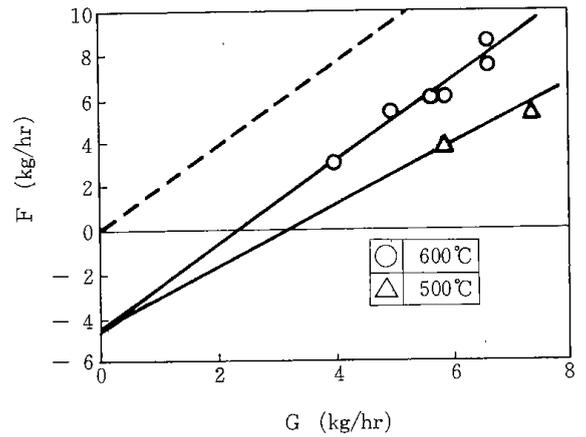


図 3

した。 $\beta = 1.5$ ではやや不十分である。なお本装置は図3に示しているように、保温が必ずしもよくないので、その点が改良されれば、ガス質は向上すると考えられる。

パーライトの回収量はサイクロンとオーバーフローでほぼ1:1であった。なお回収パーライトは黒褐色で10~15%の可燃物を含んでおり循環使用する場合再焼成の必要がある。

以上、著しく取扱いの困難な液状廃棄物を、パーライトを用いて含浸粉状体とし、流動層でガス化処理することを試みた。その結果含浸装置を完備すれば充分実用化し得る見通しを得た。

F : 含浸原料の供給量 (kg/hr)

$U_o$  : 空気の空塔速度(NTP) (cm/sec)

G : 空気の供給量 (kg/hr)

$t_b$  : 層内温度 (°C)

$t_o$  : 室温 (°C)

$C_{pp}$  : パーライトの比熱

$C_{ps}$  : 含浸原料の比熱

$C_{pl}$  : 廃液の比熱 (kcal/kg°C)

$H_r$  : 酸素重量当りの平均発熱量 (kcal/O<sub>2</sub>kg)

X : 反応酸素の重量分率 (-)

q : 壁から放熱 (kcal/hr)

#### 参考文献

1) 河端ら：燃料協会誌, 51巻, 545号, P.712

(1972)

2) 三井ら：化学工学協会第38年会要旨集, E 302

(1973)

3) 西崎ら：化学工学協会第37年会要旨集, E 307

(1972)

#### 特 許

第847395号, 「可燃性液状物質のガス化処理方法」

## 4・8 都市ゴミの流動熱分解

西崎 寛樹

都市ゴミを資源として見直すことが、世界的に取上げられ、我国でも資源化システムの研究として、官民一体の研究が48年度からスタートした。

都市ゴミの組成は、当然のことながら無機物・有機物のあらゆる雑多な物を含み、この中から有機物質を取出すには、それなりの処理が必要である。このシステムは収集、輸送、粉碎、分別、洗滌、熱分解、化学処理、微生物処理、焼却、再生品の利用などが含まれている。

このうち、有機物の熱分解を流動層を用いて行わせ、製品として液で回収することを目的としたのが本研究の中心である。実験にあたり、モデルゴミを合成して試料とした。

### 実験装置及び方法

単一流動層で、流動粒子に砂を利用した。流動化ガスは主に空気を用いた。用いた装置は、内径35mmのガラス管と、150mmのステンレス管の2種類である。

あらかじめ粒子を入れ流動化しておき、400～550℃に加熱した中に都市ゴミ試料を送入する。試料は紙、木、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどを適当な割合で混合したものである。生成したガスを冷却器で凝縮させて液を回収し、

ガスは分析してから燃焼する。残渣物は反応装置の側面につけたオーバーフロー管からとり出す。

### 結果の考察

ゴミの主たる組成はセルロースと水分であるために、この分解と脱水が装置を操作するうえで大きな比重を占める。セルロースのみの分解では条件により異なるが、液状物が30～60wt%、ガスが30%、残渣が15～30%である。この液状物中には20～40wt%の水分が含まれている。又プラスチックが混入した場合には、その分だけ液状物が増加するという加成性が成立する。セルロースの分解油はタール、有機酸、アルコール、アルデヒドであり、ガス中にはメタノール、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>などが含まれている。残渣は、O<sub>2</sub>が完全にとれてCとHのみの化合物となり、分解が進むにつれてCのみとなる。

空気中と窒素中とで分解を比較すると、液状物の生成速度、生成量とも明らかに空気中の方が多く、水分の生成も窒素に比して多くはなかった。酸の関与がセルロース鎖を攻撃して、分解を推進するものと考えられる。

一般にポリマーがゴミ中に入ると多くのトラブルの原因になるが、流動層の場合にはこれがなく

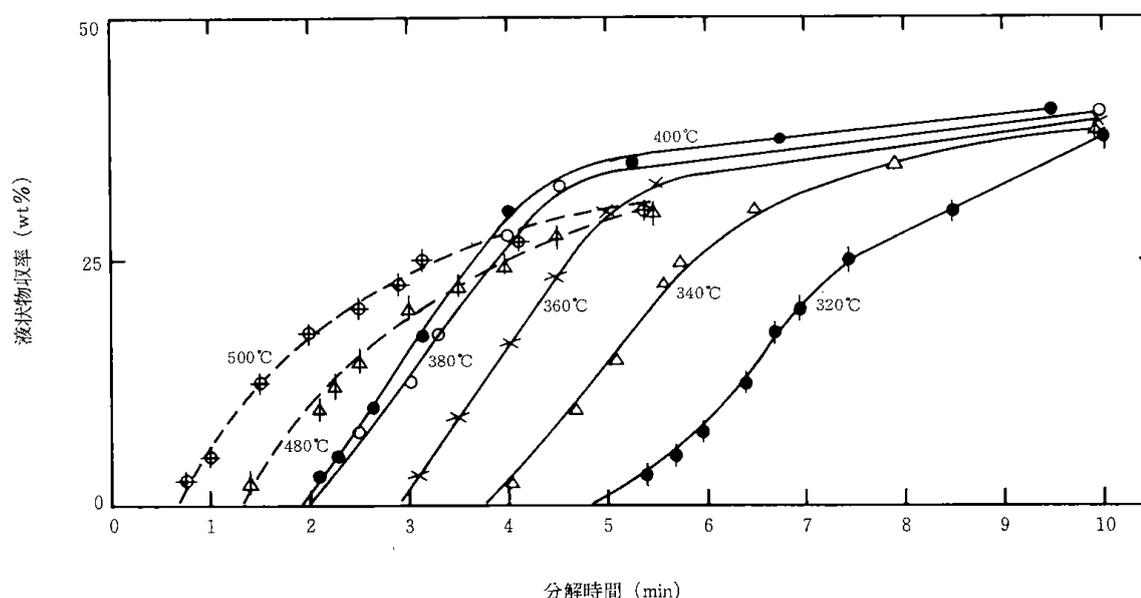


図1 紙の回分式流動層による熱分解(空气中)

スムーズに分解する。むしろ粉砕物のサイズの影響が大きく、処理原料の量と流動化現象が大きくみだれる。例えば、処理量は温度や分解速度以外に、装置容量を決める。この容量とは、媒体の中にどれほどの原料が入り得るかを示すもので、一応ホールドアップ量という。これは、流動化の状態と流動粒子と原料の物性によってきまる。U<sub>0</sub>とホールドアップ量との関係は、あるU<sub>0</sub>に極大値がある。また形状が不均一であったり、大きなものであれば流動層中の一部にたまり、それが発火したり、分散板の目を塞ぐことになる。その他、実用化のためには多くの装置的な問題とともに、凝

縮方法、ガスの処理、パイプラインの問題など未解決なことが多い。

本研究では、400℃以上で処理する場合、反応完結の時定数は3分以下であった。

流動層分解装置にも二塔ガス化装置があるが、これは分解炉と燃焼炉とあり、分解炉の方はスチームで流動ガス化しているため、熱の効率が低くゴミ中の30%が回収できれば良い方であるが、単塔液化法では50~60%が回収され、水分30%までなら充分ペイするという試算もある。他にロータリーキルン方式、固定層、移動層などがあるが、今のところ液化分解法がベストと思われる。他の

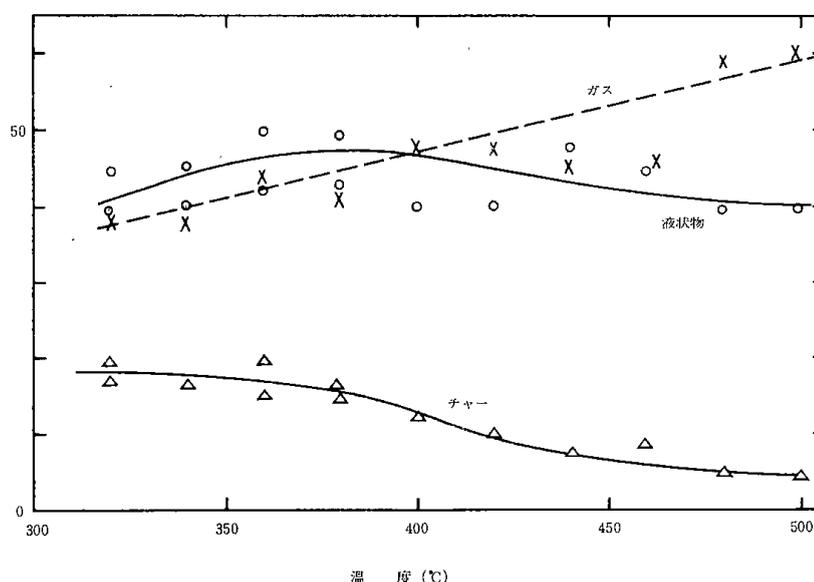


図2 紙の熱分解における温度による収率の変化 (空气中)

方法がほとんど外国技術の導入であるのに比べ、本方法は基礎から開発を始めたもので、出足は遅れているがノウハウその他多くの技術的な蓄積もあることから実用化の可能性も大きい。

なお、48~50年はフィージビリテイスタディを目的とする準大型プロジェクトが進行中で、51年からはさらにデモンストレーションプラントの設計を目的とする大プロがスタートする。本プロジェクトには工業技術院を中心とした東工試、機技研公、資研、北開試と日立、三菱、荏原、月島、その他多くの会社が参加している。

流動層内の粒子と原料の挙動を知るために、高温二次元装置を試作し、高速度カメラで撮影を行っている。

ゴミ成分に含まれる物質数10種をとり上げ、水分、熱量、分解熱、灰分などを測定した。

51年度から装置システムに関する研究および、ゴミの迅速分析法に関する研究が加わり、装置の試作を行っている。

民間委託のデモンストレーションプラントは、物質回収型が横浜市に、エネルギー回収型が東京都に、それぞれ設計建設が進行中である。

#### 参考文献

- 1) 西崎ら：化学工学協会39年会要旨(1974.4)
- 2) 西崎：PPM, vol.5, No.4(1974)
- 3) 戸波：環境創造, vol.4, No.6(1974)
- 4) 西崎, 三井, 吉田：化学工学協会41年会要旨(1976.4)
- 5) 西崎, 吉田：熱管理と公害, vol.28, No.9, 10, 11 (1976)
- 6) 吉田, 西崎, 遠藤：化学工学, vol.41, No.7(1977)
- 7) 西崎：北開試ニュース, vol.10, No.5
- 8) 三井ら：産業公害防止技術, 昭和49年度版

## 第5章 その他の応用技術

### 5・1 小豆餡の流動乾燥

富田 稔

小豆餡は生菓子、ようかんなどの製造に欠くことのできない原料であり、近年ではインスタント食品および氷菓子にも使用されつつある日本特有の食品である。餡を大別すると生餡と乾燥餡があり、生餡は貯蔵性に乏しいが、餡特有の風味を持ち高級製品の原料として使用されている。乾燥餡は貯蔵性に優れているので市場性が高いが、従来の製造方法では乾燥に時間がかかり、水で生餡に戻す場合に復元性が悪く、デンプン臭やザラツキがあるなど風味が失われやすい。また、粉碎工程を経るために細粉が多くハンドリングに問題がある。乾燥餡のこれらの欠点をなくすためには、その製造工程の中で比較的低温で短時間に乾燥し、粉碎工程を経ない必要がある。

本研究では、このことを実現する方式として流動層による生餡の乾燥を行い、復元性がよく、風味の失なわれない顆粒状の乾燥餡を得たので、その結果を紹介する。

#### 実験装置と方法

実験に使用した流動層は内径105mm、高さ500mmで、分散板から250mmの位置に溢流管を付けた鋼鉄

製のもので、その概略を図1に示す。

実験の試料として使用した生餡は、乾燥餡に水を加えて戻した復元生餡(含水率約20%)を作り、これを10メッシュの篩を通して造粒したものである。また風味試験を行う場合には、小豆から直接製造した生餡を使用した。

乾燥実験は、流動層内に乾燥した顆粒餡を入れ、温度150℃の乾燥用空気を吹き込んで流動化させ、層内が所定の温度になるように一定量の試料を5分間隔で流動層頂部から供給して行った。層内が定常状態になった後、連続的に溢流して来る乾燥餡を5分毎にサンプリングして、その水分を測定した。

#### 実験結果

流動層内における餡粒子の乾燥は減率乾燥過程であり、層内の粒子は完全混合状態であるとして餡粒子内における水分の有効拡散係数 $D_m$ ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )を求めた。その結果を図2に示した。流動層内温度45~80℃の範囲内で次式の関係が得られた。

$$D_m = 1.67 \times 10^{-3} \exp(-5.97 \times 10^3 / RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

ここで、 $R$ は気体定数で $1.987 \text{ cal/g-mol}$ 、 $T$ は絶対温度( $^{\circ}\text{K}$ )である。

流動乾燥によって得られた乾燥餡は顆粒状で、

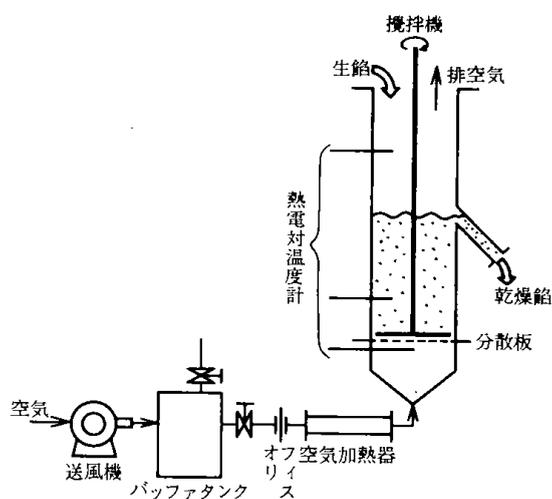


図1 乾燥実験装置の概略図

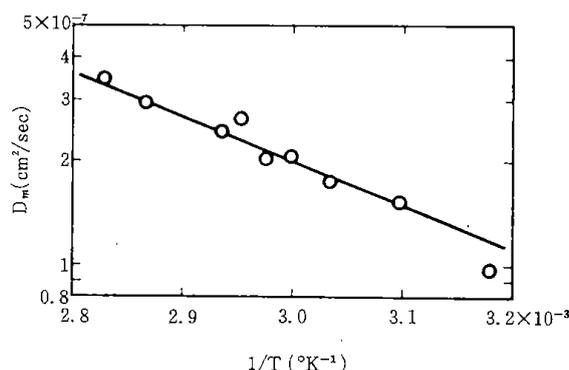


図2 餡粒子内における水分の有効拡散係数 $D_m$

他の乾燥餡に較べて非常に復元性がよく、粉碎されないためデンプン臭およびザラツキがなく、微粉が少ない等の特徴あるものが得られた。

また、砂糖またはソルビトールを添加した顆粒状乾燥餡を作って、顆粒のハンドリングに対する強度の増加を試みた。その結果、ソルビトールが砂糖よりも有効であることがわかった。

この研究は、昭和45年7～12月に行ったホクレ

ン開発研究所への技術指導に関連して行われたものである。

### 参考文献

- 1) 佐々木, 富田, 安達: 化学工学協会北海道大会研究発表要旨集, B-26(1971年8月, 札幌市)
- 2) 佐々木, 富田, 安達: ホクレン開発研究所報告, P.17, P.49(1970)

## 5・2 流動燃焼による悪臭除去

三浦正勝

実用規模における悪臭除去方法としては、数種の方法があるが、今後、悪臭処理に限らず公害処理対策は、処理廃棄物等による二次公害を防止することが重要である。悪臭公害対策の基本は、Weber-Fechnerの法則からも明らかなように悪臭物質を、ほぼ完全に除去しなければならぬ。これらの観点から燃焼脱臭法に着目して検討を進めた。燃焼法によって悪臭成分を酸化分解するには、温度650℃、0.3sec以上の接触時間が必要とされている。

流動燃焼装置は、従来行われている直炎処理装置等に較べ、不必要な局所高温部および低効率の原因となっているコールドスポットが存在せず、必要とする温度の制御が容易である。また、触媒活性を有する流動粒子の使用によって処理温度を下げ除去効率を上げることも可能と考えられる。以上のことから、流動燃焼法による悪臭除去の基礎的検討を行うとともに、活性を有する流動粒子の探索を進めた。脱臭試験物質には、悪臭防止法の規制物質であるトリメチルアミンとメルカプタンを用いた。これらは、主に水産加工場やクラフトパルプ工場より発生し、水洗では取り除くことが困難であり、さらに、閾値(臭気限界濃度)が非常に低濃度であるため広域に悪臭公害をおよぼしているものである。

### 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示す。流動炉は内径51mmφ分散板の孔径は1mmφ、開孔比1%である。流動粒子は珪砂で、粒子径範囲0.25～0.49mm、平均粒径0.35mm、かさ密度1.4g/cm<sup>3</sup>、流動化開始速度8.5cm/secのものを用い、充填層高L<sub>c</sub>は50mmであ

る。炉温は、流動層外部に大小2本のシーズヒータを巻き、小容量のヒータをオン・オフ制御によって一定温度に保った。

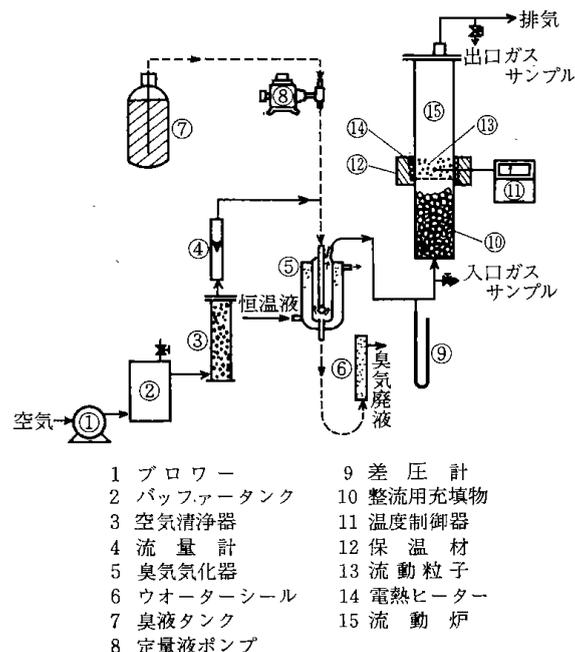


図1 実験装置概略図

悪臭ガスの発生方法は、アミンまたはメルカプタンを含む溶液を気化器に送り、清浄空気と接触させ連続的に発生させた。ガス濃度は、気液接触比によって調整し、約100ppmから1000ppmとした。悪臭ガスの分析はFIDガスクロで行った。

### 実験結果

流動炉内の温度分布を図2に示す。流動粒子層内はほぼ均一に設定温度に保たれ、温度は層上部で急に降下している。このことから、燃焼反応は

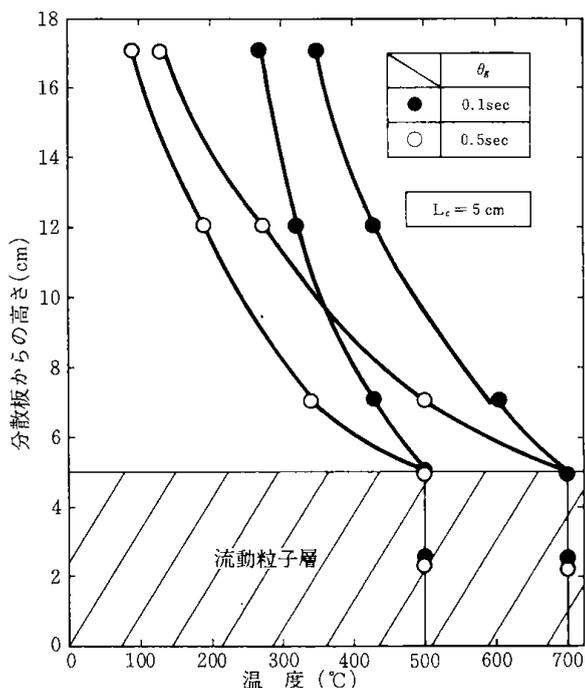


図2 流動炉内温度分布

最高温度部である流動層内で大部分が進行していると推測される。

トリメチルアミン(T・M・A)およびエチルメルカプタン(E・M)の処理温度 $t_b$ 、見掛接触時間 $\theta_g$  ( $\theta_g = L_c \div$  ガス空塔速度)と除去率 $\eta$ との関係を図3、4に示す。これらの図から、T・M・Aを完全に熱

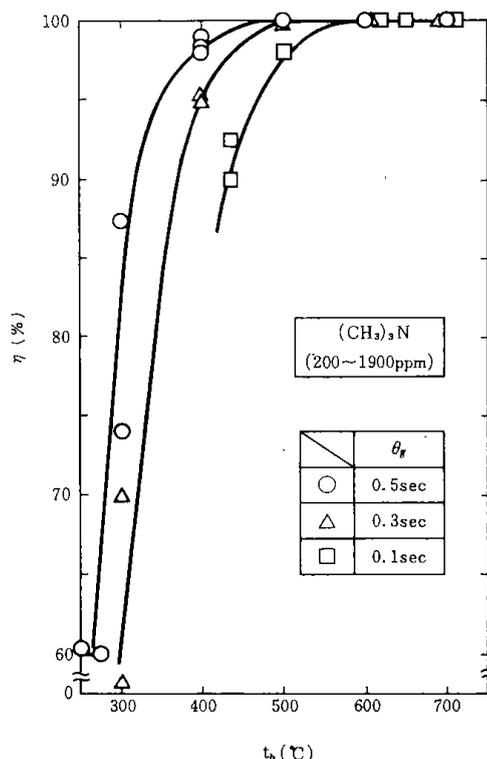


図3 処理温度と(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N除去率の関係

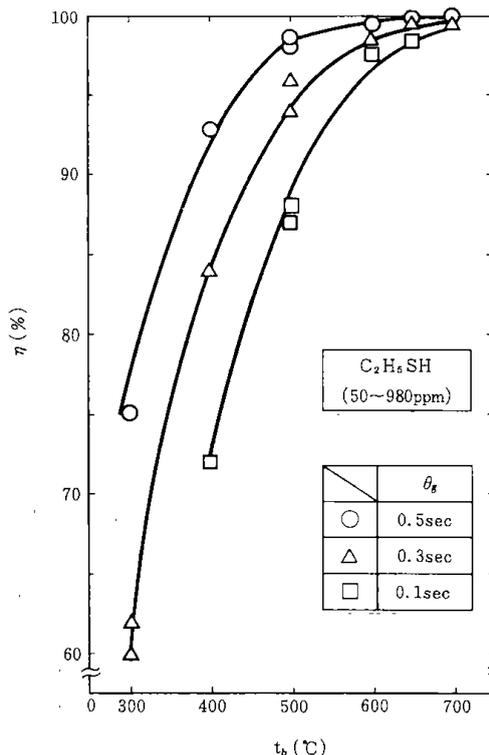


図4 処理温度とC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH除去率の関係

分解するには、 $\theta_g : 0.3 \text{ sec}$ で $t_b : 500^\circ\text{C}$ 以上の条件が必要であることがわかる。一方、E・Mの場合には、同条件で約95%の除去率であり、 $\theta_g$ を0.1secと小さくした場合、即ち、処理量が多い時には、 $\eta$ は87%と大きく下がり、脱臭効果は著しく悪くなる。

燃焼条件によっては、排ガスの臭気は原ガスより感覚的にひどくなることがある。これは、アルデヒドや一酸炭素などの不完全酸化物の生成が原因である。図5にエチルメルカプタンとエチルアルコール(溶媒)を流動燃焼した場合における不完全酸化物の発生状態を示した。縦軸の不完全酸化物濃度は、簡便的に生成した物質濃度(ガスクロ積分計の指示値)をエチルメルカプタンの入口濃度で割り、その比率で示した値である。同図より、 $\theta_g$

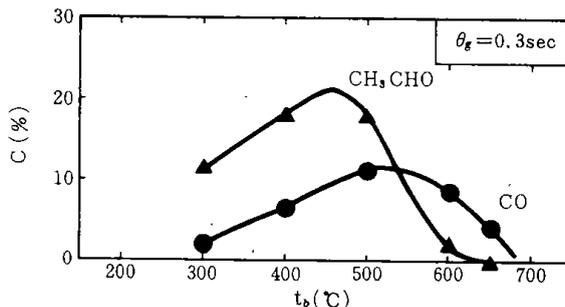


図5 処理温度と不完全酸化物の発生率の関係

(48)

が0.3secの条件では、アセトアルデヒドは400~500℃で最も多く生成することがわかる。

ガスクロ分析によって $\eta$ が100%を示す場合、嗅覚による感応テストも行った。その結果、出口ガスは臭気限界濃度以下、限ち、T・M・AおよびE・Mが全く認知できず、悪臭はほぼ完全に脱臭されていることがわかった。

#### 触媒粒子による脱臭効果

触媒活性を有する流動粒子の探索を30mm $\phi$ のガラス製反応管を用いて行った。その結果、道内に多量に産出する蛇紋岩が、その触媒作用を有することを見出した。しかし、天然鉱石を未処理のまま用いると活性が不安定であり、寿命にも問題があったので、酸による改質処理を行った。酸処理蛇紋岩を流動粒子に用いると、T・M・A、E・Mともに300℃( $\theta_g=0.3\text{sec}$ )で完全に分解処理することができたので、200℃と300℃において劣化試験を行った。その結果を図6に示す。同図から、温度が200℃では、両物質に対して劣化が認められ、特にT・M・Aの場合は、わずかの処理量であっても除去率が急激に低下している。温度が300℃の場合には、T・M・A、E・Mともに十数時間の範囲内では全く劣化現象はあらわれず100%の除去率を維持していた。

以上、流動燃焼法による悪臭処理について検討を行い悪臭の主要成分であるトリメチルアミンおよびエチルメルカプタンを除去するに必要な基礎

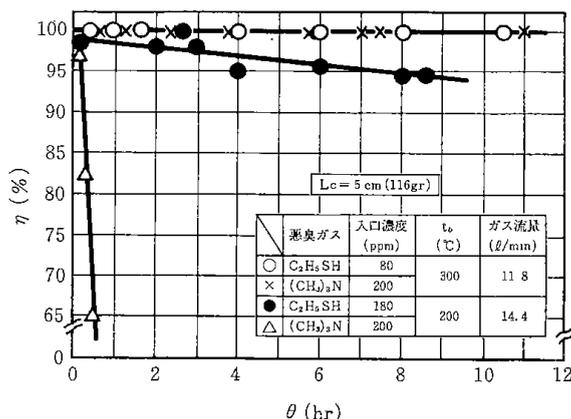


図6 悪臭ガス処理による除去率の経時変化

的知見を得た。また、酸処理を施した蛇紋岩は、アミン、メルカプタン等の有機悪臭物質に対して燃焼分解温度を下げる触媒作用を有し、熱分解における脱臭触媒として有効であることを見出した。

#### 参考文献

- 1) 三浦, 浜田ら: 大気汚染研究, 6, 182 (1971)
- 2) 三浦, 浜田ら: 大気汚染研究, 7, 135 (1972)
- 3) 三浦, 本間ら: 化学工学協会北海道大会研究発表講演要旨集, 174 (1975年)
- 4) 北海道工業開発試験所報告, 第12号 (昭和51年3月)
- 5) JITAニュース, 12, 日本産業技術振興協会 7~15 (1976年)

### 5・3 二段流動層によるガスの吸着

本間 專治

一般にガス吸着には固定層が用いられているが、それに対して、流動層による吸着は次のような利点、欠点をもっている。

- 1) 同一風量の処理に対して、より小容量の装置で完全に吸着することができる。その反面、吸着剤の使用量が少ないから、交換時期は早くなる。
- 2) 固定層に用いる活性炭は、通気抵抗の関係から、大粒あるいは球状のものが用いられるが、流動層では水処理などに用いられる比較的安価な1~2mm $\phi$ の破碎炭でよい。
- 3) 固定層では吹抜け(ガス通路が偏る)が生じ易

い。このことは、活性炭が十分に利用されないということだけでなく、反応熱の蓄積によって、発火、爆発の危険がある。流動層の場合は層内が均一に混合されているから、このような懸念はない。

- 4) 反面、流動層の欠点は、混合のため、活性炭が摩耗して、微細粉が系外に飛び出すことである。

以上のような概観のもとに、できるだけ長所を生かし、かつ短所を補って、簡易な吸着塔を考へることとし、図1のような二段流動層を設計した。この装置の特徴は、一段目が破過に達しても、

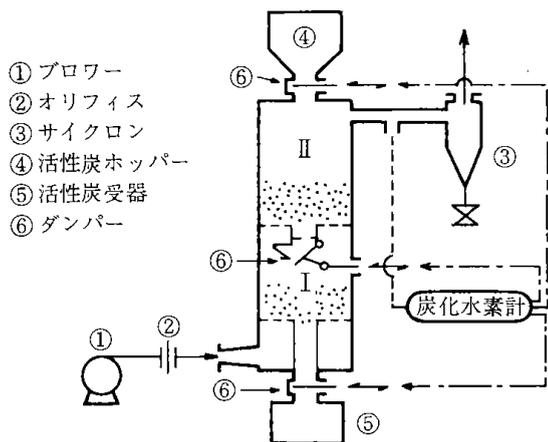


図1 装置

残ガスは二段目で処理し、排ガス濃度がある値に達した時に、一段目の活性炭が飽和状態になるように設計したことである。そして、排気的气体検出器(この場合は、炭化水素計を用いるが、ガス成分、所要感度によって機種を選定する)によって、二段目の破過点を検知して、一段目の活性炭を系外に、二段目のものを一段目に、そして新品を二段目に一定量供給する。

このガス吸着の状態を示したものが図2である。

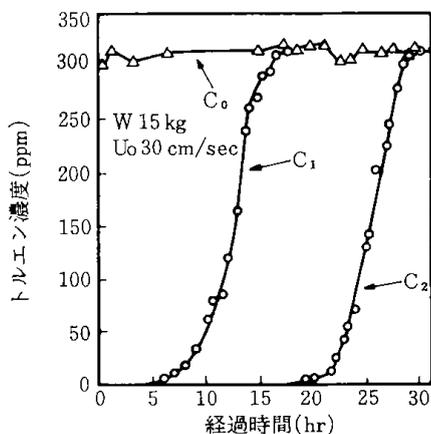


図2 トルエンによる基礎試験

使用した活性炭は、北炭化成(株)のスターコール(石炭系、破碎状、粒径1mm、液相用)で、充填量は15kgである。この試験から得られた飽和吸着量は、トルエン300ppmの場合に、約220mg/gであった。また、粉化を防止するため、最少流動化速度の1.5倍程度の流速を用いた。

現地試験は、札幌市に隣接する広島町のA建材工場の協力を得て行った。試験ガスは、この工場のプリント合板乾燥工程からの排気の一部を使用

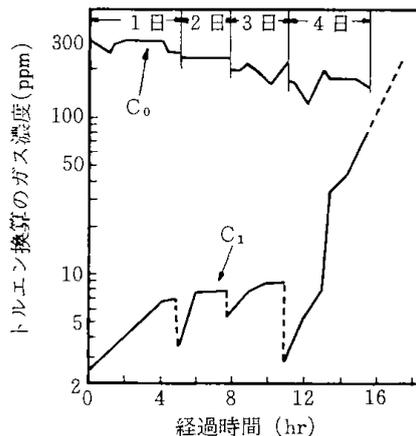
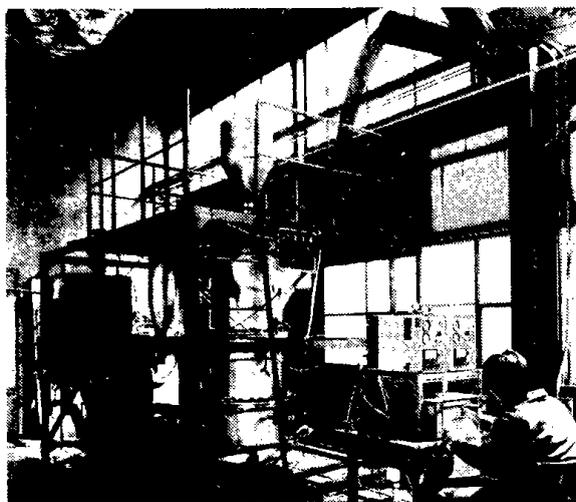


図3 現地試験の結果



二段吸着脱臭装置

した。合板プリントに用いられる溶剤には種々あるが、トルエン、キシレンが主なものである。使用した活性炭は、基礎試験と同様であり、その結果の一部を図3に示した。

なお、図3の縦軸の値は、予めメタンガスで検定した炭化水素計の指示をトルエン濃度に換算したものである。

以上の試験の結果、吸着装置としての二段流動層の設計、ならびに操作条件などについての指針を得ることができた。また今後は、簡易な活性炭再生装置を開発し、このような吸着装置と組み合わせることが実用性を一層高めるものと考えられる。

なお、写真はトルエン蒸気の吸着試験を行っている状況である。

参考文献

1) 三井、本間：北海道工業開発試験所報告，第12号，P15(1976年)

51

### 5・4 砂媒体流動層によるガラスバルーンの製造

本間 專治

火山灰中のガラス質部分、あるいは真珠岩等を原料として、微細な中空ガラス球すなわちバルーンを製造することは、九州工業技術試験所において見出された。製品はアルミニウム、プラスチック等の軽量化、あるいは建築材料への応用等、種種の用途開発が試みられ、興味ある新材料として注目されている。

火山灰等の賦存状態は、九州南部のシラス台地は著名であるが、東北あるいは北海道地区にも多く存在し、それらの有効な利用が望まれている。北海道では、樽前、ニセコ、十勝、阿寒等の火山を中心として堆積しておりなかには極めて良質原料の多い地域も見出されている。

今まで試みられてきた焼成法は、900~1000℃の温度で、外熱型キルン、電気炉、あるいは熱風法等がある。われわれは、従来から石炭の流動乾留等を行ってきたので、二、三の工夫を加えて、流動化法による製造を試みた。

#### 装 置

実験装置の概略を図1に示した。その特徴は次の如くである。

- 1) 加熱砂媒体を用いる。
- 2) 原料の供給は、流動化ガスに同伴させる方法を採用した。空気との混合比は、一般の空気輸送に比べて稀薄である。原料の粒径によって、分散板の穴径を選択する。
- 3) 給熱方法。外熱炉では、基礎試験には便利であるが、量産化、伝熱面積の面から不利である。よって、本法に適した内燃法を開発するため、種々の方法を試みた。例えば、石炭、コークスによる方法、ガスを用いて通常行われるようにバーナーによって層内で燃焼させる方法等である。しかし、これらはいずれも欠点があったので、原料と同様に流動化空気に燃料ガスを混合する方法を採用した。この方法では目皿下に爆発が伝播しない様配慮しなければならない。そのため、風函に磁製ボールを充填した。

#### 実験結果

- 1) 層内温度( $t_b$ )とバルーン収率( $Y$ )、製品嵩密度( $\rho_b$ )の関係は図2のとおりで、層内温度によ

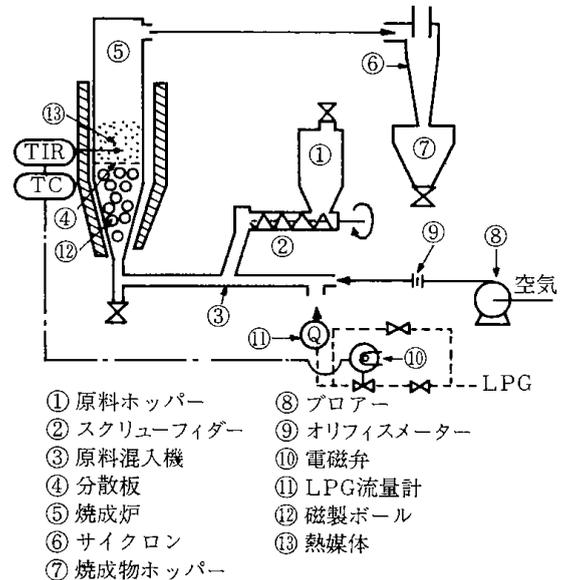


図1 実験装置

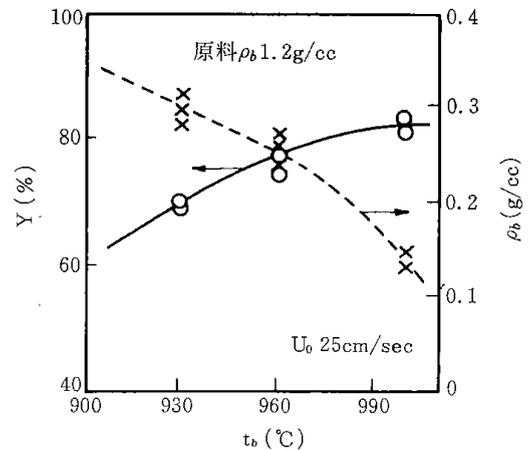


図2 層内温度とバルーン収率、製品嵩密度との関係

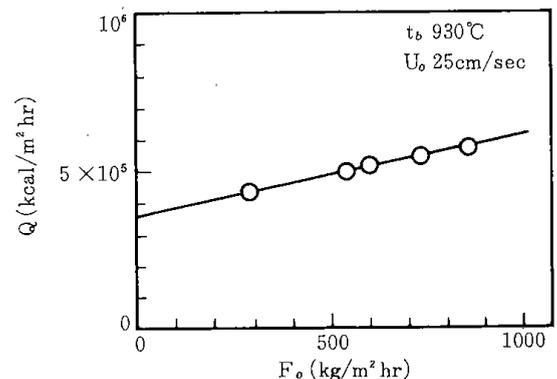


図3 処理量と所要熱量との関係

って可成り品質が変わる。

2) 熱収支として、本装置の処理量(F)と所要熱量(Q)との関係を図3に示した。

本方法は、単純で、熱効率がよく、かつ層内の温度も均一であり、制御性も良好であるから充分工業化に耐えるものとする。

現在、工業化装置として稼動中である。

「ガラスバルーンの製造法」研究に関して、昭和

52年度北海道地方発明表彰を受けた。無機材料の流動層による処理技術としては、この他フライアッシュ造粒物、ゼオライトの焼成試験も行っている。

### 特 許

第834635号 微細中空ガラス球の製造方法

第849394号 内熱式媒体流動層による高温発泡物質の製造方法(太平洋建設kkとの共有特許)

## 5・5 鉄鉱石の高圧流動還元

西川 泰 則

現在の高炉による製鉄法は、生産性の面からはすぐれた方法と言えるが、エネルギーと粘結炭の不足から高炉に代る製鉄法が要求され、原子力エネルギーを利用した直接製鉄法が注目されてきている。このために高温・高圧下におけるガス還元装置の開発が急速に進められつつある。

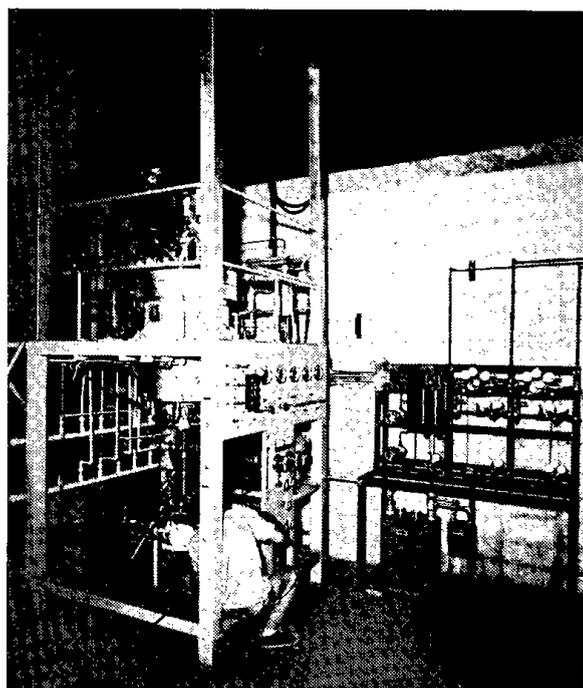
本研究は高温・高圧(900℃, 40atm)下における流動還元技術の基礎を確立することを目的として1975年4月より研究を開始した。内径60mmの回分式高圧流動還元装置(写真)を作成し、水素による還元実験を行った。この装置は、電気炉をアルゴンガスで高圧下に封じ、反応管内部と外部に圧力

差を生じないようにして反応管の破損を防いでいる。また、焼結防止のために攪拌式とし、流動層の下部より還元反応途中の試料をサンプリングできるようにになっている。以下に、インドのデンプ産赤鉄鉱を試料として、800℃, 10atmまでの実験結果について述べる。

### 流動化開始速度 $U_{mf}$ と飛出し開始速度 $U_{me}$

試料の物性値および装置条件は次の通りである。粒径0.15~0.25mm, 粒子見掛密度3.89g/cm<sup>3</sup>, 1回の試料量630g, 静止層高120mm, 静止時の空隙率0.55。

図1に  $U_{mf}$  および  $U_{me}$  の測定結果を示す。○印が窒素による1 atmの実測値で、□印が6 atmにおけ



高圧流動還元装置

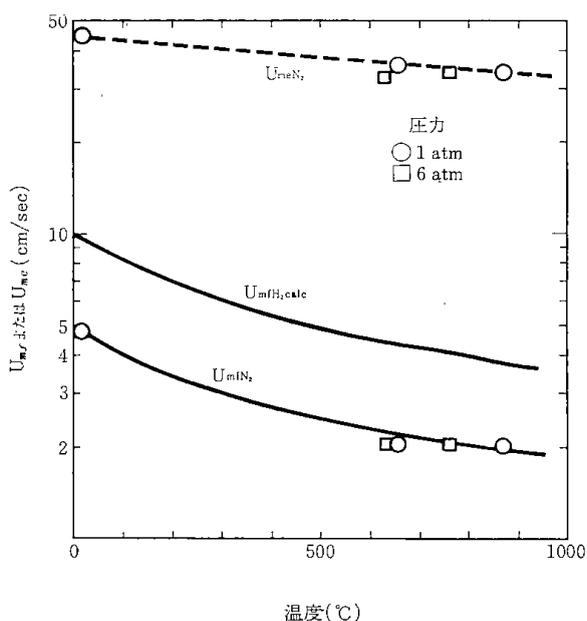


図1 流動化開始速度  $U_{mf}$  と飛び出し開始速度  $U_{me}$  の圧力と温度による影響

る実測値である。窒素による16°C, 1 atmの $U_{mf}$ は4.83cm/secで、この値は理論値とよく一致した。

図1に実線で示した $U_{mf,N_2}$ と $U_{mf,H_2}$ の曲線は、上記の値を基準にして1 atmにおける粘度の温度による変化を考慮した計算値である。高温における1 atmと6 atmの実測値はこの曲線上にあり、窒素が6 atmに加圧されることによる粘度の変化は1%程度であるので、高温における実測値も妥当な値と言える。このことから、 $U_{mf,H_2}$ の曲線も圧力による粘度の変化を考慮すれば妥当な値と言えるので、この曲線を基準にして還元実験で使用した。

飛出し開始速度 $U_{me}$ は、装置の上部ガス出口高さが低いので $U_{me}/U_{mf}$ は16~18(600~900°C)と小さい値を示した。圧力6 atmにおける $U_{me}$ も、 $U_{mf}$ と同様に1 atmにおける値と大略一致している。これはレイノルズ数 $Rep$ が0.55~3.3と小さいために、ガス密度の影響が少なくなるからである。この測定から、鉄鉱石の還元実験において、ガス流速の上限を $U_{mf}$ の15倍とすればよいことがわかった。

#### 還元実験の結果

装置内にあらかじめ試料を装入し、窒素を流しながら所定温度に到着くのを待って、同一流速の水素に切替えて流動還元を行った。実験条件は $U_{mf}$ 測定の場合と同じである。

図2は、800°C, 6 atmにおける実験結果である。図によれば、空塔ガス流速 $U_0$ と流動化開始速度 $U_{mf}$ との比 $U_0/U_{mf}$ を8にまでガス流速を増加しても、還元速度におよぼすガス流速の影響があることがわかる。図3と図4は $U_0/U_{mf}$ が6の場合のガス流速で700°Cと800°Cにおける圧力の還元率におよぼす影響を調べたものである。温度700°Cでは、8.5 atmから11 atmに圧力を増加した場合、還元率の増加割合が減少しているが、800°Cでは減少していない。これは、800°Cでは700°Cよりも単一粒子の還元速度が早く、圧力の増加による粒子表面への水素の供給速度の影響を示すものである。

以上、鉄鉱石の水素による実験結果について簡単に述べた。この装置は内径60mmの小さな流動

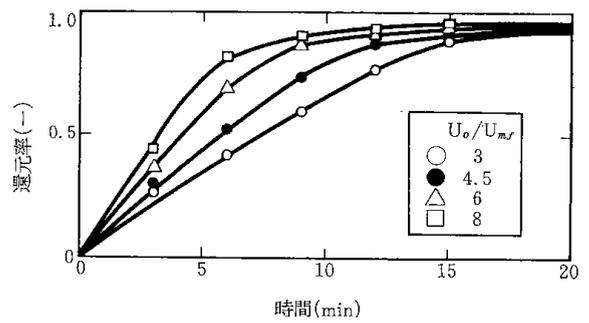


図2 800°C, 6 atmにおけるガス流速の影響

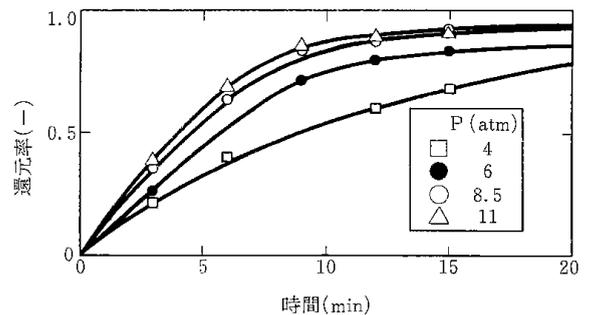


図3 700°Cにおける圧力の影響 ( $U_0 = 6 U_{mf}$ )

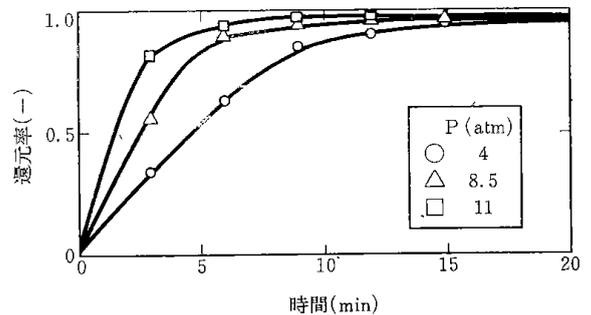


図4 800°Cにおける圧力の影響 ( $U_0 = 6 U_{mf}$ )

層であるが、流動化に必要なガスの線速度は高圧にしてもほとんど変わらないので、圧力を増加すると、常圧における体積速度は圧力に比例して増加しなければならない。例えば6倍の $U_{mf}$ の線速度で40 atmの実験をするためには34 m<sup>3</sup>/hrの流量を必要とする。したがって、より高圧の実験を行うためには単に耐圧面での対策だけでなく、流量増加に伴う装置上の対策を必要とする。