

化学プロセスにおける  
エネルギーの有効利用

1977年1月

財団法人

政策科学研究所

Institute for Policy Sciences, Japan

はじめに

エネルギー研究会（主査 向坊隆東大教授）は、わが国におけるエネルギー総需要の過半を占める産業用エネルギーの省エネルギー化推進を目的として「化学プロセスにおけるエネルギー有効利用」のテーマを取り上げ、1975年7月より約1ケ年にわたって研究を行った。本研究は政策科学研究所の自主研究として行われ、その成果をまとめたのが本報告書である。

第1章では本研究の背景となるエネルギー問題の概観と化学プロセスにおけるエネルギー有効利用の意義について述べた。

第2章では化学プロセスにおけるエネルギーの有効利用度を評価するためのエネルギー効率の概念の明確化を試みその結果を報告した。すなわち、化学プロセスのエネルギー効率についてはこれまで何通りかの定義が提出され、概念的にも混乱がみられたが、本研究報告ではエネルギー効率の分類、整理を行って、それぞれの定義の意義ならびに適用範囲を明確にした。さらにここで明確にされたエネルギー効率にもとづき二、三の例について計算を行いこれを示した。

第3章では、エネルギー原単位を用いて具体的な化学プロセスにおけるエネルギー効率を評価する方法とその結果について述べた。

第4章では、エネルギーフローにもとづいて化学プロセスにおけるエネルギー効率を詳細に検討するため、ソーダ電解、アルミニウム製錬、セメント製造、製鉄、火力発電について行ったケーススタディを行いその結果を述べた。

第5章は以上の総括である。

本報告書で我々の求めたエネルギー効率は本質的には可逆反応過程を取り扱う熱力学に立脚しているが、今後は反応の非可逆性を合理的に評価し、かつ実用的な効率を求める方向へと発展させるべきものであると考える。しかし、このような効率概念は現段階においても従来の夫々の必要に応じた定義による効率より一步踏み出し得た点で評価すべきものであろう。

執筆は第1章を向坊（1.1, 1.3）、笛木（1.2）、第2章を山内（2.1）、吉田（2.2～2.6）、第3章を笛木、第4章を山内（4.1, 4.2）、北沢（4.3, 4.4）、山脇（4.5）第5章を山内が分担し、全体の調整には山内があたった。

本研究の遂行にあたって、新日本製鉄株式会社、秩父セメント株式会社より貴重なデータを提供していただいた。厚く感謝の意を表したい。なお、逐一お名前を挙げることはさしひかえさせていただいたが、多くの化学技術者にも討論をお願いした。これらの方々にも厚く感謝の意を表したい、また、我々の研究に終始声援を送られた政策科学研究所笠井章弘氏、岡川千勝氏、ならびに計算の一部を手伝っていただいた東京大学大学院亀山秀雄氏にも感謝の意を表したい。

エネルギー研究会

「化学プロセスにおけるエネルギー効率」研究グループ

- 向 坊 隆 (東京大学工学部工業化学科)
- 笛 木 和 雄 (東京大学工学部工業化学科)
- 吉 田 邦 夫 (東京大学工学部化学工学科)
- 山 内 繁 (東京大学工学部工業化学科)
- 山 脇 道 夫 (東京大学原子力研究総合センター)
- 北 沢 宏 一 (東京大学工学部工業化学科)

# 化学プロセスにおけるエネルギーの有効利用

## 目 次

第 1 章	本研究の背景	1
1.1	エネルギー問題の概観	1
1.2	わが国のエネルギー需給の趨勢と技術的課題	5
1.3	第 1 章の参考資料	7
第 2 章	化学プロセスにおけるエネルギー効率	13
2.1	化学反応のエネルギー変換論的検討	14
2.2	化学プロセスの効率に関する従来の考え方	26
2.3	化学プロセスにおけるエクセルギー	30
2.4	効率の定義の新しい分類法	33
2.5	化学プロセスにおけるプロセス物質の燃料当量	37
2.6	反応プロセスにおける効率の計算例	40
2.7	第 2 章のまとめ	44
第 3 章	化学プロセスのエネルギー効率の評価	
	原単位を用いる方法	47
3.1	はしがき	47
3.2	原単位を用いる方法の基礎的な考え	48
3.3	原油の部分酸化による CO, H <sub>2</sub> 混合ガスの製造	49
3.4	合成原料ガス製造の熱効率	50
3.5	アンモニア合成の熱効率	52
3.6	メタノール合成の熱効率	54
3.7	熱化学法による水素製造の熱効率の推定	54
3.8	第 3 章のまとめ	56

## 第4章 化学プロセスのエネルギー効率の評価

エネルギー収支を用いる方法	57
4.1 ソーダ電解におけるエネルギー効率	58
4.1.1 水銀法電解プロセス	58
4.1.2 隔膜法電解プロセス	69
4.1.3 イオン交換膜法プロセス	75
4.1.4 まとめ	77
4.2 アルミニウム製錬におけるエネルギー効率	80
4.2.1 Bayer プロセス	80
4.2.2 Hall プロセス	95
4.2.3 まとめ	102
4.3 セメント製造におけるエネルギー効率	104
4.3.1 セメント製造方式の変遷と現状	104
4.3.2 キルン系の熱効率	110
4.3.3 SP及びNSP法キルン系の熱流れ図	111
4.3.4 まとめ	115
4.4 製鉄におけるエネルギー効率	116
4.4.1 省エネルギーの方法	116
4.4.2 熱流れ図による効率の考察	117
4.4.3 まとめ	123
4.5 火力発電におけるエネルギー効率	124
4.5.1 スチーム発電のエネルギー変換効率	124
4.5.2 スチーム・ガスタービン複合サイクルによる効率向上	131
4.5.3 熱併給発電によるエネルギーの有効利用	134
4.5.4 まとめ	140
第5章 総括	142

# 第1章 本 研 究 の 背 景

## 1.1 エネルギー問題の概観

最近に至る迄、われわれは空気と水は殆んど無料で供給されるものと無意識に信じ、エネルギーは必要なだけの量を安価に供給されるとの前提の下に産業を発展させて来た。ところが今やわれわれはこの何れもが成り立たないことを身をもって痛感させられつつある。しかも、この三者の間には極めて密接な関連があることに気付かねばならない。

水の値段がこの10年位、徐々に上昇して来たことは、産業界の人達はよく知って居られたと思うが、一般住民には、殆んど感ぜられない程度であった。最近、東京都が水道料の大巾値上げを発表したことにより、水に対する一般の関心がにわかに高まったといつてよい。実は、水の値段はこれから相当急速に上昇すると考えられる要因が2つある。1つは廃水の浄化の問題が深刻になり、これに費用がかかることである。使用された水は殆んどが何等かの形で廃水となるが、都市であると工業地帯であるとを問わず、その量の増大につれて、これを自然界に放出するとき要求される清浄度が次第に厳しくなつて来たのは当然である。量が増大し、その清浄度が厳しくなれば、必然的に廃水処理に費用がかかり、それは供給される水の価格上昇につながる。また、ここで、廃水処理の施設にエネルギーの必要なことも見逃すことは出来ない。

水についての第2の問題は、供給である。最近政府から発表された数字によれば、今後10年以内に、わが国での水の供給の絶対量が不足することが示されており、それは特に九州と関東地区において深刻であるという。この不足をまかなうためには、ダム建設などにより自然水の利用度を増す努力も勿論必要であるが、都市や工場における廃水の循環使用も必要であり、更に海水の真水化も考えられなければならぬ。何れの方法も、水の価格上昇につながり、エネルギーの消費を増加する。これについて、最近、ローマ・クラブの第2報告と呼ばれている「転機に立つ人間社会」という本には極めてショッキングな数字があげられている。それによれば、世界の食糧不足を解決する為に、今後相当規模の新しい農地開発を行わねばならないが、そのためには、莫大な量の灌漑用水が必要である。今後50年を見通した場合、これに必要な水は、自然水では到底間に合わず、海水の真水化を世界各地で大規模に行うことが必要で、これに必要なエネルギーの量は、現在の世界

のエネルギーの全消費量の5ないし10倍に達するだろうという。これは驚くべき数字であって、現在、国連やOECDなどをはじめ、方々で推測しているエネルギー需要見通しには殆んど含まれていないものである。

色んな形でエネルギー消費が増大するにつれて、大気汚染の問題が深刻になって来たことはよく知られている通りである。わが国のように単位面積当りのエネルギー消費の大きいところでは、この問題は特に深刻である。しかも、エネルギー消費密度の高い程、排気中の有害物質の規制濃度は低くなる。すなわち大気汚染防除のためのコスト（このために必要なエネルギーの分も含む）は今後大きくなる一方であろう。これは製品等のコストにかかってくるから、結局は、国民全員が負担しなければならない。すなわち空気を直接買うことはなくても、きれいな空気は決してただでは得られず、これから、その為に次第に高い代価を支払わねばならないことになる。

われわれは産業や交通をはじめ日常生活を維持するために色々な形でエネルギーを消費して来た。今後、人口も増加するし、一層生活の水準を向上させることも必要であろう。そのためにもエネルギーの所要量は増々大きくなるであろうが、その他は上に述べたような食糧、水、空気などに関連して、間接的にエネルギーを必要とする割合が次第に増加して行くのである。

このように、これから益々重要になるエネルギーの供給については、国内的にも考えるあらゆる手段について努力がなされねばならないことはいう迄もない。エネルギー資源に乏しいわが国としては、先づ、エネルギー消費の節約と利用効率の向上に努力しなければならない。物の生産には多かれ少かれエネルギーが必要であるから、物の節約や循環再使用の努力もエネルギー節約につながる。この分野は地味ではあるが努力すれば、量的にも相当大きなものとなる可能性がある。太陽熱、地熱、風力などは、わが国でも得られる新しいエネルギー源であるという意味で、これらを利用する研究も大切である。資源的には豊富に存在するが、経済的には極めて不利な状態にある国産の石炭を少しでも多く使うためにも、各種の研究開発がはじめられている。また、国内資源は乏しいが、石油依存度を減らし、エネルギーの安定供給をはかる上から、原子力の開発を見過すことは出来ない。未だ技術的に解決すべき課題も多いが、それらが解決されれば、今後数10年にわたって石油代替の面から、量的に最も大きな期待がよせられるのは、この分野であるといってよ

いであろう。

わが国のエネルギー問題は、前節に述べたような国内だけでの努力では到底解決することは出来ない。いろいろな面からの国際協力が不可欠である。どのような面から必要であるか、その主な点について次に述べて見たい。

現在、わが国のエネルギー供給の七割以上が石油によっており、石油の殆んど全量を輸入に依存している。しかもその輸入量は世界の石油生産高の約1割に達しており、わが国は世界一の石油輸入国である。このようにエネルギーの石油依存度の高いことと、石油使用の絶対量が非常に大きなものになったことが、多くの問題を生じている訳である。石油の必要輸入量の確保、購入代金の急増、輸送や大量備蓄の問題、燃焼排ガスの大気汚染など。どの問題をとって見ても、これからの大きな課題でないものはない。これらの課題の困難さを少しでも柔らげるためには、先に述べたような国内的な努力の必要なことはいう迄もないが、それによって石油依存度を下げうるとしても石油がエネルギーの主力を担うという状態は、今後、当分の間、少くも今世紀中は続くものと考えざるを得ない。

そうなれば、石油産出国とわが国との間に緊密な協力関係を維持することが何よりも必要である。

その場合、石油は世界的に既に明確な売手市場である上に、石油産出国の多くにおいて資源ナショナリズムが強いこと。それらの国の多くが、いわゆる発展途上にあることなどを考慮すれば必要なものを購入するという単なる貿易関係だけでは、石油の確保は不可能になったといってよい。石油産出国が必要としているものについて、どの程度わが国が協力出来るかということが、直ちに石油入手の可能性につながるのである。この面からの国際協力のあり方が第1の問題である。それには、それらの国々の工業化や土木工事などへの技術や資本による協力の問題も勿論含まれるが、協力のあり方についての文化的あるいは社会科学的面からの慎重な検討が極めて大切である。過去のわが国の国際的進出において、これらの面からの努力がとかく二義的に扱われがちであったことは大いに反省されねばならない。

石油の需給に関連して、石油産出国と消費国とが、それぞれ団結して、それぞれの利益を守ろうとする動きがある。これは当面の問題の対策としてはある程度致し方のない動きかも知れないが、このような動きは世界における国際間の緊張を増すものであると同時に

長期的に見れば、人類の生存に不可欠な資源である石油を出来るだけ長期間有効に利用するという見地からも望ましい方向ではない。産出国と消費国とが協力して、相互に最大の利益が得られるような途を見出す方向で努力すべきであろう。

エネルギーに関連する国際協力における第2の大きな問題は石油代替エネルギー資源の開発であろう。

前に述べたように石油に対して燃料としての優位を失った状況にある石炭の見直し、原子力の開発、太陽熱や地熱の利用など、多くの問題について、世界各国で大規模な技術開発が行われている。しかし、これらの研究開発には莫大な費用と人材とを必要とするので各国が独立に進める努力だけでは不十分で、いろいろな形での国際協力が行われている。この点については西欧各国に比して、わが国は甚だ不十分な状態にあるといつてよい。交通や通信が便利になった現在でも、わが国と欧米との距離は依然として大きいことが一つの原因であるし、言語の障壁も無視出来ない。しかし最も大きな点は、わが国に国際協力の経験が充分になく、協力の体制も整っていないことにあるように思われる。今迄の研究開発における協力といえは、情報の交換とか、せいぜい少人数、短期間の人の交流程度が主であった。しかし、新しいエネルギーの開発といった大規模な問題についての協力のためには、相当大勢の人材に充分な予算をつけて派遣し、実質的に協同して研究開発を実施するという形の態勢が必要である。協力の相手も欧米諸国とだけでなく、問題によってはアジアの諸国とかソ連をはじめとする東欧圏諸国も考えられるであろう。例えば、太陽エネルギーの利用技術がわが国では必ずしも有利でなくても、南方の諸国では大規模に実用出来るといった可能性もある。また、石油の産地で大量に捨てられている天然ガスを、現地でメタノールその他の輸送に便利な形の燃料に変換する方法などは、産出国のためにもわが国のためにも有用である。砂漠地域のような水不足のところでも最も有利な海水真水化の方法を協同開発することも有意義である。エネルギーの豊富低廉な地域でエネルギー多消費型の産業をおこし、製品をわが国に輸入することなども、間接的にはわが国のエネルギー問題解決の一助となる。

このように考えてくれば、エネルギーに関連した国際協力の分野は極めて広く、それらはわが国の今後のエネルギー問題解決のためにも極めて重要である。そのような協力をわが国のエネルギー政策の一環としてとらえ、それに必要な態勢を整えることが必要と思う

のである。

## 1.2 わが国のエネルギー需給の趨勢と技術的課題

わが国は戦後、最新技術の導入と装置規模の大型化に加えて、良質低廉な原料及びエネルギーを海外より輸入して生産を行うパターンによって国際競争力を身につけ、GNP自由世界第二位の経済的高度成長をなし遂げるに至った。国民総生産（GNP）にほぼ比例してエネルギー消費も急増し、1973年には石油換算で4億1000万klに到達した。石油の一次エネルギー供給に占める割合は77%に及び一次エネルギーの海外依存度も90%の高さに達している。

しかるに1973年の石油危機を契機として石油価格は1バーレル3ドル50セントから4倍の14ドルに一気に上昇し、エネルギー高価格時代に突入すると同時にわが国のエネルギー供給にも不安感をもたらし、エネルギー需給計画の再検討を余儀なくさせることとなった。

エネルギー総合調査会の報告によれば、昭和60年度のわが国のエネルギー需要は石油換算で8億3100万klで、一方これに対する供給可能量は7億3200万klから9億1900万klで、この数値を達成するにはかなりの努力を必要とするとしている。世界的なエネルギー賦存量生産及び消費の状況、資源ナショナリズムなどの諸条件を考慮合わせると、エネルギーの需給は年を追ってタイトとなると考えられ、供給安定のための施策を早急にとる必要があることは識者によって指摘されている。

エネルギー供給安定を技術的な面に限っていえば、一方では従来の石油依存を脱するための新エネルギーの開発、例えば重質油、石炭、有機廃棄物のクリーン燃料化、自然エネルギーの利用、核エネルギーの開発などにより、エネルギー源の多様化とエネルギー供給量の増大をはかり、他方ではエネルギーの有効利用をはかってエネルギーの消費をできるだけ抑制するということになる。

新エネルギーの開発は一応一次エネルギーの開発と二次エネルギーの開発に分けられよう。一次エネルギーの開発には、石炭、オイルシュール、タールサンドなどの低利用ないしは未利用化石燃料の高度利用、有機廃棄物の利用、ウラン資源を有効利用する新型原子炉の開発、太陽エネルギーや地質など自然エネルギーの利用、核融合炉の開発などが挙げ

られる。一次エネルギーの転換にともなって一次エネルギーと最終需要を結ぶためには二次エネルギーの開発もまた必要となる。

二次エネルギーはエネルギー形態から、電力と化学エネルギー形態の燃料に二大別できる。両者はその性質を全く異にし、二次エネルギーシステムにおいて補完的な役割を演じている。現在わが国においては燃料と電力の比率は72:28で、この数字は過去20年間ほとんど変わっていない。このことは、この比率がエネルギーの利用上最適であるためと考えられ、今後もあまり大きな変化はないと思われる。従来のエネルギー源は一部水力を除けばほとんどが化石燃料であったため、二次エネルギーとしての燃料の製造は比較的容易であったが、現在開発中または開発を予定されているエネルギーは自然エネルギー、核エネルギーなどで、得られるエネルギーの形態は、光エネルギー、液体エネルギー、熱エネルギーなど、従来とはエネルギー形態の全く異なるものである。従ってこうした形態のエネルギーを燃料や電力などの二次エネルギーに効率よく変換する技術を開発することが必要となる。燃料に関していえば、こうした諸形態のエネルギーを用いて、貯蔵、輸送使用に便利なエネルギー媒体、例えば水素、メタノールなどを製造する方法を探索、確立することになる。

また未利用ないしは低利用の炭素資源を有効に利用してクリーンな燃料を製造することも今後大いに力を入れる必要がある。他形態のエネルギーを化学エネルギー形態に変換することも、未利用または低利用の炭素資源をクリーン燃料化することも、いずれもここに用いられる中心技術は化学反応を利用したものとなる。化学反応を利用するエネルギー変換に要求されるものは、物理現象を利用する変換と同じく、まずその高効率、低損失であることである。物理現象に比し化学反応は複雑多岐にわたるので、効率の定義そのものから十分検討することが必要となる。

次に眼を別の方向に転じてみる。化学工業は代表的なエネルギー多消費型産業の一つといわれ、化学原料に用いられる分も含めてわが国のエネルギー消費の約16%を占めている。鉄鋼業の製鉄、製鋼工程も化学反応を利用しているので広義の化学プロセスに含めるとすれば、エネルギーの実に33~34%が化学プロセスに関連して消費されることになり、その量は極めてほう大になる。従って広義の化学プロセスにおける省エネルギー技術の開発は、わが国のエネルギー消費節減に大きく寄与するものと考えられる。

省エネルギーの方法としては、操業条件の改善，プロセスの改善，省エネルギープロセスの開発など程々のステップのものが存在するが，こうした省エネルギーを推進するには従来のプロセスの実際のエネルギー効率と，理想的な場合のそれとを比較してエネルギー損失の原因を解明し，効率改善の方途を探るということになる。

本研究は化学プロセスをエネルギー的観点から分析してその特徴を明らかにし，化学技術に立脚したエネルギー開発ならびに化学プロセスの省エネルギー技術の開発に資せんとするものである。

### 1.3 第1章の参考資料

表1-1 わが国のエネルギー供給量（一次エネルギー）  
（換算単位 10兆kcal）（会計年度）

	1960	1965	1970	1971	1972	1973
石炭・亜炭……………	39.5	45.5	64.4	56.2	57.2	59.1
石油……………	35.4	96.7	219.8	235.7	257.9	297.0
水力……………	14.3	18.7	19.6	21.3	21.5	17.5
原子力……………	—	0.0	1.1	2.0	2.3	2.4
天然ガス……………	0.9	2.0	4.0	4.0	4.0	6.0
薪炭……………	3.6	2.7	1.6	1.5	1.3	0.6
計……………	93.7	165.6	310.5	320.6	344.3	382.6
輸入エネルギー……………	41.5	109.0	259.6	272.0	297.3	344.1
輸入依存率(%)……………	44.2	66.2	83.6	84.8	86.4	89.9

通商産業省「総合エネルギー統計」（1974年度）による。石炭・亜炭は輸入コークスを，天然ガスはLNGを含む。

表1-1においては，(1)1960年以降，石炭時代から石油時代への移行の明らかなこと，(2)1973年には石油消費量が297兆kcal（約3億kl）にも達したこと，(3)エネルギーの輸入依存率が90%に達したことが示されている。

表1-2 わが国のエネルギー供給割合(会計年度)

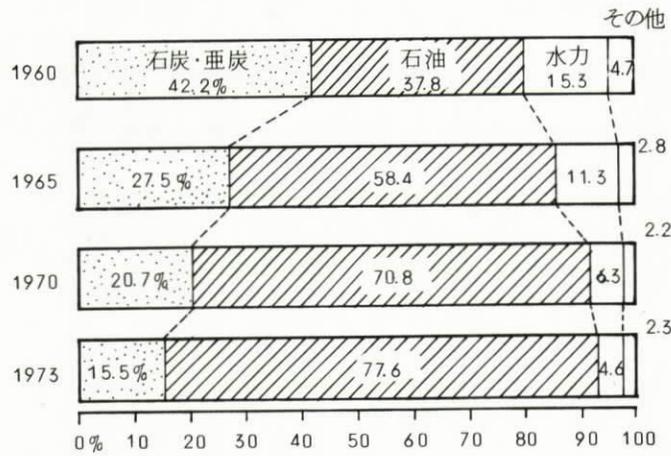


表1-2からは、1973年には石油依存率が77%を越えたことが示されている。

表1-3 世界のエネルギー消費(石炭換算)

	1960	1965	1970	1971	1972	
百万t	石炭・亜炭	2,203	2,250	2,388	2,384	2,407
	石油	1,322	1,919	2,854	3,017	3,220
	天然ガス	617	927	1,421	1,515	1,603
	水力・原子力	86	118	157	167	180
	計	4,228	5,213	6,820	7,084	7,410
%	石炭・亜炭	52.1	43.1	35.1	33.7	32.5
	石油	31.3	36.8	41.8	42.5	43.5
	天然ガス	14.6	17.6	20.8	21.4	21.6
	水力・原子力	2.0	2.3	2.3	2.4	2.4
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

World Energy Supplies 1969-1972 (国連, 1974年刊)による。

表1-3によれば、石油依存率がわが国において、世界の趨勢(1972年度に43.5%)より著しく高いことが分る。

表1-4 主要国のエネルギー最終需要の部門別割合(%)

	エネルギー部門	運輸部門	工業部門	民生部門	計	
日本	1965 …	7.1	15.8	56.5	20.6	100.0
	1970 …	7.9	14.8	56.7	20.6	100.0
アメリカ 合衆国	1965 …	12.7	22.6	31.3	33.4	100.0
	1970 …	11.8	22.4	31.1	35.2	100.0
イギリス	1965 …	12.1	12.7	36.8	38.4	100.0
	1970 …	9.8	14.0	38.8	37.4	100.0
西ドイツ	1965 …	12.8	12.5	42.0	32.7	100.0
	1970 …	8.4	13.3	41.9	36.4	100.0
フランス	1965 …	7.5	15.5	46.6	30.4	100.0
	1970 …	6.6	15.7	45.9	31.8	100.0

日本は「総合エネルギー統計」(資源エネルギー庁長官官房総務課調)を加工して作成し、その他はOPEC統計によったもの。

表1-4によれば、わが国のエネルギー消費構造が、他の工業国と著しく異なり、工業部門が高く、民生部門の低いことが示されている。これは主として、わが国が工業製品を輸出し、エネルギー、食糧その他の資源を輸入していることによる。

表 1-5 各国のエネルギー消費(1972年)

(石炭換算)(単位 百万t)

	石炭・亜炭	石油	天然ガス	水力・原子力	計	1人当り(kg)
アメリカ合衆国 …	476	1,036	872	42	2,246	11,617
ソ連……………	453	399	303	15	1,180	4,767
中国……………	400	40	…	5	445	557
日本……………	76	250	6	12	345	3,251
西ドイツ……………	118	173	37	4	333	5,396
イギリス……………	122	139	37	4	302	5,398
カナダ……………	25	115	73	22	235	10,757
フランス……………	44	142	21	7	215	4,153
イタリア……………	11	114	21	6	152	2,796
ポーランド……………	128	13	10	0	151	4,556
インド……………	75	26	1	4	105	186
東ドイツ……………	85	14	3	0	102	5,996
チェコ……………	78	16	4	1	99	6,843
オランダ……………	4	27	45	0	76	5,711
オーストラリア…	35	33	4	1	74	5,701
南ア共和国……………	57	14	—	0	71	2,770
メキシコ……………	3	39	25	2	69	1,318
ルーマニア……………	15	15	35	1	65	3,145
ベルギー…………… 1)	20	36	9	0	65	6,463
世界計×……………	2,407	3,220	1,603	160	7,410	1,984

消費量とは、生産+輸入から輸出を引いたもので、国によっては貯蔵の増減を加味している。

1) ルクセンブルクを含む。 ×その他とも。

表1-5によれば、国全体として大量のエネルギーを消費しているわが国は、国民1人

当りにすれば、エネルギー年消費量が他の工業諸国より未だ著しく低いことが分る。これは、今後もエネルギー需要増加の要因が強いことを示している。

表 1 - 6 長期エネルギー需給計画総括表

通産省総合エネルギー調査会需給部会(1975)

(カッコ内数値は換算値: 10<sup>13</sup>)

項目		年度		48年度 (実績)		55年度		60年度			
省エネルギー前の需要						566(10 <sup>13</sup> kcal) [6.0億kl]		784(10 <sup>13</sup> kcal) [8.3億kl]			
省エネルギー率		383(10 <sup>13</sup> kcal)		原油換算 4.1億kl		6.4%		9.4%			
省エネルギー後の需要						530(10 <sup>13</sup> kcal) [5.6億kl]		710(10 <sup>13</sup> kcal) [7.6億kl]			
一次エネルギー種別		区分		実数		構成比(%)		実数		構成比(%)	
国産エネルギー	水力	一般水力	2,120万kW	(18)	4.6	2,350万kW	(22)	4.2	2,830万kW	(26)	3.7
		揚水	140万kW						680万kW		
	地熱	3万kW	(0.06)	0.0	30万kW	(0.6)	0.1	210万kW	(3.6)	0.5	
	国内石油・天然ガス		370万kl	(3.5)	0.9	640万kl	(6.0)	1.2	1400万kl	(13.3)	1.8
	国内石炭		2,168万t	(15)	3.8	2,000万t	(13.4)	2.5	2,000万t	(13.3)	1.9
	国産計			(37)	9.5		(44)	8.1		(57)	8.0
準国産エネルギー	原子力		230万kW	(2.4)	0.6	1660万kW	(23)	4.4	4,900万kW	(68)	9.6
	国産・準国産エネルギー計			(39)	10.1		(67)	12.5		(125)	17.6
輸入エネルギー	L N G		237万t	(3.2)	0.8	2,060万t	(27)	5.2	4,200万t	(56)	7.9
	石炭		5,800万t	(45)	11.7	9,200万t うち一般炭470万t	(71)	13.4	10,240万t うち一般炭1460万t	(80)	11.2
	石油		3億1800万kl	(296)	77.4	3億9,300万kl	(365)	68.9	4億8,500万kl	(453)	63.3
	輸入計			(344)	89.9		(463)	87.5		(585)	82.4
一次エネルギー合計			(383)	100.0		(530)	100.0		(710)	100.0	
一次エネルギー原油換算		4.1億kl			5.6億kl			7.6億kl			
(参考) 総発電々力量		4.701億kW.h (115.2)			6.744億kW.h (165.2)			9.220億kW.h (225.9)		31.8	
電力〔総需要電力量〕		〔4.218億kW.h〕			〔6.011億kW.h〕			〔8.154億kW.h〕			

備考：本需給計画は、政府の政策努力とエネルギーの生産者、及び消費者を含む国民の努力と協力を前提として達成されるべき長期的努力目標値である。

## 第2章 化学プロセスにおけるエネルギー効率

化学エネルギーは、エネルギーを化合物という形に凝縮、固定化したものと考えることができ、化学反応に伴ってエネルギーを吸収、放出することを利用したものと考えられる。従って、エネルギーを化学エネルギーの形に貯蔵し、また、化学エネルギーを使用してエネルギーを取り出すにあたっては化学反応を起さなければならない。熱力学の第一法則によればエネルギーは変換されるだけであって生成消滅することはない、化学反応においてもエネルギーは保存される。一方、化学反応が進行するためには熱力学の第二法則の制約を受け、通常の化学反応の条件、即ち等温等圧の下ではギブス自由エネルギーの供給を受けなくてはならない。この条件では化学反応によって貯蔵されるエネルギーは自由エネルギーではなく熱含量即ちエンタルピーとしてである。このように、化学反応を起させるに必要なエネルギーと、化学反応に伴って吸収、放出されるエネルギーの性格が異なっていることが、化学エネルギーの変換を論ずる際の混乱の原因となっている。実際各種化学プロセスにおける熱効率、エネルギー効率として論じられているものの定義は多種多様であり、その定義によっては、理論変換効率が100%を超えるように見えるものすら存在している。たとえば、水を電気分解して水素を製造する際のエネルギー効率として

$$\text{効率} = \frac{\text{(生成した水素の燃焼するときの発熱量)}}{\text{(電解に必要な電力)}}$$

と定義すれば、

$$\frac{68.32 \text{ kcal/mol H}_2}{56.72 \text{ kcal/mol H}_2} = 120\%$$

が上記電気分解プロセスのエネルギー変換の理論効率という事になる。

しかし、熱力学の第一法則即ちエネルギー不減の法則よりすれば、理論変換効率は100%を超えることができず、明らかにこの定義は不自然である。

このような鬼面人を驚かすトリックは、化学エネルギー変換における質的側面に注目させるための教育的意義はあっても、エネルギーの有効利用、新エネルギーの開発のための

指針として有効ではあり得ないであろう。

本章では、先ず化学反応をエネルギー変換としてとらえ、化学エネルギーの内容とその変換の特徴を理想的な可逆過程について考察する。同時に、この考察にもとずいて化学エネルギーの関与する場合のエネルギー変換の理論効率を論ずる。次いで、現在化学プロセスに関して用いられている各種効率を整理し、その特徴を論ずることとする。

## 2.1 化学反応のエネルギー変換論的検討

化学プロセスは、化学反応を中心とし、輸送、分離、精製、熱交換、加熱、冷却等の単位操作の組み合わせより成っている。これらのうち、化学プロセスに特有のものは、化学反応である。化学プロセス全体としての効率の検討に入る前に、化学反応に伴うエネルギー収支の特性を明らかにする必要がある。このために化学反応を一つのエネルギー変換としてとらえ、その特徴を検討することとする。

化学反応は、一般に温度、圧力一定の条件の下で進行させるが、このとき、反応が進行するためには、自由エネルギー<sup>註1)</sup>の供給が必要である。この自由エネルギーは外部より供給しても良いし、反応の進行に伴って反応自身より放出されても良い。一方、反応の進行とともにエネルギーを吸収、放出するが、これに対応する熱力学量はエンタルピー<sup>註2)</sup>である。これらの間の量的関係の検討の基礎として、本節では反応が可逆的に進行する場合について検討することとする。

熱力学第二法則によれば、化合物のもつエンタルピー即ち熱含量  $H$  は、自由エネルギーとエントロピーとより成っており、

$$H = G + T S \quad (2-1)$$

---

註1) 自由エネルギーは、系が可逆的に変化するときに取り出し得る最大仕事として定義され、 $G = H - T S$ なる関係によってエンタルピー、エントロピーと結びつけられている。

註2) エンタルピーは、化学エネルギーとして分子の振動、回転、並進、電子エネルギーなどをその内容とする内部エネルギーに、体積変化に伴う仕事を加えたものであって  $H = E + P V$  によって定義される。

が成立する。ここで  $G$  はギブス自由エネルギー、 $T$  は絶対温度である。従って、化学反応



を温度  $T$  で進行させるとき、 $H$ 、 $G$ 、 $S$  の上記反応に伴う変化をそれぞれ  $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  と書けば

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (2-3)$$

が成立する。ここで、反応の進行が準平衡を保ちつつ変化したとすれば、化合物のもつエネルギーの変化分  $\Delta H$  は、外部よりなされた仕事、 $\Delta G$  と、熱の流入量  $T \Delta S = Q$  に分かれることとなる。

一方、反応が自発的に進行する条件は  $\Delta G < 0$  であり、非可逆的に上記反応が起るためにはこれが必要条件となる。このとき、系は外部に  $|\Delta G|$  だけの仕事をして、 $T \Delta S$  だけの熱量を取り込み、総計として  $\Delta H$  だけのエネルギーを獲得したこととなる。

$\Delta G > 0$  の場合に温度一定にて上記反応を起すためには、外部より  $\Delta G$  だけの仕事と、 $T \Delta S$  だけの熱エネルギーを供給する必要がある。

このように、化学エネルギーの変換においては、<sup>註3)</sup> 仕事と熱エネルギーの供給を区別する必要がある。これが化学エネルギーにおける質的内容を量の関係に変換するためのポイントである。このような観点より化学反応を考察すれば、化学反応において、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  は一般に温度に鈍感な変数であるので、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  を反応によって一義的に定まるパラメータとみなし、その正負によって以下の四つのタイプに分類することができる。

---

註3) ここでは熱力学の用語に従い、仕事と熱エネルギーという用語を用いる。

仕事とは、原理的に100%力学的エネルギーに変換可能なエネルギー形態であり、電気エネルギーも仕事である。従って、「仕事を取り出す」とは「適当な電池を作って電力を取り出す」と読みかえても良く、「仕事を供給する」とは「適当な電解用セルを作って電力を供給して電気分解を行う」と読みかえてよい。

$$\text{A型} \quad \Delta H > 0, \quad \Delta S > 0$$

$$\text{B型} \quad \Delta H > 0, \quad \Delta S < 0$$

$$\text{C型} \quad \Delta H < 0, \quad \Delta S > 0$$

$$\text{D型} \quad \Delta H < 0, \quad \Delta S < 0$$

上記それぞれの場合について $\Delta G^\circ$ の温度変化を図2-1に示す。<sup>註4)</sup>すべての場合に $\Delta G^\circ < 0$ の温度範囲では反応の進行によって仕事を取り出すことができ、 $\Delta G^\circ > 0$ の温度では仕事を加えてはじめて反応を進行させることができる。いずれの場合も反応に伴うエネルギー変化は $\Delta H^\circ$ に等しく、これは同図における $T = 0$ との交点となっている。夫々の場合について変換されるエネルギー収支は次のようになる。

#### A型の反応

A型、B型の反応ではいずれの場合についても $\Delta H^\circ > 0$ であるので吸熱反応であり、反応を進行させるためにはエネルギーを供給せねばならない。

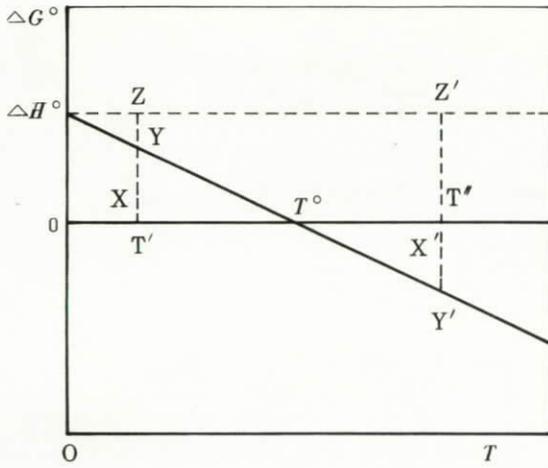
図の $T' < T^\circ$ においては、 $X - Y$ に相当する量のエネルギー( $\Delta G^\circ$ )を仕事として、 $Z - Y$ に相当する量のエネルギー( $= T \Delta S^\circ$ )を熱エネルギーとして供給せねばならない。一方、 $T'' > T^\circ$ においては、 $X' - Y'$ に相当する仕事を取り出すことができるが、そのためには $Z' - Y'$ に相当する熱エネルギーを加えなくてはならない。A型の反応ではエネルギー収支に関してこのように二つの場合があり、 $T'$ 、 $T''$ の場合をそれぞれA-1型、A-2型と名付けることとする。以上は図2-2の如く示すことができる。

さてここで、エネルギー変換の理論効率をこのA-1型、A-2型について考えてみよう。熱と仕事の換算係数を $J$ とおく。熱力学においては、 $J$ は熱の仕事当量と呼ばれ、 $4.184 \text{ Joule} / \text{cal}$  ( $J'_{\text{th}} = 0.239 \text{ cal} / \text{Joule}$ )とされているが、エネルギー変換工学の立場よりすれば、平均発電効率 $\eta_g = 35.1\%$ を考慮し、熱エネルギーは上記仕事当量に比してこれだけ価値が低いと考えざるを得ない。そこで我々は

$$\begin{aligned} J &= J'_{\text{th}} / \eta_g = (0.239) / (0.351) = 0.681 \text{ cal} / \text{Joule} \\ &= 2.450 \text{ kcal} / \text{kwh} \end{aligned}$$

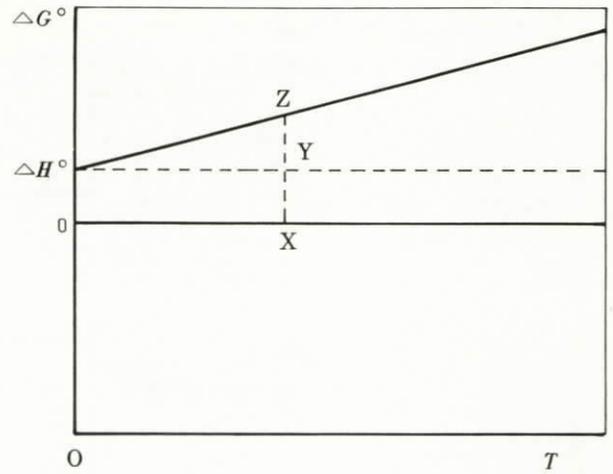
---

註4) 以後、簡単のために化合物はすべて標準状態として取り扱う。即ち、以後の熱力学量はすべて1気圧の純粋物質に関するものとする。



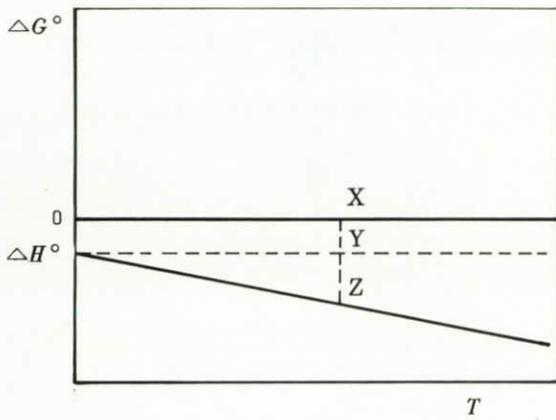
A 型

$$\left( \begin{array}{l} \Delta H^\circ > 0 \\ \Delta S^\circ > 0 \end{array} \right)$$



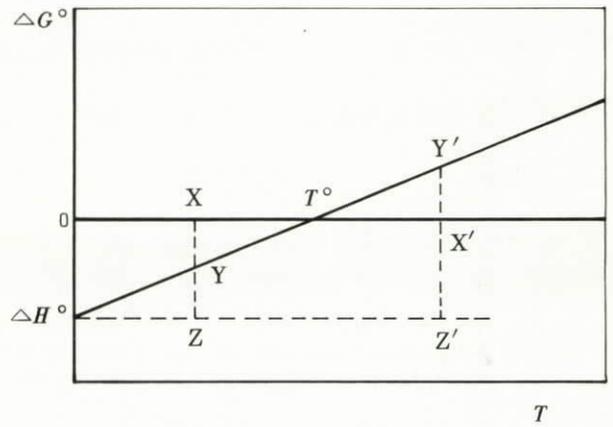
B 型

$$\left( \begin{array}{l} \Delta H^\circ > 0 \\ \Delta S^\circ < 0 \end{array} \right)$$



C 型

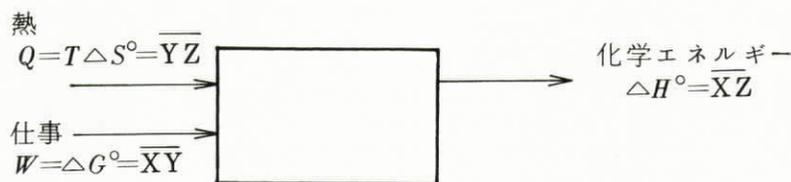
$$\left( \begin{array}{l} \Delta H^\circ < 0 \\ \Delta S^\circ > 0 \end{array} \right)$$



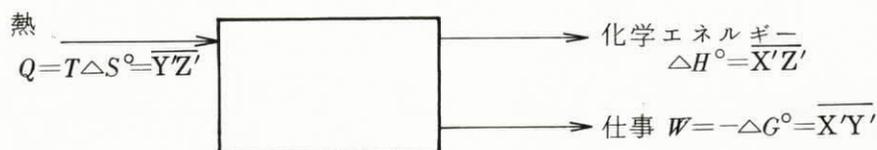
D 型

$$\left( \begin{array}{l} \Delta H^\circ < 0 \\ \Delta S^\circ < 0 \end{array} \right)$$

図 2-1 : エネルギー変換論の立場より化学反応を四つに分類した場合の自由エネルギーの温度変化 (縦軸は  $\Delta G^\circ$ , 横軸は絶対温度をあらわす。)



A-1型  $T' < T^\circ$  の場合



A-2型  $T'' > T^\circ$  の場合

図 2-2 A型の反応におけるエネルギーバランス

を用いることとする。これを用いたとき、出力に仕事が含まれていれば、みかけ上、効率は100%を超えることがある。しかし  $\eta_g = 1$  とおいてみると常に効率は100%以下となる。<sup>註5)</sup>

A-1型の場合の効率は、

$$\frac{\Delta H^\circ}{T\Delta S^\circ + J\Delta G^\circ} = \frac{\Delta H^\circ}{(T\Delta S^\circ + J'\Delta G^\circ) \left[ 1 + \left( \frac{1}{\eta_g} - 1 \right) \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \right]}$$

$$= \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{\eta_g} - 1 \right) \left| \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \right|} = \frac{\eta_g}{1 - (1 - \eta_g) T \left| \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right|}$$

註5) 以下に定義された効率は、 $\eta_g = 1$  とすれば1となる。この意味では  $\eta_g \approx 0.351$  として本節で検討される効率は、化学エネルギーの仕事への変換を重視した定義となっており、熱エネルギーより仕事に変換するときの変換効率が100%ではあり得ず、最大限カルノー効率によって制限されているために、工学的には熱エネルギーと仕事とは対等に等価ではあり得ない事情によっている。

であり、 $\eta_g$ に対応する部分が損失となる。

先に示した水の電気分解はこのA-1型の反応であるが、ここで定義した効率によれば室温では35.4%にすぎず、 $\eta_g$ をわずかに上まわるにすぎない。

A-2型の場合の理論効率は

$$\frac{\Delta H^\circ - J \Delta G^\circ}{T \Delta S^\circ} = \frac{(\Delta H^\circ - J' \Delta G^\circ) + J' (1 - 1/\eta_g) \Delta G^\circ}{T \Delta S^\circ}$$

$$= 1 + \left( \frac{1}{\eta_g} - 1 \right) \left| \Delta G^\circ \right| / T \left| \Delta S^\circ \right| = \frac{1}{\eta_g} + \left( 1 - \frac{1}{\eta_g} \right) \left| \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta S^\circ} \right|$$

となる。これは1を越えることとなるが、化学反応を直接仕事に変換させたことによって発電効率による損失をこうむらない事による。 $\eta_g$ を1とすれば当然この効率は100%となり、エネルギー不滅の法則に反しない。

一方、A-2型の反応がこのように用いられることは稀であり、出力は $\Delta H^\circ$ あるいは $\Delta G^\circ$ のいずれかである。仕事のエネルギーを熱として回収してしまう場合、即ち、反応を非可逆的に行わせて、 $T \Delta S^\circ + J'_{th} \Delta G^\circ$ だけのエネルギーを供給し、化学エネルギー変化 $\Delta H^\circ$ とする場合には当然理論効率は1となる。他方、仕事のみを取り出す場合には理論効率は

$$\frac{-J \Delta G^\circ}{T \Delta S^\circ} = \frac{\eta_g}{1 - T \left| \Delta S^\circ \right| / \Delta H^\circ \left| \right|}$$

となる。

### B型の反応

B型の反応では、すべての温度で $\Delta G > 0$ であり、外部より仕事を加えることなしには反応は進行しない。この場合、図2-1において外部より加えるべき仕事は $\Delta G^\circ = XZ$ であり、蓄積された化学エネルギーは $\Delta H^\circ = YX$ 、反応の進行による発熱は $-T \Delta S^\circ = Z$

註6) この場合 $\Delta G^\circ$ は反応の進行によって自動的に供給され、外部との仕事のやりとりはないので、 $\eta_g$ を評価せず、 $\Delta G^\circ$ は $J'_{th}$ によって熱に変換されると考えた方が自然である。

Yである。図2-3を参考にして、効率を考察すると、 $T\Delta S^\circ = ZY$ の熱エネルギーが有効に使えるならば理論効率は

$$\eta = \frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{J \Delta G^\circ} = \eta_g$$

となり、発電効率と同じである。 $T\Delta S$ の熱エネルギーは有効には使われない場合には

$$\eta = \frac{\Delta H^\circ}{J \Delta G^\circ} = \eta_g \frac{\Delta H^\circ}{J' \Delta G^\circ} = \frac{\eta_g}{1 + T \left| \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right|}$$

となり、非常に変換効率の悪い化学エネルギー変換を行うこととなるのが分る。

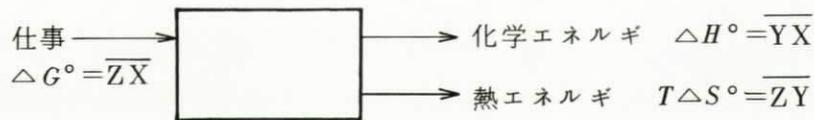


図2-3 B型の反応におけるエネルギーバランス

### C型の反応

C型の反応の場合のエネルギーの収支を図2-4に示す

この場合は、B型の逆反応であって、自発的に進行する反応を用いて仕事を取り出すこととなる。取り出し得る仕事は、放出される化学エネルギー $\Delta H^\circ$  および吸熱 $T\Delta S^\circ$ の和に等しい。この反応を非可逆的に進行させ、仕事を取り出さなかった場合には、発生する

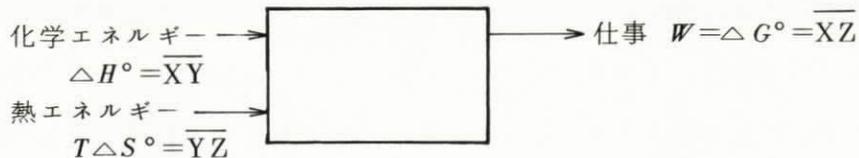


図2-4 C型の反応におけるエネルギーバランス

仕事のうち $T\Delta S^\circ$ に相当する部分は吸熱のために消費され、 $\Delta H^\circ$ だけの発熱があることとなる。

一方、エネルギー変換の理論効率としては、

$$\eta = \frac{J \Delta G^\circ}{\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ} = \frac{1}{\eta_g}$$

となり、 $\eta_g = 35.1\%$ とすると $\eta \approx 28.5\%$ となる。これは、上記プロセスがいわば「化学エネルギーより仕事へのエネルギーの直接変換」であって、カルノー効率による制約を受けないことをあらわしており、発電効率を考慮した場合にはみかけ上このように大きい効率が得られることとなる。

一方、化学エネルギーと仕事のみ收支より効率を定義すれば、

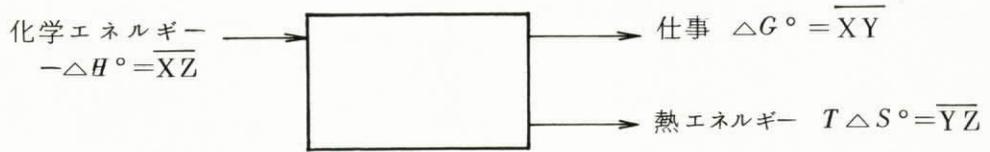
$$\eta' = \frac{J \Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{1}{\eta_g} \left( 1 - T \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right) = \frac{1}{\eta_g} \left( 1 + T \frac{|\Delta S^\circ|}{|\Delta H^\circ|} \right)$$

となり、反応温度が高くなるほど、効率は大きくなる。この場合、発電効率を考慮せず、 $\eta_g = 1$ と仮定した場合の変換効率も100%を越えることとなる。これは、上記変換に伴う吸熱を考慮しないことによるみかけ上の現象であり、仕事を取り出すためには $T \Delta S^\circ$ だけの吸熱を必要とする以上、それに相当する熱エネルギーは何らかの手段で供給する必要があるからである。

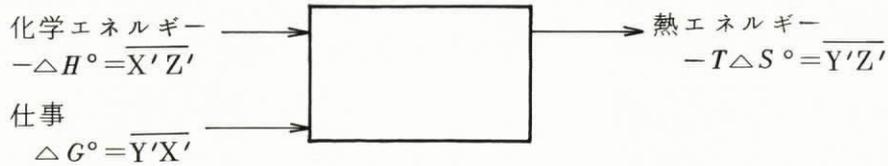
以上の考察より、化学エネルギーより直接変換によって仕事を取り出す場合、このタイプの反応を選ぶのが、変換効率の観点よりは最も有利であると云えよう。

#### D型の反応

この場合は、A型の反応の逆反応であり、 $T = T^\circ$ においては熱エネルギーのみによって反応を進行させることができる。 $T < T^\circ$ では外部に仕事を取り出すことができ、 $T > T^\circ$ においては外部よりの仕事の供給が必要である。A型の場合と同じようにこれらをそれぞれD-1型、D-2型とし、それぞれの場合のエネルギー收支を図2-5に示す。



D-1型  $T < T^\circ$  の場合



D-2型  $T > T^\circ$  の場合

図2-5 D型の反応におけるエネルギーバランス

X, Y, Z等の記号は図2-1のD型の場合に対応している

この場合の理論変換効率は、

D-1型

$$\eta = \frac{-J\Delta G^\circ - T\Delta S^\circ}{-\Delta H^\circ} = 1 + \left(\frac{1}{\eta_g} - 1\right) \frac{|\Delta G^\circ|}{|\Delta H^\circ|} = \frac{1}{\eta_g} - \left(\frac{1}{\eta_g} - 1\right) \frac{T|\Delta S^\circ|}{|\Delta H^\circ|}$$

D-2型

$$\eta = \frac{-T\Delta S^\circ}{J\Delta G^\circ - \Delta H^\circ} = \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{\eta_g}\right) \frac{|\Delta G^\circ|}{T\Delta S^\circ}} = \frac{\eta_g}{1 - \left(1 - \eta_g\right) \frac{|\Delta H^\circ|}{T\Delta S^\circ}}$$

となる。D-1型ではこの効率が100%を越えることもあり得る。このとき、熱エネルギーは有効に使われないと仮定すれば、

$$\eta' = \frac{-J\Delta G^\circ}{-\Delta H^\circ} = \frac{1}{\eta_g} \left(1 - T \frac{|\Delta S^\circ|}{|\Delta H^\circ|}\right)$$

となる。酸水素燃料電池はこの場合に対応しているが、反応温度が上昇すれば、化学エネルギーよりの電気エネルギーへの理論変換効率は低下することがわかる。

以上の考察の結果をまとめて表 2-1 に示す。この表を手がかりに、化学エネルギーを用いたエネルギー変換の理論効率を評価し、発展の可能性あるプロセスの見当をつけることが出来よう。たとえば、高温型燃料電池の反応として最適であるのは C 型の反応であろう。

そのような検討の一例として、いくつかの燃焼反応における  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  のデータを表 2-2 に示す。一般に反応が不可逆的に起るとき  $\Delta H^\circ > 0$  であれば反応は吸熱反応であり、 $\Delta H^\circ < 0$  であれば反応は発熱反応であるから、燃焼反応はすべて  $\Delta H^\circ < 0$  である。従って、ここに掲げた反応はすべて C 型あるいは D 型に属する。一方、気体の絶対エントロピーは大体  $40 \sim 50 \text{ cal } \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度であるので、反応によって増加する気体の化学量論数を  $\Delta n$  とすると、 $\Delta S^\circ \approx 40 \Delta n$  が近似的に成立し、気体のモル数の増減に  $\Delta S^\circ$  の符号は一致すると考えてよい。従って、表 2-2 に示していない、より大きい分子を燃料として用いた場合は、 $\Delta S^\circ > 0$  と考えられ、C 型の反応に属することとなる。

以上を念頭に置いて表 2-2 をながめると、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  を燃料として用いる場合は D 型に属するが、それ以外の場合はすべて C 型に属することとなり、いずれも高温型燃料電池に適しており、化学エネルギーを仕事に転化させる他、熱エネルギーをも同時に吸収してカルノー効率の制限なく電気エネルギーとして転化し得ることになる。

もちろん、メタノールやエタノール、エタン、LNG 等を燃料とする高温型燃料電池の開発のためには、電解質、電極材料、触媒等多くの困難が予想されるが、エネルギー変換論の立場よりは  $\text{H}_2$  を燃料とする場合よりはこれらがより有利であることが指摘できるし将来のエネルギー開発計画の中より欠けてはならぬテーマであることも納得できるであろう。

以上に述べた化学反応に関するエネルギー変換論的考察は、化学エネルギーの有効利用において大いに有益であると思われる。とりわけ、新エネルギーの開発ターゲットの決断新しい熱化学サイクルの探索等において基本的な考え方を提供すると期待される。そのためにも、ここに述べた考察は今後更に深められなくてはならぬであろう。

表 2-1 化学エネルギーの変換と変換効率

	Type A		Type B	Type C	Type D	
	Type A-1	Type A-2			Type D-1	Type D-2
各パラメーターの符号 $\begin{cases} \Delta H^\circ \\ \Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ \end{cases}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ - \\ + \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ + \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ + \end{matrix}$
入力エネルギー	$\begin{matrix} W = J \Delta G^\circ \\ Q = T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Q = T \Delta S^\circ \\ W = -J \Delta G^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} W = J \Delta G^\circ \\ Q = -T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\Delta H^\circ \\ Q = T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\Delta H^\circ \\ W = J \Delta G^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\Delta H^\circ \\ W = J \Delta G^\circ \end{matrix}$
出力エネルギー	$\begin{matrix} \Delta H^\circ \\ W = -J \Delta G^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Delta H^\circ \\ W = -J \Delta G^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Delta H^\circ \\ Q = -T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} W = -J \Delta G^\circ \\ Q = -T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} W = -J \Delta G^\circ \\ Q = -T \Delta S^\circ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Q = -T \Delta S^\circ \\ W = -J \Delta G^\circ \end{matrix}$
エネルギー変換効率 (仕事に $(1/\eta_g)$ の factor をかけないときは $\eta_g = 1$ とおけばよい)	$\frac{\eta_g}{1 - (1 - \eta_g) T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }$	$\frac{1 - (1 - \eta_g) \left  \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta S^\circ} \right }{\eta_g}$	$\eta_g$	$\eta_g^{-1}$	$\frac{1 - (1 - \eta_g) T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }{\eta_g}$	$\frac{\eta_g}{1 - (1 - \eta_g) \left  \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta S^\circ} \right }$
熱エネルギーの出入を無視したときの交換効率	$\frac{\eta_g}{1 - T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }$		$\frac{\eta_g}{1 + T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }$	$\frac{1 + T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }{\eta_g}$	$\frac{1 - T \left  \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \right }{\eta_g}$	

表 2-2 燃焼反応の熱力学データ

燃 料	$\Delta H_f^\circ(298K)$	$S^\circ(298K)$	$H_{\text{comb}}^\circ(298K)$	$\Delta S_{\text{comb}}^\circ(298K)$
	kcal/mol	cal/K·mol	kcal/mol·fuel	cal/K·mol·fuel
H <sub>2</sub>	0	31,208	-57,796	-10.6
C	0	1,372	-94,051	0.685
CO	-24,416	47,219	-69,635	-20.66
CH <sub>3</sub> OH	-57.04	30.3	-152.6	37.46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-66.37	38.4	-295.12	52.02
CH <sub>4</sub>	-17.88	44,492	-191.76	-17.12
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-20.24	54.85	-341.25	11.068
補助データ				
O <sub>2</sub>	0	49,003		
CO <sub>2</sub>	-94,051	51.06		
H <sub>2</sub> O	-57,796	45,103		

注 データはNBS Technical note 270-3による。

$\Delta H_f^\circ(298)$  は 298.15K(25.0°C) において元素より夫々の化合物の生成するときのエンタルピー変化であり、 $S^\circ(298)$  は熱力学第三法則による絶対エントロピーである。

## 2.2 化学プロセスの効率に関する従来の考え方

熱機関の熱力学的効率は、系に加えられた熱に対して、系が為した仕事の比として求めることができる。しかし、この定義は化学反応をも含んだ化学プロセスにおいては、得られるものが一般に仕事ではないため必ずしも適用することができない。このために、化学プロセスの性能を示す尺度として屢々用いられる“エネルギー効率”の定義と計算が人によってまちまちなものとなり、混乱をひき起している。例えば、Garrett 社が開発した固体廃棄物の熱分解による油の回収プロセスに対して、今迄に効率に相当するものとして提出された用語と数値を示すと、表 2-3 が得られる。

表 2-3

用語	値
Energy yield	29%
Energy efficiency	36%
Net thermal efficiency	46%
Energy conversion efficiency	46.1~48.8%
Over-all conversion efficiency	34%
Net conversion efficiency	37%

このプロセスの全く同一の熱収支図に対して、これだけ多くの“エネルギー効率”が求められ、しかも全部数値が異なっていることに注意して欲しい。

何故このように様々な数値が得られるかは、次のような例を考えると理解できよう。

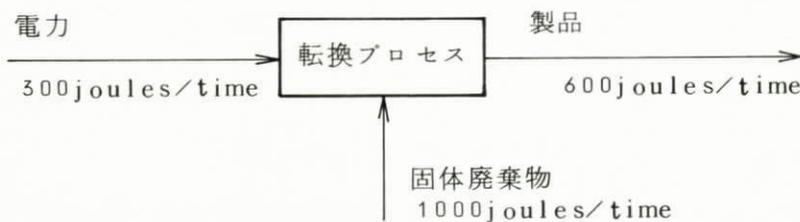


図 2-6 仮想的廃棄物回収システム

今、図 2-6 に示すような固体廃棄物からの模式的エネルギー回収システムを考える。

このプロセスを運転するには 300 joules に相当する電力が必要であるが、この電力の発生のためには 900 joules の化石燃料が必要であるとすると、“エネルギー回収効率 E” は次のように種々定義することができる。

$$E_1 = \frac{\text{製品のエネルギー}}{\text{廃棄物のエネルギー}} \times 100 = \frac{600}{1000} \times 100 = 60\%$$

$$E_2 = \frac{\text{製品のエネルギー}}{\text{プロセスに直接要したエネルギー}} \times 100 = \frac{600}{1000+300} \times 100 = 46.2\%$$

$$E_2' = \frac{\text{製品のエネルギー}}{\text{プロセスに要した全熱エネルギー}} \times 100 = \frac{600}{1000+900} \times 100 = 31.6\%$$

$$E_3 = \frac{(\text{製品のエネルギー}) - (\text{プロセスに直接要したエネルギー})}{\text{廃棄物中のエネルギー}} \times 100$$

$$= \frac{600 - 300}{1000} \times 100 = 30\%$$

$$E_3' = \frac{(\text{製品のエネルギー}) - (\text{プロセスの要した全熱エネルギー})}{\text{廃棄物中のエネルギー}} \times 100$$

$$= \frac{600 - 900}{1000} \times 100 = -30\%$$

ここでは、廃棄物や製品のエネルギーを如何に定めたかは示さなかったが、この値の決め方にもまた選択の余地があり、例えば高発熱量をとるか低発熱量をとるかでの違いの違った値を得ることができる。この例にみるように、 $E_1 \sim E_3'$  までのいずれの定義にも一理はあって、科学的見地から、「正しい定義」は何であるかを決定することは不可能であり、我々にできることはこのプロセスの性能を評価するのに「最適な定義」は何であるかを工学的見地から決定することだけである。

我々が努力すべきことは、この「最適な定義」が何であるかを、対象とするプロセスの工学的意義をよく考えて選定することと、類似のプロセスの相互比較にあたって、異なる定義式に基づく計算を行って、誤った判断をしないようにすることである。

同じく、効率が定義によって如何に違って来るかを、水の熱化学分解プロセスを例にとり示す。化学反応の数段の組み合わせで水を分解して水素を得ようとするプロセスは、

水の直接電解法に比較して効率上優れていることが考えられたため、化学反応が準静的に進行すると考えたときの理論効率が種々計算されてきた。

Ispra, Funk ら, Pangborn ら, Char らは次式で総合効率  $\epsilon_t$  を定義した。

$$\epsilon_t = -\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O})/Qt$$

一方, Abraham らは  $\epsilon_t$  を次式で定義した。

$$\epsilon_t = -\Delta G_{298}(\text{H}_2\text{O})/Qt$$

ここで  $\Delta H_{298}$  の値として, Funk らは高発熱量  $H_h$  ( $-68.3 \text{ kcal/g-mol}$ ) を, Ispra は低発熱量  $H_e$  ( $-57.8 \text{ kcal/g-mol}$ ) を, Pangborn は両者を用いている。Qt は水素 1 mol を製造するためにプロセスに投入された熱エネルギーの総量である。Qt の算出には投入仕事, 投入熱量, 熱回収率, 分離効率, 反応の平衡到達率および回収し得る最低温度が必要であるが, 実験値から値をきめることが不可能なので推定するか, 何らかの根拠に基づいて決定する必要がある。上記の効率定義式の違いのみならず, これら諸数値の求め方の違いが, 同一の熱化学サイクルの効率が研究者による値の違いとなって現われてきている原因である。

表 2-4 は, この効率計算にあたって研究者が用いた数値の設定法の違いを示すもので表 2-5 はこの設定法に基づいたときの同一サイクルに対する効率の違いを表示したものである。但し, ここで  $\Delta H_{298}$  の値としては全て低発熱量に統一してある。括弧内の数値は各研究者によって示されたものである。

同一の化学サイクルに対して得られる効率の値は更に様々であり, このような効率計算法では絶対評価は不可能である。熱回収率や分離効率が一定値に設定されて, 効率計算が行われているが, これらの値はプロセスによって変るものであり, 固定した値で比較したのではプロセスの特徴をつかむことができない。このため, 相対的評価に使用するのも問題が多い。信頼ある効率の値は各々のサイクルごとにフローシートを考え, それに基づいて計算する必要がある。

以上のいくつかのエネルギー有効利用度の計算にあたって, 数値を示すのに kcal, Joule, BTU などの単位を用いてきた。すなわち熱エネルギーに換算して収支を求めて

表 2-4 熱化学分解法の各種熱効率計算法の比較

	投入総熱量 $Q_t$	必要仕事量 $W$	必要熱量 $Q$	熱から仕事へ の変換効率 $\epsilon_{qw}$	分離効率 $\epsilon_s$	熱回収効率 $\epsilon_R$	平衡到達率 $\epsilon_E$	熱回収限界 温度 $T_R$	備考
Funkら	$W / \epsilon_{qw} + Q$	$W_{ih} / \epsilon_s$	$Q_1 + Q_2 - (Q_3 + Q_1) \cdot \epsilon_R$	0.3	0.5	0.7	1.0	350 K	$\epsilon_s = 1.0$ $\epsilon_R = 1.0$ での計算も 行っている
Pangbornら	$W / \epsilon_{qw} + Q$	$W_{ih} - Q_3 \cdot \epsilon_c \cdot \epsilon_R$	$Q_1$	$\epsilon_c \cdot \epsilon_R = 0.33$	1.0	0.5	1.0	600 K	$T_2 = 400$ K $\epsilon_{qw}$ の計算 には $T_1 = 1198$ K を使用
Abrahamら	$Q$	-	$\sum_j T_i \Delta S_j^0$ ただし $\Delta S_j^0 > 0$ のみ	-	-	-	-	-	全て $\Delta G_j^0 = 0$ の下での反 応を考えて いる
増子ら	$W / \epsilon_{qw} + Q$	$\sum_j \Delta G_j^0$ ただし $\Delta G_j^0 > 0$	$Q_1$	0.4	-	-	-	-	機械的仕事 併用サイク ルを考えて いる
Ispra	フローシート に基づいたエ ネルギー収支 より算出	-	-	-	-	-	-	-	諸効率の設 定値が不明

$W_{th}$  : 理論分離仕事 =  $\sum_j (-RT_j \sum_i n_i \ln x_i)$ , ここで  $j$  = 反応段数,  $x_i$  = 反応  $j$  における気体成分分率,  $n_i$  = モル数

$Q_1$  : 吸熱反応のエンタルピー変化の合計     $Q_2$  : 反応以外で加熱に必要な熱量の合計     $Q_3$  : 温度  $T_R$  以上の発熱反応でのエンタルピー変化の絶対値の合計     $Q_4$  : 反応以外で冷却により放出される熱のうち温度  $T_R$  以上の熱の合計     $\epsilon_c$  : カルノー効率 =  $(T_1 - T_2) / T_1$

表 2-5 代表的熱化学分解法の熱効率の比較

Process Overall efficiencies	Mark 1	Mark 7	Mark 9	IGT C-5	AGNES	V-CI
$\epsilon_F$	17.6	13.5	13.7 (13.9)	33.0	17.1	25.8 (34.9)
$\epsilon_P$	26.1	24.1	18.7 (35.8)	36.8 (48.3)	22.0	45.9 (11.5)
$\epsilon_A$	104	38.5	46.8 (44.1)	64.2	77.0 (41.1)	68.6
$\epsilon_M$	26.5 (44)	27.1	30.5 (41)	55.6	39.6	58.0
$\epsilon_I$	(49)	(44.8)	(45)	-	-	-

きた。熱エネルギーはしかし、その利用にあたって一部分を機械エネルギーに変換できるのみで大部分は無効エネルギーとして周囲に放散される。したがって、熱エネルギーの単純な収支を論ずるのではなく、この有効エネルギー分のみに着目して、その利用度を計算しようとする考え方も当然でてくることになる。熱エネルギーの収支を論ずるには、熱力学第一法則で十分であるが、このように有効エネルギー部分のみを考えるには第二法則を導入する必要があるので、節を変えて説明する。

### 2.3 化学プロセスにおけるエクセルギー<sup>4,5)</sup>

カルノーの定理によれば、高温  $T_K$  の熱源から取り出した熱エネルギー  $Q$  から変換できる機械エネルギー  $W$  は

$$W \leq Q \frac{T - T_0}{T}$$

ここで、 $T_0$  は熱を受ける側の温度である。この式の等号は可逆プロセスの場合にのみ適用され、最大限  $(T - T_0) / T$  だけが機械エネルギーに変わり残りの部分  $T_0 / T$  は無効エネルギーとなる。

可逆的に機械エネルギーに変え得る部分をエクセルギー (Exergie), 無効部分をアネルギー (Anergie) と呼ぶ。エクセルギーはこの他 available energy, availability 有効エネルギー, 可使エネルギーなどの用語で表現されることがある。

エンタルピー  $H$ , 温度  $T_K$  の物質のエクセルギーを求める。この物質から  $dQ$  の熱エネルギー

ギーを取って、可逆的に変換できる機械的エネルギーは

$$dW_{\text{rev}} = dQ \frac{T - T_0}{T}$$

このとき、物質のエンタルピー変化 $\Delta H$ は $-\Delta Q$ に等しいから、上式を $T$ から $T_0$ まで積分すると、この物質のエクセルギー $\epsilon$ が得られる。

$$\begin{aligned} \epsilon &= \int_{T_0}^T dW_{\text{rev}} = - \int_{T_0}^T \frac{T - T_0}{T} dH \\ &= - \int_{T_0}^T dH + T_0 \int_{T_0}^T \frac{dH}{T} = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \end{aligned}$$

ここで $H_0$ 、 $S_0$ は系が外界と平衡に達したときのエンタルピー、エントロピーである。式から明らかなように、等温過程においては、丁度自由エネルギー変化 $\Delta G$ に等しく、化学関係者にとっては、エクセルギーという耳慣れない言葉で考えるよりも、この方が理解が容易になる。

実際には、次のようにして、エクセルギー値を計算できる。外界を $T_0 = 298 \text{ K}$ 、 $P_0 = 1 \text{ atm}$ とし、 $\text{N}_2$  (気体) :  $x_{\text{N}_2} = 0.78$ 、 $\text{O}_2$  (気体) :  $x_{\text{O}_2} = 0.21$ 、 $\text{CO}_2$  (気体) :  $x_{\text{CO}_2} = 0.17$  (排ガス)、 $\text{H}_2\text{O}$  (液)のときのエクセルギーをゼロとする。

(i) エクセルギーの温度、圧力変化

$(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_1)$  の変化

$$\left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p \quad \text{より}$$

$$\epsilon(T_2, P_1) - \epsilon(T_1, P_1) = \int_1^2 \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p dT$$

$(T_1, P_1) \rightarrow (T_1, P_2)$  の変化

$$\left( \frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T = V - (T_1 - T_0) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{より}$$

$$\epsilon(T_1, P_2) - \epsilon(T_1, P_1) = \int_1^2 v dp - (T_1 - T_0) \int_1^2 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

(ii) 電気エネルギーのエクセルギー

電気は100%有効仕事として取り出せるので、その値自身がエクセルギー値に相当す

る。

(iii) 酸素および水蒸気のエクセルギー

25°C, 1 atm の O<sub>2</sub> 1 mol のエクセルギー値は

$$\begin{aligned} \epsilon_{O_2}(298, 1) - \epsilon_{O_2}(298, 0.21) &= \int_{0.21}^1 \frac{T_0 R}{P} dp \\ &= -RT_0 \ln 0.21 = 0.93 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

$$\epsilon_{O_2}(298, 0.21) = 0 \text{ としたので } \epsilon_{O_2}(298, 1) = 0.93$$

この値は 1 atm の O<sub>2</sub> が外界との間で仮想的な半透膜を用いることにより得られる仕事に相当している。

圧力 50 kg/cm<sup>2</sup> 温度 600°C の水蒸気のエクセルギーは次のように求まる。

	H kcal/kg	S kcal/kg
25°C 飽和水	25.0	0.088
過熱水蒸気	875.7	1.736

$$\begin{aligned} \therefore \epsilon_{H_2O}(873, 50) - \epsilon(298, \text{飽和}) &= (875.7 - 25.0) \\ &\quad - 298(1.736 - 0.088) = 359.6 \text{ [kcal/kg]} \end{aligned}$$

$$\therefore \epsilon_{H_2O}(873, 50) = 359.6 \text{ [kcal/kg]}$$

(iv) 水素と炭素のエクセルギー値

外界と H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> の形で平衡になると考える。

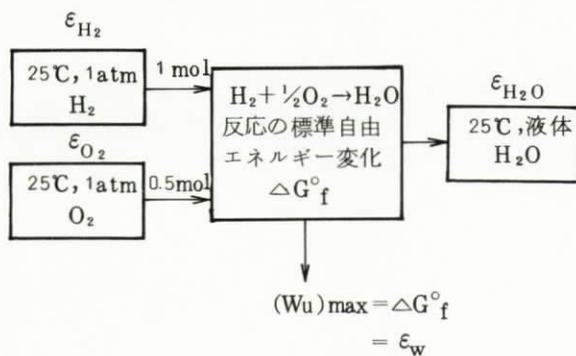


図 2-7 水素のエクセルギー計算

図 2-7 に示す反応の自由エネルギー変化は負であり、燃料電池を用いて可逆的に 100% 有効仕事に変えることができる

$$\begin{aligned} \therefore \epsilon_{H_2} + 1/2 \epsilon_{O_2} &= \epsilon_{H_2O} + \epsilon_w \\ &\quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ &\quad 0.93 \quad \quad 0 \quad \quad 56.7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \epsilon_{H_2} &= 56.2 \text{ [kcal/mol]} \\ &= 2.81 \times 10^4 \text{ [kcal/kg]} \end{aligned}$$

同様に炭素のエクセルギー  $\epsilon_c$  は  $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$  の  $\Delta G_f^\circ = -94.3$  を用いて

$$\begin{aligned}\epsilon_c &= 1/2 \epsilon_{O_2} + \epsilon_{CO_2} + (-\Delta G_f^\circ) \\ &= 94.4 \text{ [ kcal/mol ]} = 7.87 \times 10^3 \text{ [ kcal/kg ]}\end{aligned}$$

(v) 燃料のエクセルギー

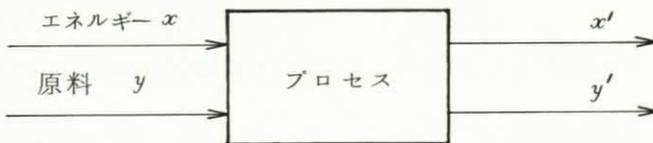
近似的には燃焼熱を用いることができる。しかし、燃料の各成分のエクセルギー値の合計から、混合のエンタルピーを差し引くことによって求める考え方や、燃料燃焼後の生成ガスの拡散によるエクセルギー変化を考慮しなければいけないとする見方もある。<sup>5)</sup>

以上の計算法を用いると、化学プロセスにおけるエクセルギーの流れを計算することができる。エクセルギー値は可逆行程によって得られる最大仕事であるから、その収支を求めて損失があるときは、行程中に不可逆過程があってエネルギーが失われたことを意味する。したがって、第一法則に基づくエネルギー収支と、ここに述べたエクセルギーの流れの両者を求めると、一方からでは把握しきれなかった損失の原因を具体的に理解でき、プロセスの改良、代替工程の有効性を検討する有効な手懸りを与えることが多い。また、化学プロセスは排熱回収を積極的に行っているプロセスであるが、まだ相当量の熱エネルギーが大気や河川に捨てられている。廃熱は量的に大量であっても、温度が低いとき、その有用性は少ない。単なるエンタルピー計算では少量・高温の廃熱と大量・低温の廃熱との有用性の差を明らかにし難いが、エクセルギーはそれを明確化できるので役に立つ。

2.4 効率の定義の新しい分類法

エネルギー効率の計算は上述したように、見方によって種々の形が可能であるが、目的にしたがって適切な評価式を選定することが大切である。

具体的な数値の求め方には差があるが、数学的には2つの形で効率の計算式を整理できる。



$x, y, x', y'$  エネルギーとしての計算量 例えば kcal

図 2-8 プロセスのエネルギーバランスのモデル

一般に効率、次の2つの中のいずれかの形で計算されている。

入口と出口の比  $\eta^I = \frac{x' + y'}{x + y}$

夫々の流れの転換率の比  $\eta^{II} = \frac{y' - y}{x' - x}$

$\eta^I$  はエネルギーの保存性に重点をおいた見方であり、 $\eta^{II}$  はエネルギーの転換性に重点をおいた見方である。

両方の形に対応して、従来から提出されている効率計算式を整理してみると、細かなバリエーションを無視すれば表2-6に示す四つのタイプの効率の定義に分類することができる。

表2-6 エネルギー効率式の分類

量的(エンタルピー)収支に基づくもの	質的(エクセルギー)収支に基づくもの
第一エンタルピー効率 笛木 <sup>6)</sup>	第一エクセルギー効率 Riekert <sup>8)</sup>
$\eta_E^I = \frac{\sum n_j h_j}{\sum n_i h_i + Q_1 + JW_1}$	$\eta_\epsilon^I = \frac{\sum n_i \epsilon_{i-} + W_-}{\sum n_i \epsilon_{i+} + W_+}$
第二エンタルピー効率 Funk <sup>7)</sup>	第二エクセルギー効率 Reistad <sup>9)</sup>
$\eta_E^{II} = \frac{\Delta H_0}{Q + JW}$	$\eta_\epsilon^{II} = \frac{\text{出口におけるエクセルギー増分}}{\text{供給エクセルギー中の減分}}$

各々の式に基づいた具体的な計算は2章、3章に詳しく示す。

化学プロセスは、いくつかの行程が連結されて成り立っているため、全体効率と各部分の効率の関係を知る必要がある。

(1) 直線型の使用形式

いくつかの交換行程を経る途中で利用することなく、最終的な変換行程に利用する場合である。このとき総合効率は各変換行程の積になって

$$\eta_{\text{total}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdots$$

[例1] 油を燃焼させて暖房をおこなう場合を考える。<sup>10)</sup>

室温  $T_R = 20 + 273 = 293 \text{ K}$

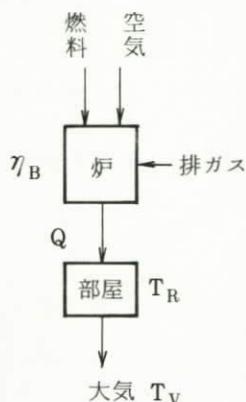
外界  $T_U = -15 + 273 = 258 \text{ K}$

Carnot 係数  $1 - T_U / T_R = 0.12$

熱エネルギーのエクセルギーは  $\epsilon_Q = Q (1 - T_U / T_R)$

エクセルギー効率  $\eta = \frac{\epsilon_Q}{\epsilon_B} = \frac{Q}{mH_V} (1 - T_U / T_R)$

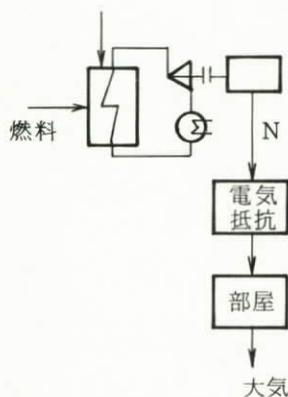
ここで  $\epsilon_B$  燃料のエクセルギー,  $H_V$  低発熱量



(a) 直接加熱

(a) 炉による直接加熱のとき  $\eta_B = 70\%$  30%の熱量は外気に失うとすると

$$\zeta = \frac{\epsilon_Q}{\epsilon_B} = \eta_B (1 - T_U / T_R) \approx 0.70 \cdot 0.12 = 0.084$$

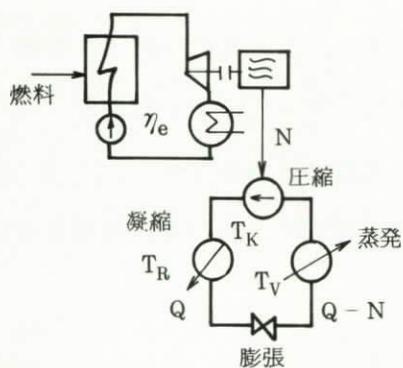


(b) 電気による抵抗加熱

(b) 電気による抵抗加熱

$$\zeta = \frac{\epsilon_Q}{\epsilon_B} = \frac{N}{\epsilon_B} \cdot \frac{N}{Q} (1 - T_U / T_R) = \eta_e (1 - T_U / T_R)$$

$$\approx 0.25 \cdot 0.12 = 0.042$$



(c) ヒートポンプによる加熱

(c) ヒートポンプによる加熱

ヒートポンプの成績係数  $\xi = \frac{T_K}{T_K - T_V}$

$T_K$  = 凝縮器温度  $T_V$  = 蒸発器温度

ポンプ効率  $\eta_{WP}$  とすると, ヒートポンプの有効成績係数

$$\xi_{eff} = \eta_{WP} \cdot \frac{T_K}{T_K - T_V}$$

( $\eta_{WP} \approx 0.5$  のとき  $\max \xi_{eff} = 8$  が得られている。)

総合効率

$$\zeta = \frac{\epsilon_Q}{\epsilon_B} = \eta_e \cdot \eta_{WP} \cdot \zeta_c$$

但し  $\zeta_c = \frac{T_K}{T_K - T_V} \cdot \frac{T_R - T_U}{T_R}$

図2-9 暖房プロセスのエネルギーフロー

[例2] 水素の製造を，水の電気分解で行うとき

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{発電}} \cdot \eta_{\text{電解}} \approx 0.35 \cdot 0.65 = 0.228$$

(2) 並列型の使用形式

(2-a) 出発プロセスをある効率下で動かし，エネルギーを得て，その排エネルギーで次のプロセスを動かし，エネルギーを得て，という行程を繰り返す複合型の利用の場合の模式図を図2-10に示す。

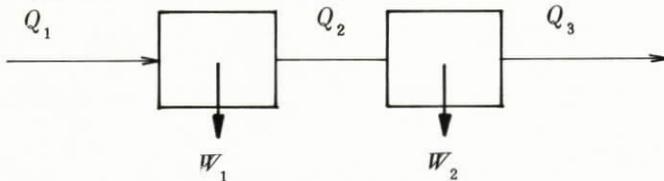


図2-10 並列型の使用型式

1, 2の各ユニットでの効率を $\eta_1, \eta_2$ とすると

$$\eta_1 = W_1 / Q_1$$

$$\eta_2 \cdot (1 - \eta_1) = W_2 / Q_1$$

となり，全体としての総合効率は

$$\eta_{\text{total}} = \eta_1 + (1 - \eta_1) \cdot \eta_2 + (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) \eta_3 + \dots$$

ここで $\eta$ の計算は表2-6の第一エンタルピー効率で計算する。

[例] 発電プラントのエクセルギー損失を調べると，燃焼自体と，燃焼ガスから蒸気への伝熱過程が大きい。この中，前者は不可避であるが，後者は高温の燃焼ガスをそのまま作業流体として用いるガスタービンで発電し，さらにその排ガスを廃ガスボイラーで回収するサイクルとを複合させる蒸気-ガスタービン複合サイクルが考えられる。この複合サイクルの総合効率は上式により計算できる。

(2-b) 1つのエネルギー源から得られるエネルギーを並列的に各行程に利用するもので，水の熱化学分解多段サイクルはその例である。

このとき，表2-6の第2エンタルピー効率で計算すると

$$\eta_{\text{total}} = \sum_j \eta_j \frac{Q_j}{Q_t}$$

[例] Funkらによると<sup>11)</sup>，水の熱化学分解法の総合効率 $\eta_{\text{total}}$ は

$$\eta_{\text{total}} = \frac{\Delta H}{Q_t}$$

$$Q_t = \text{一次エネルギーからの入熱量} + \frac{\text{加えられた仕事}}{\text{熱への転換効率}}$$

一方、各反応サイクルの段効率  $\eta_j$  は

$$\eta_j = \frac{\Delta H_j}{Q_j}$$

$Q_j$  は必要仕事を生み出すに要する熱も含めた各段における全必要熱量

このとき

$$\Delta H^\circ = \sum_j \Delta H_j$$

$$Q_t = \sum_j Q_j$$

$$\therefore \eta_{\text{total}} = \frac{\Delta H^\circ}{Q_t} = \frac{\sum_j \eta_j Q_j}{Q_t} = \sum_j \eta_j \frac{Q_j}{Q_t}$$

この方式に基づいて、下記の4段プロセスを解析してみると、各段の効率と総合効率として、表2-7が得られる。

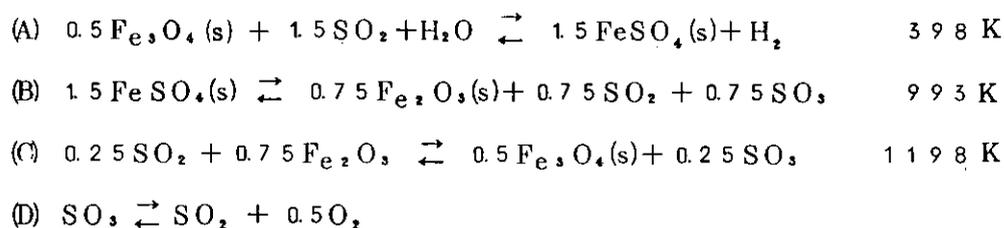


表2-7 硫酸鉄系熱化学サイクルの各段の効率と総合効率

段 効 率				総 合 効 率
$\eta_A$	$\eta_B$	$\eta_C$	$\eta_D$	$\eta_{\text{total}}$
-0.133	0.335	0.045	0.129	0.374

この4段サイクルにおいては、2段目の反応(B)が全体の効率に大きく貢献するのみで、他の反応は非常に低い効率を有していることがよくわかる。

## 2.5 化学プロセスにおけるプロセスと物質の燃料当量

効率の計算をするにあたって難しい問題に、プロセスの境界をどこに定めてエネルギーの出入を求めるかということがある。例えば、先の廃棄物のエネルギー回収において、プ

プロセスに要するエネルギーとして電力をとるか、その電力を発生させる化石燃料をとるか  
 で大きく値が違ってくることを示した。日本ではこの化石燃料は殆んど輸入にたよってい  
 るわけであるから、その輸送のために大量のエネルギーを要しており、また採掘のため  
 も相当量のエネルギーを消費していることを考えると、電力エネルギーを得るために必要  
 とするエネルギー量は莫大なものとなってくる。このように原料や燃料のエネルギーを定  
 めるときどこまで基をたどるべきかは中々決定し難い問題である。

この問題に関して、Kellogg<sup>3)</sup> は金属精錬プロセスを例にとり、2つの尺度を提出し  
 ている。

プロセス燃料当量 Process Fuel Equivalent ( BTU/unit of product )

$$PFE = F + E + S - B$$

物質燃料当量 Material Fuel Equivalent ( BTU/unit of product )

$$MFE = PFE + R$$

ここで  $F$  = プロセスの直接的エネルギー消費量 ( BTU/unit of product )

$E$  = プロセスに必要な電気エネルギー ( " )

$S$  = 試薬、その他主要供給品を製造するのに要した燃料の合計 ( " )

$B$  = 有効余剰熱量と売却可能な副産物の相当燃料量 ( " )

$R$  = プロセスに供給される原料の相当燃料量 ( " )

単位は、プロセスのエネルギー効率の尺度に屢々用いられる原単位と同じく、単位量の製  
 品を得るのに必要なエネルギー量であり、この数値が低い程、効率としては高いことを意  
 味する。Eを計算するときは換算係数  $J = 10,500 \text{ BTU/Kwh} (\approx 2,645 \text{ kcal/kwh},$   
 発電効率 32.5%) を用いている。

地中から得た銅鉱石を精錬して銅線を作るプロセスを考える。硫化鉱は Cu 0.7% 含み  
 露天掘りで得られ、鉱石と只の岩石の比率を 1/2.5 とし、浮遊選鉱で 80% の回収率を見  
 込み、熔融と製錬で 98% の Cu 回収率を仮定する。また Mo, Au, Ag 他の価値ある副産  
 物は無いと仮定する。

採鉱：露天掘 ( 爆発,トラック,ドリル等を含む ) の必要エネルギー

$$40,000 \text{ BTU/ton} - \text{採掘量}$$

$$\therefore 3.5 \times 40,000 \text{ BTU/ton} - \text{鉱石}$$

$$\therefore 3.5 \times 40,000 / 0.007 = 20 \times 10^6 \text{ BTU/ton-Cu}$$

$$\therefore PFE = 10,000 \text{ BTU/lb-Cu 鉱石中}$$

鉱石は地中にあったのだから,  $R = 0$

$$\therefore MFE = PFE = 10,000 \text{ BTU/lb-Cu 鉱石中}$$

選鉱：浮遊選鉱 230,000 BTU/ton-鉱石

ここでは粉碎, 浮遊, 脱水, 輸送, 浮遊選鉱に用いる薬品の相当燃料量も含まれている。

$$\begin{aligned} \therefore PFE &= 230,000 / (2,000 \times 0.007 \times 0.8) \\ &= 20,540 \text{ BTU/lb-Cu} \end{aligned}$$

選鉱に用いる原料は採掘された鉱石でこれを得るにはエネルギーを要した。80%回収率として, 鉱石中の1.25 lbsのCuから1.0 lbの濃縮Cuが得られたのだから

$$R = \text{按鉱CuのMFE} \times 1.25 = 10,000 \times 1.25 = 12,500 \text{ BTU/lb-Cu}$$

$$\therefore MFE = PFE + R = 20,540 + 12,500 = 33,040 \text{ BTU/lb-Cu}$$

熔融精製：銅線への必要エネルギー 20,000 BTU/lb

$$PFE = 20,000 \text{ BTU}$$

原料は濃縮Cu ( $MFE = 33,040 \text{ BTU}$ ) 回収率98%

$$\therefore R = 33,040 / 0.98 = 33,700 \text{ BTU/lb-Cu}$$

$$\therefore MFE = 20,000 + 33,700 = 53,700 \text{ BTU}$$

表 2-8 銅線の製造プロセスのPFEとMFE

プロセス	PFE	製品	MFE
採 鉱	10,000	鉱 石	10,000
選 鉱	20,540	濃 縮 物	33,040
精 製	20,000	銅 線	53,700

PFEはある行程に必要なエネルギー量であり, MFEは各行程で消費されるエネルギーの蓄積したものである。

プロセスに要する燃料量のみを問題とすると、空気を用いず酸素を用いた製錬行程が常に良いことになる。あるいは鉍石を用いず、スクラップから出発する製錬行程がより良いことになる。実際には酸素を作るのに、あるいはスクラップを得るのにエネルギーが必要である。また化学プロセスは工程が違うと副産物の質的、量的な差が異なる。このような問題は本方法によって主要試薬の燃料当量あるいは副産物の燃料当量を考えることできちんと相対評価できる可能性がある。類似の考え方に、資源に関して、それが物理的に保有する燃焼熱のごときエネルギー量と、それだけのエネルギーを保有する資源を得るために消費されたエネルギー量とを考えていこうとして潜在的エネルギー消費量 P E C という概念を試案した報告書がある。<sup>12)</sup>

しかし、化学プロセスは石油化学工業に典型的な形を見ることができるよう、単一原料から出発して多くの枝分れをしていくのが普通でありこのような燃料当量をどのように割りつけるかは難かしい。さらに工程の違いによる製品の微妙な差、例えば銑鉄中の炭素含有量による製品価値の違いとあとの利用方法の違いの評価、あるいは工程の違いによる労働人力の差の評価などを考えると、上記の方法では評価しきれない問題となってくる。

このように、プロセスとして考慮すべき境界をひろげていくと、プラントの耐用年数なども含むべきものとなってきて、効率の計算はコストの計算にまで行きつくことになる。

## 2.6 反応プロセスにおける効率の計算例

反応プロセスにおける各種操作や製造工程の効率を得られる限りのデータに基づいて調べてみる。

### (1) 熱交換器<sup>13, 15)</sup>

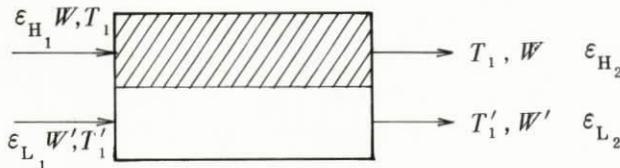


図 2-11 並流熱交換器

図 2-11 の並流交換器を考える

高温流体  $W = 36 \text{ kg mol/h}$

$T_1 = 403 \text{ K}, T_2 = 330 \text{ K}$

低温流体  $W' = 20 \text{ kg mol/h}$

$T'_1 = 288 \text{ K}, T'_2 = 323 \text{ K}$

$$\epsilon_{H_1} = W \{ C_{PH}(T_1 - T_0) - T_0 C_{PH} \ln(T_1 / T_0) \} = 2988 \text{ kcal/h}$$

$$\epsilon_{H_2} = W \{ C_{PH}(T_2 - T_0) - T_0 C_{PH} \ln(T_2 / T_0) \} = 451 \text{ kcal/h}$$

$$\epsilon_{L_1} = W' \{ C_{PL} (T'_1 - T_0) - T_0 C_{PL} \ln (T'_1 / T_0) \} = 16 \text{ kcal/h}$$

$$\epsilon_{L_2} = W' \{ C_{PL} (T'_2 - T_0) - T_0 C_{PL} \ln (T'_2 / T_0) \} = 518 \text{ kcal/h}$$

熱交換器における伝熱の不可逆による損失仕事は

$$(\epsilon_{H_1} + \epsilon_{L_1}) - (\epsilon_{H_2} + \epsilon_{L_2}) = 2035 \text{ kcal/h}$$

高温流体の低温流体への伝熱効率 第2エクセルギー効率は

$$\frac{\epsilon_{L_2} - \epsilon_{L_1}}{\epsilon_{H_1} - \epsilon_{H_2}} = 0.197 = 19.7\%$$

(2) 蒸発濃縮<sup>14)</sup>

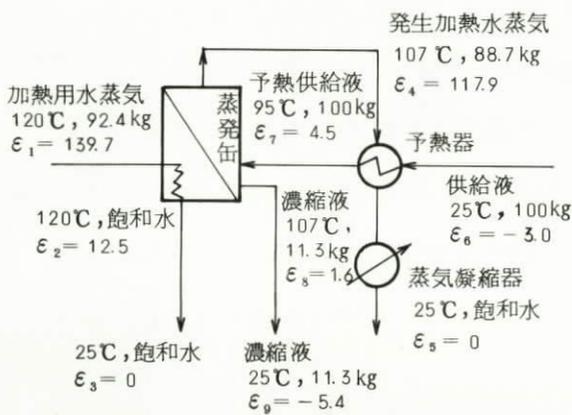


図 2-12 蒸発缶のモデル

図 2-12 のような単一蒸発缶を用いて

2.90 wt% の無機塩水溶液 10 t/h を 26.0

wt% まで連続的に濃縮する場合を考える。

供給液 100 kg あたりの物質収支および単位

質量あたりのエクセルギーを図に示した。塩

類水溶液のエクセルギーは純粋な塩の 25°C

でのエクセルギーをゼロと仮定する。

25°C での供給液 100 kg あたりの等温可逆濃縮の仕事  $W_{rev}$  は

$$W_{rev} = 11.3 \times \epsilon_9 + 88.7 \times \epsilon_5 - 100 \times \epsilon_6 = 239 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

これに対し、水蒸気のエクセルギー損失  $\Delta \epsilon$  は

$$\Delta \epsilon = 92.4 \times \epsilon_3 - 92.4 \times \epsilon_1 = 12908 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

したがって、このプロセスの効率  $\eta$  は

$$\eta = (W_{rev} / \Delta \epsilon) = 0.0185 = 1.85\%$$

このプロセスの不可逆損失  $\Delta - W_{rev} = 12,669 \text{ kcal/100 kg 供給}$  効率の悪かった原因を調べてみる。

蒸発缶のエクセルギー収支を取る。加熱蒸気の失なったエクセルギー  $\Delta \epsilon_1$  は、

$$\Delta \epsilon_1 = 92.4 \times (\epsilon_1 - \epsilon_2) = 11753 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

これに対して、被加熱側におけるエクセルギーの増加 $\Delta \epsilon_2$ は、

$$\Delta \epsilon_2 = 88.7 \times \epsilon_4 + 11.3 \times \epsilon_8 - 100 \times \epsilon_7 = 10.026 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

両差の差  $\Delta \epsilon_1 - \Delta \epsilon_2 = 1,727 \text{ kcal/100 kg 供給}$

は蒸発缶の種々の不可逆性のため、主として混合と伝熱の不可逆性と思われるが、失われたエネルギーを表わす。

予熱器で溶液が得るエクセルギー増加は

$$100 \times (\epsilon_7 - \epsilon_8) = 750 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

一方、発生加熱水蒸気の有するエクセルギーは

$$88.7 \times \epsilon_4 = 10,458 \text{ kcal/100 kg 供給}$$

両者の差 9,708 kcal は予熱器と蒸気凝縮器で失われている。

したがってこのエクセルギーを如何に回収するかが、効率の上昇にとって重要となる。

(3) アンモニア合成プロセス<sup>10)</sup>

1908年Harberらが合成アンモニア製造の工業化に成功して以来、大きな発展を遂げ、とくに1940年頃から炭化水素の水蒸気改質によって、水素の製造が可能となって飛躍的な発展を遂げた。

図2-13に天然ガス(N.G.)を原料としたときの、簡略化したフローシートを示す。原料は左側より入り、脱硫、第1、第2改質塔、シフトコンバーター、メタン化反応器、合成塔を経て、液体アンモニアとなる。

各検査面における第1エクセルギー効率 $\eta_E^I$ を求めると、次表のようになる。

表2-9 アンモニア製造プロセスのエクセルギーの流れ

検査面	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\eta_E^I$	0.483	0.826	0.968	0.984	0.135	0.921	0.496
損失割合	%	32.7	14.2	1.6	5.7	12.3	23.4

プロセス全体のエクセルギー効率は48.3%である。

なお、エンタルピー収支で全体の効率 $\eta_E^I$ を求めると46.4%である。

CO転換、CO<sub>2</sub>吸収および廃熱回収工程は効率が良く、エクセルギー損失量は少ない。しかし、改質工程とCO<sub>2</sub>放散および主ボイラーの効率は相当に悪い。全体のエクセルギー

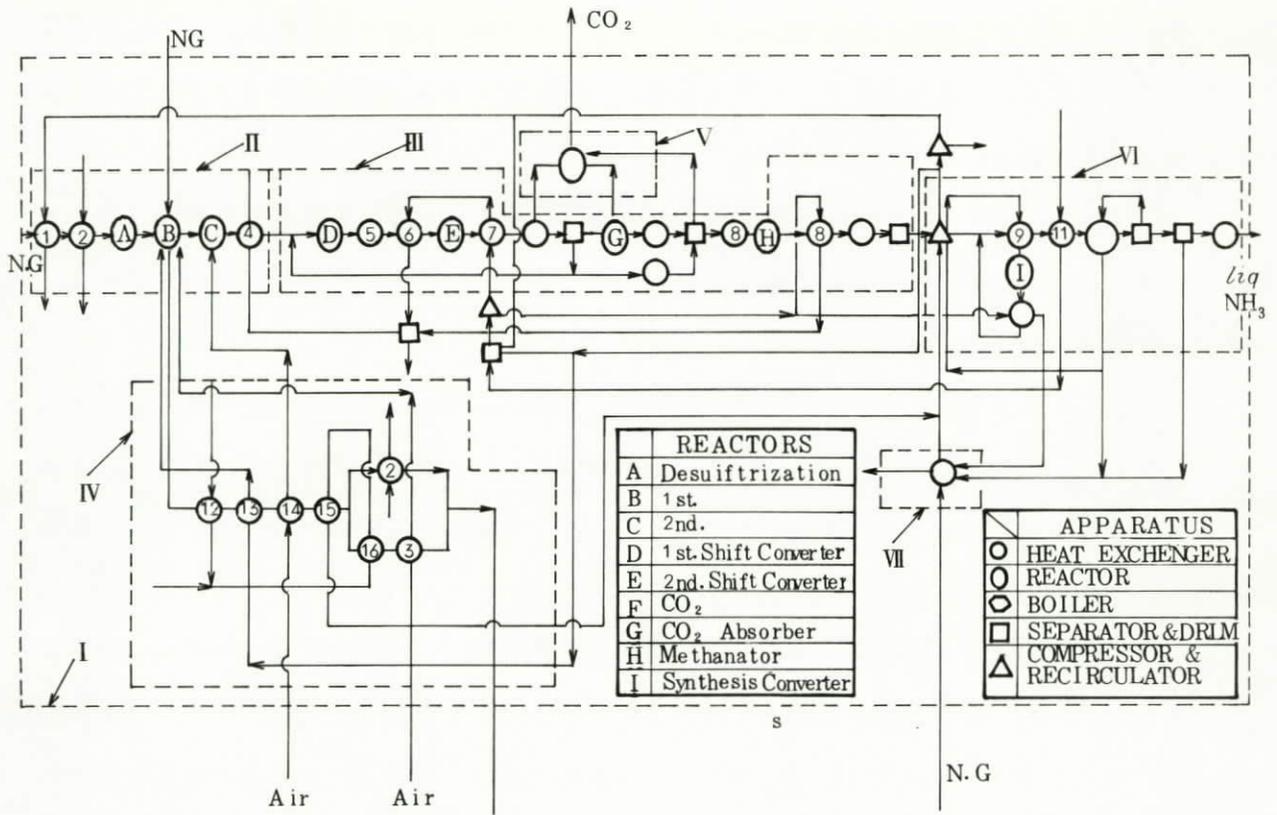


図 2-13 アンモニア製造フローシート

この複雑な工程の効率をみるため、上図に示すように、点線で囲む7つの検査面を設けた。

- |     |     |                     |
|-----|-----|---------------------|
| 検査面 | I   | プロセス全体              |
| "   | II  | 脱硫および第1, 第2改質工程     |
| "   | III | CO転化反応塔             |
| "   | IV  | 熱交換器群による熱回収工程       |
| "   | V   | CO <sub>2</sub> 放散塔 |
| "   | VI  | 合成反応塔               |
| "   | VII | 主ボイラー               |

損失を100%として、損失割合を各検査面Ⅱ～Ⅶに割りつけてみたのが、上表の最下段の数値である。これをみると、中でも改質工程(Ⅲ)と主ボイラー(Ⅶ)の効率が非常に悪く、改善の努力が必要であることがわかる。

Rieker<sup>17)</sup>はドイツのアンモニア合成プロセスのエクセルギーの流れを解析し、エクセルギー損失の大きい工程は、改質工程と圧縮合成工程であるとの結果を見い出しており、ほぼ我々の結果と近い。

本アンモニアプロセスは熱回収に非常な努力をはらっており、16の熱交換器が用いられている。これを、先の(1)に示したと同様の解析を行い、第2エクセルギー効率 $\eta_E^{II}$ を求めると同時に、併せて第2エンタルピー効率 $\eta_E^{II}$ を求めて、まとめたのが表2-10である。

面白いことに、 $\eta_E^{II}$ に関する限り、温度や相に関係なく、平均97%の効率で変動が少ない。いわゆる熱損失は3%程度で運転されていることがわかる。一方、エクセルギー効率は平均73%で値が低いばかりでなく、変動も大きい。この辺にまだまだ改善の余地があることが考えられる。このようにエクセルギー効率の検討によって、改善の余地、改善を検討すべき箇所を指摘することができることがわかる。

化学プロセスについて、エクセルギー効率を具体的に検討したものとしては、あまり報告されておらずその有効性も十分に展開されているとは云えない。このような検討の積み重ねによって、エクセルギー効率の有用性とその限界を更につめてゆく必要がある。

## 2.7 第2章のまとめ

本章においては、化学プロセスがエネルギー変換プロセスとして他のエネルギー変換手段の場合にはみられない特異な性格を持ち、そのために、変換効率の考察において考慮すべき諸問題について指摘をおこなった。

これらの諸問題は次のようにまとめられるであろう。

- (1) 化学エネルギーは化合物という質的な性格と結びついて保存、変換されるものであり、反応を進行させる駆動力となり、また、仕事の形に変換し得るのは自由エネルギーであるが、反応によって吸収、放出されるのはエンタルピーである。このように性

表 2-10 熱交換器の効率

No	$\eta_e$	$\eta_c$	高温側°C	低温側°C	相
1	98.0	28.6	133 → 50	32 → 90	9-9
2	97.1	76.5	567 → 183	90 → 410	9-9
3	97.1	72.2	440 → 183	25 → 300	9-9
4	95.2	76.2	975 → 458	256 → 314	9-1
5	97.1	52.8	436 → 317	54 → 300	9-9
6	98.1	86.3	317 → 219	150 → 256	9-1
7	98.0	65.6	235 → 198	107 → 150	9-1
8	98.0	78.4	332 → 115	107 → 256	9-1
9		81.1	192 → 875	55 → 172	9-9
10		51.2	279 → 195	107 → 247	9-1
11		90.4	875 → 545	43 → 79	9-1
12	95.2	72.9	1288 → 960	256 → 314	9-1
13	97.1	72.7	960 → 866	360 → 475	9-9
14	89.4	75.6	866 → 782	140 → 538	9-9
15	} 97.8	87.8	782 → 567	350 → 490	9-9
16		91.9	567 → 440	314 → 350	9-9

格の異なるエネルギーが同時に変換される事が化学プロセスのエネルギー変換としての基本的な性格である。

- (2) 上記に着目して単一の可逆的化学反应をエネルギー変換過程として把握するとき、反応の $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ の符号に応じて四つの型に分類することが可能となる。この工夫について理論的に可能な最大効率の検討を行った。
- (3) 化学反应の入力、出力の双方に仕事(エクセルギー)熱エネルギーが関与しているために、エネルギー変換効率としても単一の定義ではなく多数の異なる定義が可能となる。これらは夫々に合理的根拠をもち、四つの型に分類することができる。特定の化学プロセスに対しどの定義が最も正しい定義であるかを定めることは不可能であり、最適の定義を定めるにはその化学プロセスにおいて着目すべき変換特性によらざるを得ない。

- 1 ) Baillie, R.C. and D.M. Doner : Resource Recovery and Conservation, 1, 177 (1975)
- 2 ) 亀山, 吉田, 国井 : 化学工学論文集, 1, 541 (1975)
- 3 ) Kellogg, H.H. : J. metals, **26**, no.6, 25 (1974)
- 4 ) 吉田, 亀山, 外口 : 熱管理と公害, **27**, no.8, 10 (1975)
- 5 ) 信沢 : 機械の研究, **27**, 1463 (1975)
- 6 ) 笛木 : Proceedings of U.S.-Japan Seminar on Hydrogen, Tokyo (1975)
- 7 ) Funk, J. : Proceedings of THEME Conf., Miami (1973)
- 8 ) Riekert, L. : Chem. Eng. Sci., **29**, 1613 (1974)
- 9 ) Reistad, G.M. : Trans. ASME, Eng. for Power, no.7, 429 (1975)
- 10) KastW. : Chemie - Ing. - Techn., **48**, 205 (1976)
- 11) Conger, W.L., J.E. Funk, R.H. Carty, M.A. Soliman and K.E. Cox : Proceedings of 1st World Hydrogen Conf., Miami (1976)
- 12) 資源のリサイクルがエネルギーシステムにおよぼす影響, 工業開発研究所報告
- 13) 吉田, 亀山, 外口 : 熱管理と公害, **27**(8), 10 (1975)
- 14) 宮内照勝 : 詳論化学工学II, 蒸発操作 朝倉書店 (1967)
- 15) 小島和夫 : 化学技術者のための熱力学, 培風館 (1968)
- 16) 亀山, 吉田 : 化学工学秋季大会前刷集, 名古屋 (1976)
- 17) Riekert, L. : Chem. Eng. Sci., **29**, 1613 (1974)

### 第3章 化学プロセスのエネルギー効率の評価 原単位を用いる方法

#### 3.1 はしがき

化学プロセスの省エネルギー化をはかる場合、当然のことであるが、

イ) その化学プロセスに必要な理論エネルギー量はどの位か

ロ) 実際に消費しているエネルギー量はどの位か

ハ) 反応、分離・精製、熱交換の諸段階に分けた場合、それぞれの段階におけるエネルギー損失はいくらか

ニ) エネルギー損失の原因は何か、またどのような手段によりエネルギー損失をどの程度まで減少できるか

ホ) 省エネルギー化の経済性はどうか

というような事柄が検討されるであろう。

いわゆる石油危機までは、エネルギーコストが著るしく低かったため、プラントの設計や装置の運転条件の設定等において必ずしも省エネルギー的配慮はなされなかったと思われるし、従って前述のイ) - ホ) に関する基礎データを意識して取るということもあまり行われていなかったと考えられる。従って、他の目的でとられたデータを用いて、イ) - ホ) に関するデータを割り出すという作業が当面必要となる。

この作業はまた新エネルギー開発においても重要な意味を持つ。その代表的な例は水素の熱化学製造法であろう。すなわち、吸熱反応を主とする数個の吸熱反応を組み合わせた反応サイクルに、核熱等を与え、結果的には水を分解して水素と酸素を生成して他の物質はリサイクルにして使用されるような水素製造法である。この水素製造法は、原子力発電により得られた電力を用いて水を電解する水電解法にくらべて、よりよい熱効率で水素を製造し得る可能性があるのではないかということから注目されたが、果してその通りであるかどうかは全く不明である。その理由は、これまで熱化学法の熱効率と云われているものの多くは、サイクルが準静的に実行し得るとして熱力学的に計算された、熱機関でいうカルノー効率に相当する理論熱効率であるが、実際の場合には種々の熱損失をとまらうため、これよりはるかに低くなると考えられるからである。実際の熱効率を推定するには、

サイクルを完成して試験プラントをつくり、これから熱効率を求めるのが最上であるが、完成されたサイクルのない現時点では、このことは望み得べくもない。しかし、若し、既存の製造法の何らかのデータから、熱化学法の実際の熱効率がある程度推定できれば、同法の今後の開発に益する所大きいといえるであろう。

そうした化学プロセスの熱効率推定法の一つとして、この章では原単位を用いる方法について述べる。

### 3.2 原単位を用いる方法の基礎的な考え

一つの化学プロセスまたはその一段階においては、エネルギー収支は図3-1に示したようになる。すなわち、エネルギー入力としては熱の形で入るもの  $Q_1$ 、電力の形で供給されるもの  $W_1$ 、及び反応物質のエンタルピーとして入るもの  $\sum_i n_i h_i$  がある。ここで  $n_i$  は反応物質のモル数、 $h_i$  は反応物質のモルエンタルピーである。同様にエネルギー出力としては、回収された熱量  $Q_2$ 、生成物質のエンタルピー  $\sum_j n_j h_j$  とエネルギー損失がある。将来、電池等をシステムに組みこんで電力の回収が行われる場合はエネルギーの出力側に  $W_2$  が加わる。

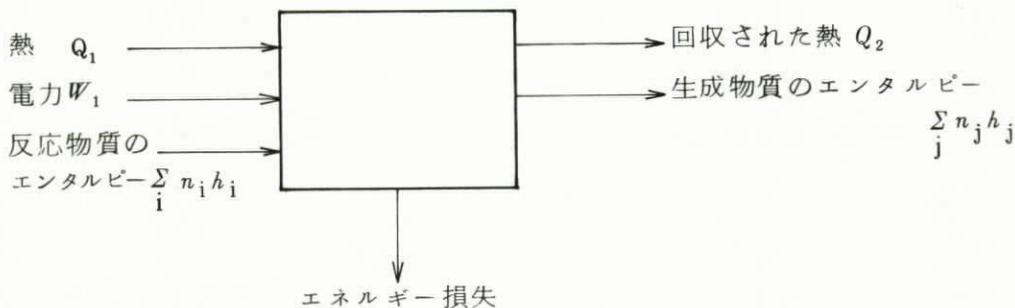


図3-1 化学プロセスにおけるエネルギー収支

この場合のプロセスの熱効率は

$$\eta = \frac{\sum_j n_j h_j + Q_2}{\sum_i n_i h_i + Q_1 + J_1 W_1} \quad (1)$$

と表わされる。ここで  $J_1$  は仕事と熱の換算係数で、電力量を kWh 熱を kcal で表わし

た時には、物理的当量関係からは  $J_1 = 860 \text{ kcal/kwh}$  となるが、火力発電により 35.1% の効率で発電したとした場合には  $J_1 = 2450 \text{ kcal/kwh}$  となる。

若し、反応物質も生成物質もともに燃料の場合には、エンタルピー計算は燃料生成物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  を基礎にとった低位発熱量 (LHV) を用いると便利である。

### 3.3 原油の部分酸化による $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 混合ガスの製造

一例として原油を部分酸化して  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスを製造するプロセスの熱効率を計算してみよう。部分酸化法の例として Fauser 法を例にとると、1 kg の原油から次の組成を持ったガスが生成し、その可燃性部分は  $2.58 \text{ m}^3$  である。

$\text{CO}_2$ :	8.9 vol %	$\text{CH}_4$ :	0.7 vol %
$\text{CO}$ :	40.4 "	$\text{N}_2$ :	0.5 "
$\text{H}_2$ :	48.2 "		

エネルギー入力は

$$\sum_i n_i h_i = 9800 \text{ kcal}$$

$$Q_1 = 0$$

$$W_1 = 0$$

一方エネルギー出力は

$$\begin{aligned} \sum_j n_j h_j &= \frac{2.58}{0.404 + 0.482 + 0.007} (3.017 \times 0.404 + 2.570 \times 0.482 \\ &\quad + 8.573 \times 0.007) \\ &= 7331 \text{ (kcal)} \end{aligned}$$

従って熱効率は

$$\eta = \frac{7331}{9800} = 0.748$$

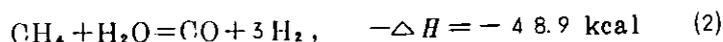
となる。

### 3.4 合成原料ガス製造の熱効率

COとH<sub>2</sub>を主成分とする混合ガスはアンモニアやメタノールの合成原料となる。合成原料ガスを製造する方法としては次の諸方法がある。

#### (i) 天然ガスおよび石油改質ガスを原料とする方法：

メタンは水蒸気と反応して



の反応でCOとH<sub>2</sub>の混合ガスを生ずるが、この反応は吸熱反応であるため、外熱または内熱により熱を供給する必要がある。外熱方式では水蒸気による接触改質(Steam Reforming, S. R.)となり、内熱方式では天然ガスの一部が酸素または空気で



のように酸化(Partial Oxidation, P. O.)されて発熱し、熱が供給される。

#### (ii) ナフサまたはLPGを原料とする方法：

1次改質炉で水蒸気/炭化水素重量比3~4で改質し、2次改質炉で加熱空気を加えて改質する。

#### (iii) 原油または重油を原料とする方法：

石炭ガス化のKoppers-Totzek法の石炭を重油または原油に置き換えた方式で、油、水蒸気、酸素が導入される。無触媒で温度1300~1400°Cどんな炭化水素でも原料となる。

#### (iv) 石炭を原料とする方法：

炭化と水蒸気改質とを組み合わせたもので、Winkler法(常圧、流動燃焼)、Koppers-Totzek法(常圧、または加圧、微粉炭バーナー)、Lurgi法(加圧、流動燃焼)、Otto法(常圧法、スラッグタップ)などの方法がある。

現在わが国では石炭を原料とするものは実施されておらず、もっぱら炭化水素を原料とする方法になっているが、改質炉における合理的熱交換システムや水蒸気発生による熱回収等により、高度に省エネルギー化されている。従って合成原料ガス製造の熱効率を算出してみることは、化学プロセスの熱効率のある限界を知る上に大いに役立つであろう。

表3.1は原単位、ガス組成を用いて3.3と同じ方法で熱効率を計算した結果をまとめた

表 3-1 合成原料ガス製造の熱効率

原料	反応形式 プロセス	エネルギー入力		エネルギー出力					熱効率(%)
		燃料	電力 全量(kcal)	CO+H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> )	ガス組成(%)			全量(kcal)	
				CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>			
天然 ガス	1 S.R.	CH <sub>4</sub> 1Nm <sup>3</sup>	8573	2.38	27.0	63.9	2.4	6976	81.3
	2 S.R. + P.O. (酸素)	"	8573	2.74	18.4	68.0	0.5	6425	74.9
	3 S.R. + P.O. (空気)	"	8573	2.42	11.7	56.6	0.2	6440	75.1
ナフサ	4 Topsøe	ナフサ 1kg	10700	3.49	16.3	49.2	0.1	8363	78.1
原油 重油	5 Fauser	重油 1kg	9800	2.58	40.4	48.2	0.7	7331	74.8
	6 Texaco	"	9800	2.87	43.2	49.2	0.5	8108	82.7
	7 New Texaco	"	9800	2.76	46.0	46.0	0.5	7838	79.9
	8 Shell	"	9800	2.88	45.3	49.9	0.2	8150	83.2
石炭	9 Winkler	石炭 1kg	6300	1.04	29.3	33.0	2.6	3559	56.5
	10 Kopper -Totzek	"	5020	1.28	54.2	29.9	0.1	3888	77.8
	11 "	"	6200	1.50	52.0	33.4	0.2	4537	73.2
	12 Bureau of Mines	"	8070	1.67	46.2	39.4	-	5052	62.6
水電解	13		4.1kw 10040	1.00		100		2570	25.6

ものである。このうち石炭の発熱量については低位発熱量がないため高位発熱量を用いた。従って効率はやや低目にでてゐるかも知れない。いずれにしても、化石燃料を原料として合成原料ガスを製造する場合には60~80%の熱効率になり、炭化水素を原料とする場合には75~83%に達している。すでに述べたように炭化水素を原料とする合成原料ガスの製造は、エネルギー的にみて合理的に設計されているので、一つの反応過程からなるプロセスの最高熱効率を示しているものと考えてよいであろう。比較のために水電解法の熱効率も示したが水電解の熱効率は著るしく低い。これはもっぱら火力発電の効率が35%~40%と低いことによつてゐる。

発電の効率を35%とすれば、電解プロセスの熱効率は73%となり、これまた炭化水素からの合成原料ガス製造の熱効率に近い値となつてゐる。

### 3.5 アンモニア合成の熱効率

前記合成原料ガスからCO転化反応



の反応でCOよりH<sub>2</sub>に転化が行われ、残留COをメタネーションで除去した精製H<sub>2</sub>と空気より分離したN<sub>2</sub>とから、アンモニアの合成が行われる。図3.2に化石燃料よりアンモニア及びメタノールを製造する系路を示す。

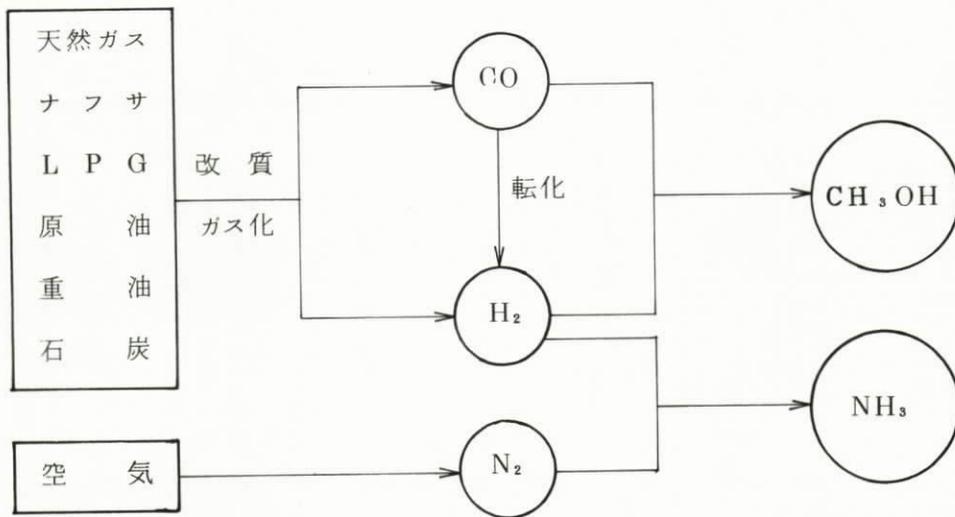


図3.2 化石燃料よりアンモニア，メタノールの合成

表3-2 アンモニア合成の熱効率

	エネルギー入力			エネルギー出力		熱効率 (%)	
	原料 + 燃料	電力 (kwh)	全量 (10 <sup>4</sup> kcal)	アンモニア (kg)	全量 (10 <sup>4</sup> kcal)		
1	天然ガス	860 Nm <sup>3</sup>	1500	1105	1000	444	51.3
2	天然ガス	800 Nm <sup>3</sup>	1200	980	1000	444	56.2
3	原油	845 kg	1400	1171	1000	444	46.8
4	重油	782 kg	1400	1109	1000	444	50.1
5	重油	722 kg	600	855	1000	444	58.4

表3-3 メタノール合成の熱効率

	エネルギー入力			エネルギー出力		熱効率 (%)	
	原料 + 燃料	電力 (kwh)	全量 (10 <sup>4</sup> kcal)	メタノール (kg)	全量 (10 <sup>4</sup> kcal)		
	天然ガス	1140 Nm <sup>3</sup>	45	477	1000	477	43.8

天然ガス、原油、重油を原料とした場合のアンモニア合成の原単位が知られているので図 3.2 で与えられた全プロセスの総合的熱効率を計算すると、表 3.2 のようになる。熱効率は 50% 前後になっていることがわかる。

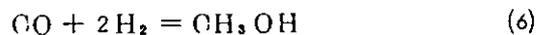
CO の転化反応に伴う熱の出入は小さくまた、反応温度も 300°C 程度なので、一次近似としてエネルギーの出入がないと仮定すると、アンモニア合成反応の熱効率  $\eta$  は、化石燃料から合成原料ガスを製造するプロセスの熱効率  $\eta_A$  と、窒素と水素からアンモニアを合成するプロセスの熱効率  $\eta_B$  の積となる。

$$\eta = \eta_A \cdot \eta_B \quad (5)$$

$\eta$  が 50% で  $\eta_A$  が 70% とすると、 $\eta_B = 70\%$  で、合成プロセスのみの効率もまた 70% になっている。

### 3.6 メタノール合成の熱効率

メタノールも天然ガスなどから合成原料ガスをつくり、ついで

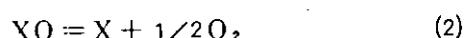
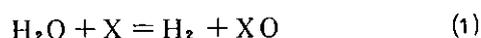


の反応で合成される。従って天然ガスから 2 段反応で合成されているとみなしてよい。メタノール合成の原単位を用いて熱効率を計算すると 43.8% となり、アンモニアより若干熱効率は低い、あまり変わらない。(5) によって  $\eta_B$  を求めてみると 60~70% となり、この場合も一段階効率 70% の概算値に近い。

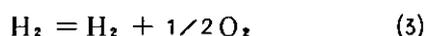
### 3.7 熱化学法による水素製造の熱効率の推定

化石燃料資源が涸渇して来た場合、二次エネルギーとして新しい合成燃料が必要となる。この合成燃料は原料が豊富であること、クリーンであること、環境における元素のリサイクルを乱さないこと、用途が広いことなどが要求されるが、このような条件を満たすものとして水素が注目されている。化石燃料資源に代替する一次エネルギーは、太陽エネルギー、地熱、核熱、海洋エネルギーなどであるが、得られるエネルギー形態は熱の形であることが多いので、熱エネルギーを利用して水素を製造する方法を確立することが、水素を二次エネルギーとするシステムの要となる。水素の製造方法としては熱エネルギーを利用して発電し、この電力で水を電解する方法が先ず考えられる。この方法は技術として

は一応確立しているが、発電の効率が40%程度、水電解の効率が65%程度であるため総合効率25%と極めて低く、今後発電及び電解効率の向上があったとしても、あまり大きい改善は望めないと考えられる。他の方法として熱化学反応を利用するものである。原理的には4500K程度の高温にすれば、水蒸気を水素に熱分解することは可能であるが、このような高温を工業的規模で得ることは困難であり、また生成したH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を分離する方法にも適当なものはない。このような困難を避けるため、1000°C以下の熱を利用する多段式熱分解法がMarchettiらによって提唱された。多段式熱分解法は、例えば中間物質Xを用いて



の熱化学反応を起こさせ、全反応としては



のみが起こり、Xはリサイクルして使用する。このような多段式型分解法の閉サイクルについては、これまで数十のサイクルが提案されているが、なかには熱力学に不可能と思われるものもあり、熱力学的に可能と考えられるものでもほとんどが実験室的検討も十分行われていない状態にある。

多段熱分解法の次の問題は、水素製造の効率である。果して多段熱分解法の効率が水電解のそれを上まわるものであるかどうかは、この方法の根本にかかわる問題であり、これまで熱力学に基礎を置く効率計算法が提出されこれに基づく計算が実際に行われている。しかしこの効率は最も理想的な場合の効率で熱機関のカルノーサイクルに相当するものであって、実際の効率はこれよりは一般に低いはずである。多段熱分解法が実験室的にもまだ十分成功していない状態では実際に即しての効率は求め得てもなく、何らかの方法で推定する以外にない。

比較的簡単で実際に近い値を与えるかも知れないと考えられる方法は3.6までに述べた結果を利用することである。すなわち、エネルギー的にみて比較的合理化された一段階プロセスの効率は70~80%程度である。この結果を熱化学法の効率推定に応用してみると、2段、3段、4段と段数が増すにつれて熱効率は50、35、25%となる。水電解の効率は約25%であるから、これより熱効率のよい熱化学法の可能性は2段階プロセス、

ないしは3段プロセスということになり、4段プロセスでは水電解と同程度の熱効率になる。この熱化学法の効率推算是各段の熱効率が現在の合成原料ガス製造またはアンモニア製造の高い技術水準に達した場合であって、若し1段でも熱効率の低い段があれば当然熱効率は低くなる。

### 3.8 第3章のまとめ

第3章においては、いくつかの化学プロセスの原単位データを用いてエネルギー効率の評価を行った。ここで検討した反応のいずれについても一段階あたりのエネルギー効率（第一エンタルピー効率）としては65～80%程度の範囲内にあり、平均としては70%程度と考えて良い。

このことは、少なくとも現行化学プロセスの標準指標として有用であり、また、これを基礎として、熱化学法によって水素を製造する際、水電解に対抗し得るためには反応段数は4段反応以下であることが要請された。

反応一段あたりのエネルギー効率として70%を目安とすることは、現段階の技術水準を基礎としたものであって、もちろん、今後の省エネルギーの推進によってこの数値は更に改善されてゆくものと思われる。従って、この70%という数値は「理論的に可能な」数値でも「実用上最大の」数値でもない。しかし、熱交換器における熱損失は、交換熱量の10%程度であることにより類推すれば、熱交換、分離、輸送、圧縮、その他の単位操作を含む単一段階の化学反応プロセスに対して90%を越える総合エネルギー効率を実現することは非常に大きい困難が予測される。しかし、第1章で述べた如くエネルギーの有効利用は我が国にとって緊急の課題であり、これを目的とした技術開発を推進し、70%より75%へ、更に80%を越えてゆく努力が必要であろう。

## 第4章 化学プロセスのエネルギー効率の評価

### エネルギー収支を用いる方法

前章において我々は原単位を用いてエネルギー効率を評価した。しかし、エネルギー効率のすぐれたプロセスの開発、異なるプロセス間のエネルギー消費等を具体的に比較、議論するためには、夫々のプロセスにおけるエネルギーフローにもとづいた解析が必要となる。

第二章において、我々は効率がエネルギーの有効利用度を比較するための工学上の概念であって、比較すべき内容に応じた「最適の」効率は存在するが、「絶対に正しい」効率の定義は存在せず、目的に応じて合理的な根拠をもつ各種の効率を定義し得ることを指摘した。

「最適の」効率の選択は、プロセス自身の内容、当面最も重要と考えられる項目等によってなされねばならず、現在のところ一般的法則を見出すには至っていない。

本章においては、ケーススタディとして、ソーダ電解、アルミ電解、セメント製造、製鉄の各化学プロセスならびに発電プロセスをとり上げ、エネルギー収支を手がかりとして、最適なエネルギー効率の選択とその内容、各プロセスに課せられた技術開発の課題についての検討結果を述べる。ここでケーススタディの対象としたこれらのプロセスは、いずれも省エネルギーの観点より現在問題となるプロセスであり、それ自身の省エネルギー化のために資することを目的とするが、同時に、夫々のプロセスに応じて定義され得る効率とその内容をも明らかにするように努めた。

エネルギー有効利用の目的に効率概念をより有用なものとするためにはこのような検討を積み重ね、その内容を深めてゆくことが必要であろう。

#### 4.1 ソーダ電解におけるエネルギー効率

ソーダ電解は、最も基幹的な工業薬品である苛性ソーダ、塩素の製造プロセスとして重要な位置を占めている。一方、水銀法から隔膜法への転換、イオン交換膜法の技術開発の課題を目前にしつつ、石油ショックによるエネルギーコストの上昇をも受けとめねばならない点で二重の重圧を受け、現在、日本の化学工業における最も弱い環となっている。

戦後の我が国のソーダ電解工業は、隔膜法より水銀法に転換し、高能率、高生産性の追求がはかられ、電流密度も黒鉛陽極の時代における  $5 \text{ A} / \text{dm}^2$  程度より DSA 電極を用いた  $20 \sim 30 \text{ A} / \text{dm}^2$  程度へと飛躍的な進歩をたどってきた。電解槽電流も  $1 \text{ kA}$  程度より  $100 \sim 150 \text{ kA}$  程度大型電解槽が実用化されるに至っている。これらの経過においては、後に明らかにされるようにユニットの大容量化、操業性の向上が第一の目標とされ、エネルギー効率は多少低下しても高能率化に力点を置くことによって経済性をはかることが目標とされてきた。この事は、電解プロセスの内包する矛盾であって、電流密度を上げようとするれば、当然過電圧、浴抵抗によるロスが増加せざるを得ない事情によっている。操業性、経済性とエネルギー効率のこのような矛盾に着目し、本節においては電解プロセスに於けるエネルギー収支とその問題点を検討することとする。

##### 4.1.1 水銀法電解プロセス

水銀法電解槽の実際の操業条件下でのエネルギー収支の研究は、杉野利之氏による味の素Ⅲ型汞和槽に関する研究<sup>1)</sup>が著名である。これ以後の新しい電解槽に対する詳細なデータは公表されていない。そこで比較のために、東曹 V 型および De Nora 3.3 M 2 槽について公表されたデータに適當な条件をつけ加えて仮想的なエネルギー収支を推算する方法を用いた。

##### (1) 味の素Ⅲ型電解槽に於けるエネルギー収支

水銀法電解プロセスは大略図 4-1 に示した。汞和槽よりのもどり塩水は空気により脱塩素され、原塩貯槽において飽和食塩水とされた後、Ca, Mg, Fe ならびに硫酸根を除去するための精製が行われ、中和槽において pH の調整の後、汞和槽に送られる。

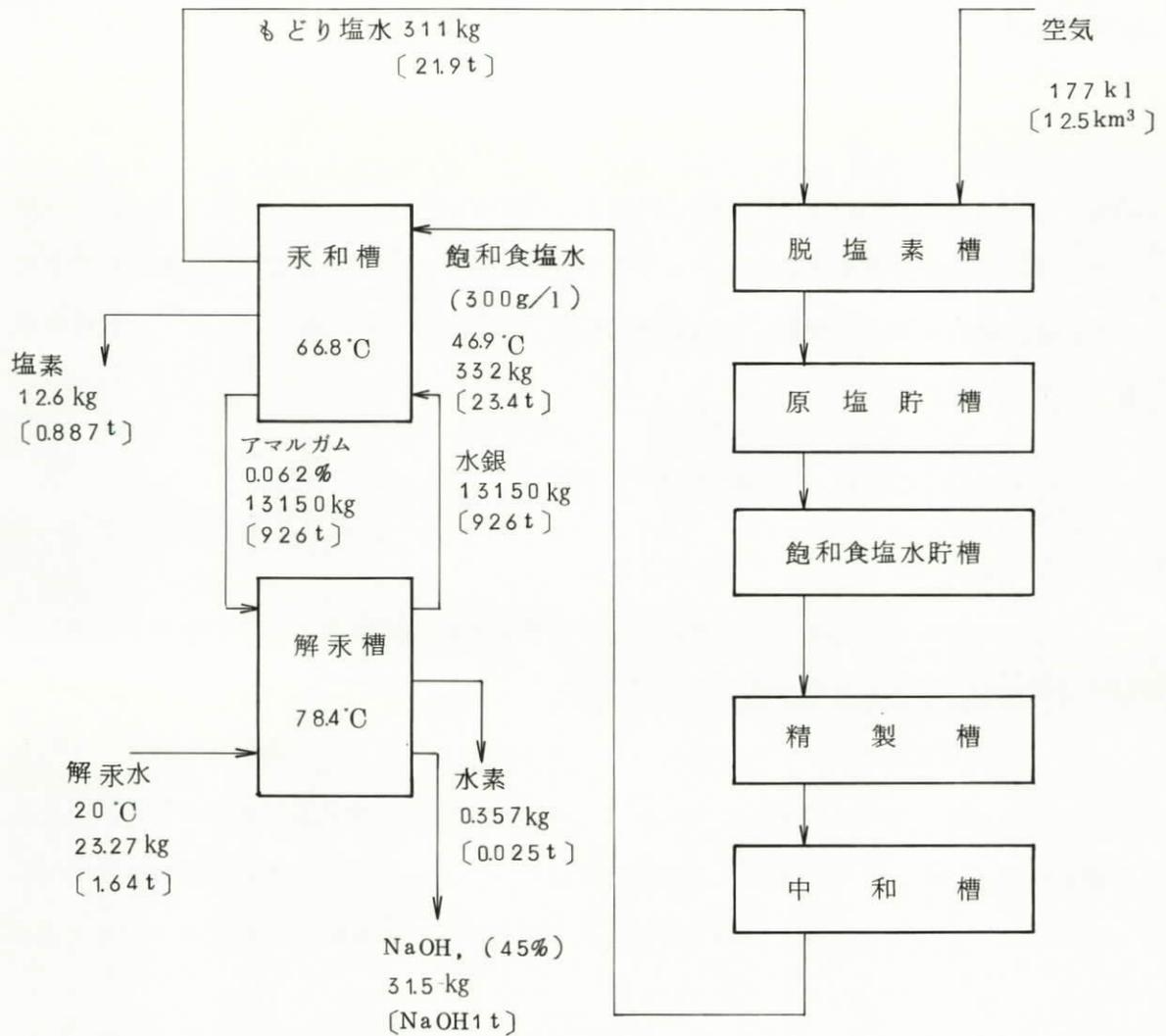
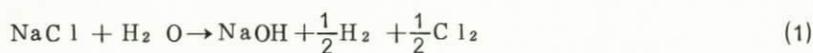


図 4-1 水銀法電解プロセス

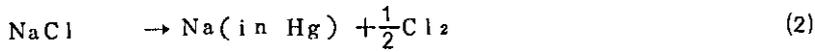
\* 物質収支のデータは味の素Ⅲ型槽に対する杉野氏のデータを用いて推算した単位時間あたりのものである。〔 〕内の数字は、NaOH tあたりの数字である。

汞和槽においては陽極に黒鉛を用い、陰極には水銀を用いて電解を行う。食塩水の電気分解の全反応は、

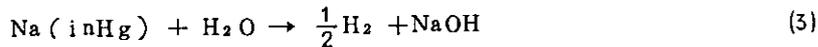


であって、この反応に要する自由エネルギーは 53 kcal であり、電圧としては 2.29 V

程度である。しかし、水銀法においては、汞和槽において



の反応を起させる。(2)の反応には(1)の反応よりも余分のエネルギーが必要であり、その値はアマルガム濃度、食塩水濃度に依って異なるが、自由エネルギーにして79 kcal程度であり、電圧にして3.4 V程度となる。汞和槽において供給された余分のエネルギーは解汞槽における解汞反応



において発熱エネルギーとして放出される。

このように電解に際して最小必要量の1.5倍もの理論分解電圧をもつことが水銀法のエネルギーの面よりみた特色である。

さて、味の素Ⅲ型槽に関する杉野氏のデータを用いて推算した物質収支を図4-1に示したが、これは、昭和30~32年にかけての平均的操業条件より杉野氏の割り出した数値に基づいている。この電解槽における特色はアマルガム濃度が小さく、電流も10 kA、 $19.3 \text{ A/dm}^2$ 程度であって、技術革新前の電解槽に関する典型例として位置づけることができる。

この電槽ならびに精製工程をも含めたエネルギー収支を表4-1に示す。この表において解汞槽のエネルギー収支がつぐっていないのは杉野氏の計算の基礎式を訂正したことによるが、この差は20 Mcal/t NaOH程度で無視し得る。

この電槽を後に述べる東曹V型、De Nora 33M2槽と比較した場合、みかけ上はエネルギー原単位が小さくなっている事が特徴的である。これは、電流が小さく、アマルガム濃度も小さいために、新鋭の電槽と比較した場合、より熱平衡に近い操業条件になっているためであろう。

表 4-1 味の素Ⅲ型汞和槽のエネルギー収支  
条件

電流	10 KA	電圧	3.762 V
電流密度	1.93 A/dm <sup>2</sup>	陽極電位	1.456
陽極面積	518 dm <sup>2</sup>	陰極電位	2.049
電流効率	95%	導体抵抗等	0.051
汞和槽温度	66.8℃	液抵抗	0.116
アマルガム濃度	0.062%	理論分解電圧	3.07 V
塩水条件	300g/l, 46.9℃→25%分解率	過電圧	0.453
HaOH生産量	1.42kg/hr	電解原単位	2649 kwh/t NaOH
		解汞槽温度	78.4℃
		極間距離	5 mm

	入力エネルギー		出力エネルギー			
		1槽当 10 <sup>6</sup> cal/hr	10 <sup>8</sup> cal/tNaOH		10 <sup>6</sup> cal/hr	10 <sup>8</sup> cal/tNaOH
汞和槽	全電気エネルギー		22.33	熱含量の変化	27.03	19.03
	理論分解電圧	25.11	17.68	塩水顕熱	17.31	12.19
	副反応分	0.35	0.25	アマルガム熱	29.00	20.42
	過電圧	4.09	2.88	塩素熱	0.08	0.06
	液抵抗	1.81	1.27	水蒸気潜熱, 顕熱	0.55	0.39
	導体抵抗等	0.31	0.22	汞和槽放熱	4.37	3.08
	塩水顕熱	12.67	8.92			
	水銀顕熱	34.00	23.94			
	計	78.35	55.18	計	78.35	55.18
解汞槽	アマルガム顕熱	29.00	20.42	水銀顕熱	34.00	23.94
	解汞水	0.47	0.33	カセイソーダ熱	1.96	1.38
	反応熱	7.12	5.01	水素熱	0.08	0.06
				水蒸気潜熱, 顕熱	0.08	0.06
				解汞槽放熱	0.08	0.06
	計	36.6	25.78	計	36.2	25.5
飽和精製	塩水顕熱	17.31	12.19	含塩素空気, 水蒸気	0.16	0.11
	その他	0.08	0.06	原料塩溶解	0.47	0.33
				脱塩素塔放熱	0.16	0.11
				飽和槽放熱	1.66	1.17
				中和槽	2.28	1.61
				塩水顕熱	12.67	8.92
		計	17.39	12.25	計	17.40

⊗杉野式のカセイソーダ生成量についての基礎式の一部が誤っているため、解汞槽の定常温度がズレてくるのを再計算しなかったことによる差  $0.4 \times 10^6 \text{Ncal/hr}$ ,  $0.3 \times 10^8 \text{cal/t NaOH}$

## (2) 東曹 V 型電槽におけるエネルギー収支

より近代的な黒鉛陽極型電解槽として東曹 V 型電槽をとりあげ、エネルギー収支を推算した。推算の基礎として用いたデータはソーダハンドブック所載のもの<sup>(2)</sup>を用い、50% NaOH として推算した。結果を表 4-2 に示すが、条件として仮定した数字は米で示した。また、精製工程のデータはすべて杉野式の計算式を用いて推算した。

この電解槽は味の素 III 型に比してユニットあたり能力で 20 倍、電流密度では 4 倍の能力をもっている。このためにアマルガム濃度は大きくなって汞和槽における理論分解電圧も大きくなるとともに過電圧、液抵抗、導体抵抗等も大きく増加している。これは既に述べたように、電槽の性能を向上させようとするれば電気化学的に不可避なものである。しかし、単純な計算では電流密度が 4 倍となれば抵抗による電圧降下も 4 倍となる筈であるが、2 倍となるにとどまっている。これは極間距離を 3 mm に抑え、短絡を防ぐための電極間距離の調整を自動化する等の努力によって高能率化のみならずそれに伴うエネルギー効率の低下を極力おさえるような努力がはらわれているからであろう。

## (3) De Nora 33M2 槽のエネルギー収支

前項、東曹 V 型電解槽について推算したと同様の推算を DSA 電極を用いた代表的電解槽である DeNora 33M2 型電解槽について行った。推算の基礎データとしては、前項と同じくソーダハンドブック所載のもの<sup>(3)</sup>を用いた。推算の結果は表 4-3 に示すがこの電解槽は金属電極を陽極として用いたものとして代表的なものであり、従来の黒鉛電極を用いた電槽に比して電流密度の飛躍的向上が可能となっている。しかも、過電圧は 0.13 V とここで比較する三つの電槽の中では最低である。これは同社の DSA 電極の優秀であることを示しているが、同時に、導体抵抗、液抵抗が大きくなり、エネルギー効率の上からはこれらの抵抗による電圧降下の増大が電流の上限を定めるに至っていることを示している。

表4-2 東曹V型電解槽のエネルギー収支条件

電流	200KA	電圧	4.45V
電流密度	81.1A/dm <sup>2</sup>	陽極電位	1.640
陽極材料	黒鉛	陰極電位	2.186
陽極面積	2467dm <sup>2</sup>	導体抵抗等	0.19
電流効率	96.3%	液抵抗	0.42
汞和槽温度	84℃	理論分解電圧	3.09
アマルガム濃度	0.175% ont 0.02%* in	過電圧	0.74
塩水条件	310g/l*, 70*℃→270g/l	電解原単位	3120kwh/t-NaOH
水銀ポンプ	6KW	解汞槽温度	100℃*
水銀量	3t, 循環は106.6t/hr	極間距離	3mm
NaOH生産量	287.5Kg/hr	*は仮定した値	

	入力エネルギー		出力エネルギー		
	1槽あたり 10 <sup>8</sup> cal/hr	10 <sup>8</sup> cal/tNaOH	1槽あたり 10 <sup>8</sup> cal/hr	10 <sup>8</sup> cal/tNaOH	
汞和槽	全電気エネルギー	7.654	26.62	熱含量の変化	
	理論分解電圧	5.118	17.80	NaCl分	5.451 18.96
	副反応分	0.052	0.18	副反応分	0.051 0.18
	過電圧	1.43	4.97	食塩水頭熱	8.726 30.35
	液抵抗	0.722	2.51	アマルガム熱	2.865 9.97
	導体抵抗等	0.327	1.14	塩素ガス熱	0.025 0.09
	塩水頭熱	7.331	25.50	水蒸気潜熱、頭熱	0.346 1.20
	水銀頭熱	3.508	12.20	汞和槽放熱	1.029 3.58
	計	18.493	64.32	計	18.493 64.32
解汞槽	アマルガム頭熱	2.865	9.97	水銀頭熱	3.508 12.20
	解汞水頭熱	0.104	0.36	カセイソーダ熱	0.440 1.53
	反応熱	1.380	4.80	水素熱	0.025 0.09
				水蒸気潜熱、頭熱	0.052 0.18
	計	4.349	15.13	解汞槽放熱	0.324 1.13
飽和精製	塩水頭熱	8.726	30.35	含塩素空気、水蒸気	0.11
	その他		0.06	原料塩溶解	0.33
				脱塩素塔放熱	0.11
				飽和槽放熱	1.17
				中和槽	1.61
	計		30.41	塩水頭熱	7.331 25.50
			計	28.83	

\*\*入・出力の合計が合わないのは放熱部の推算値の誤差による。

表 4-3 De Nora 33M2 槽のエネルギー収支

条 件

電流	450KA	電圧	4.36V
電流密度	130A/dm <sup>2</sup>	うち陽極電圧	1.38
陽極面積	? m <sup>2</sup>	陰極 #	1.85
陽極材料	DSE	導体抵抗	0.30
電流効率	97.6%	液抵抗	0.83
汞和槽温度	85°C	理論分解電圧	3.10
アマルガム濃度	0.2%* <sup>out</sup> , 0.02%* <sup>in</sup> *7.0°C	過電圧	0.13
塩水条件	310g/l <sup>in</sup> , 260g/l, <sup>out</sup>	水銀量	5520kg
水銀ポンプ	6.5KW	水銀循環量	209.4t/hr
解汞槽温度	100°C*	100%NaOH生産量	655.5kg/hr
		電解原単位	3000kwh/t-NaOH

\*印は仮定した値

	入力エネルギー		出力エネルギー		
	1槽あたり 10 <sup>6</sup> kcal/hr	10 <sup>2</sup> cal t-NaOH	1槽あたり 10 <sup>6</sup> kcal/hr	10 <sup>8</sup> cal t-NaOH	
汞和槽	全電気エネルギー	16.87	25.74	熱含量の変化	
	理論分解電圧	11.71	17.86	NaOH分	12.47
	副反応分	0.08	0.12	副反応分	0.07
	過電圧	0.71	1.08	食塩水顕熱	15.16
	液抵抗	3.21	4.90	アマルガム顕熱	5.85
	導体抵抗等	1.16	1.77	塩素ガス #	0.06
	*塩水顕熱	12.71	19.39	水蒸気潜熱, 顕熱	0.84
	*水銀顕熱	6.89	10.51	汞和槽放熱	2.02
計	36.47	55.64	計	36.47	
解汞槽	*アマルガム顕熱	5.85	8.92	水銀顕熱	6.89
	解汞水顕熱	0.95	1.40	カセイソーダ顕熱	1.00
	反応熱	3.15	4.81	水素顕熱	0.05
				水蒸気潜熱, 顕熱	0.12
	計	9.95	15.18	解汞槽放熱	1.89
**飽和精製	塩水顕熱		23.13	含塩素空気, 水蒸気	0.11
	その他		0.06	原料塩溶解	0.33
				脱塩素塔放熱	0.11
				飽和槽放熱	1.17
				中和槽放熱	1.61
				塩水顕熱	19.39
	計		23.19	計	22.72

\*\* 顕熱部以外は、杉野の値を t-NaOH でそのまま用いた。この差  $0.47 \times 10^8$  cal は放熱と考えるべきであるが分割はムツカシイ。

#### (4) 水銀法電解槽におけるエネルギー効率とその変遷

以上、三つの電解槽におけるエネルギー収支を見てきた訳である。水銀法が我が国では今後採用されない事は明白ではあるが、これらの変遷をエネルギー効率の面より総括しておく事は電解工業の今後に於けるエネルギー効率の向上のために有用であろう。

表4-1～4-3に示した各電解槽のエネルギー収支をエネルギーフロー図としたものが図4-2～図4-4である。これらの図の比較より第一に指摘されるのは味の素Ⅲ型槽においては水銀、アマルガム顕熱が大であるに比し、新鋭の東曹V型、DeNora 33M2型槽においては、むしろ、塩水顕熱が大である事である。これは、味の素Ⅲ型槽においてはアマルガム濃度が低く(0.062%)塩水分解率が高い(25%)に対し、新鋭の二槽においてはアマルガム濃度は0.2%と高くなっており、塩水分解率は13%程度と低くなっていることに対応している。新鋭の大容量、大電流密度の電解槽に於けるこのような分解率の小さい操業条件の採用は、汞和槽温度を85°C以下に抑えるために塩水流量を増し、冷却を行っていることにあると思われる。

既に述べたように、電流密度の増大による高能率化は必然的に電気抵抗、過電圧の増大を招き、このために余分のエネルギーが消費され、この余分のエネルギーは熱として放出されることとなる。一方、この放熱は、汞和槽においては85°C、解汞槽においても100°C程度の熱源であるためにエクセルギー的にも小さいものであって有効に利用されることはないのが現状である。

第2に指摘せねばならない点は、表4-1～3の比較より分るように電解原単位としては新鋭の大容量電解槽の方が大きく、これは主として上記液抵抗、過電圧等のための余分のエネルギーの消費による。一方、過電圧は一般に電流密度に対して指数函数的に増大するが、東曹V型においては味の素Ⅲ型より期待される程には過電圧は増大せず、DeNora 33M2においては大きく低下している。これらは、電極材料の開発によるところ大であって、特に金属電極の優秀であることを示すものである。大電流密度化の技術開発においてエネルギー効率の低下を抑制することが課題であった事が良く読みとれるであろう。

以上の考察を念頭において三つの電解槽のエネルギー効率を比較してみると表4-4となる。ここで電圧効率は理論分解電圧と端子電圧との比であり、電力効率は電圧効率と電

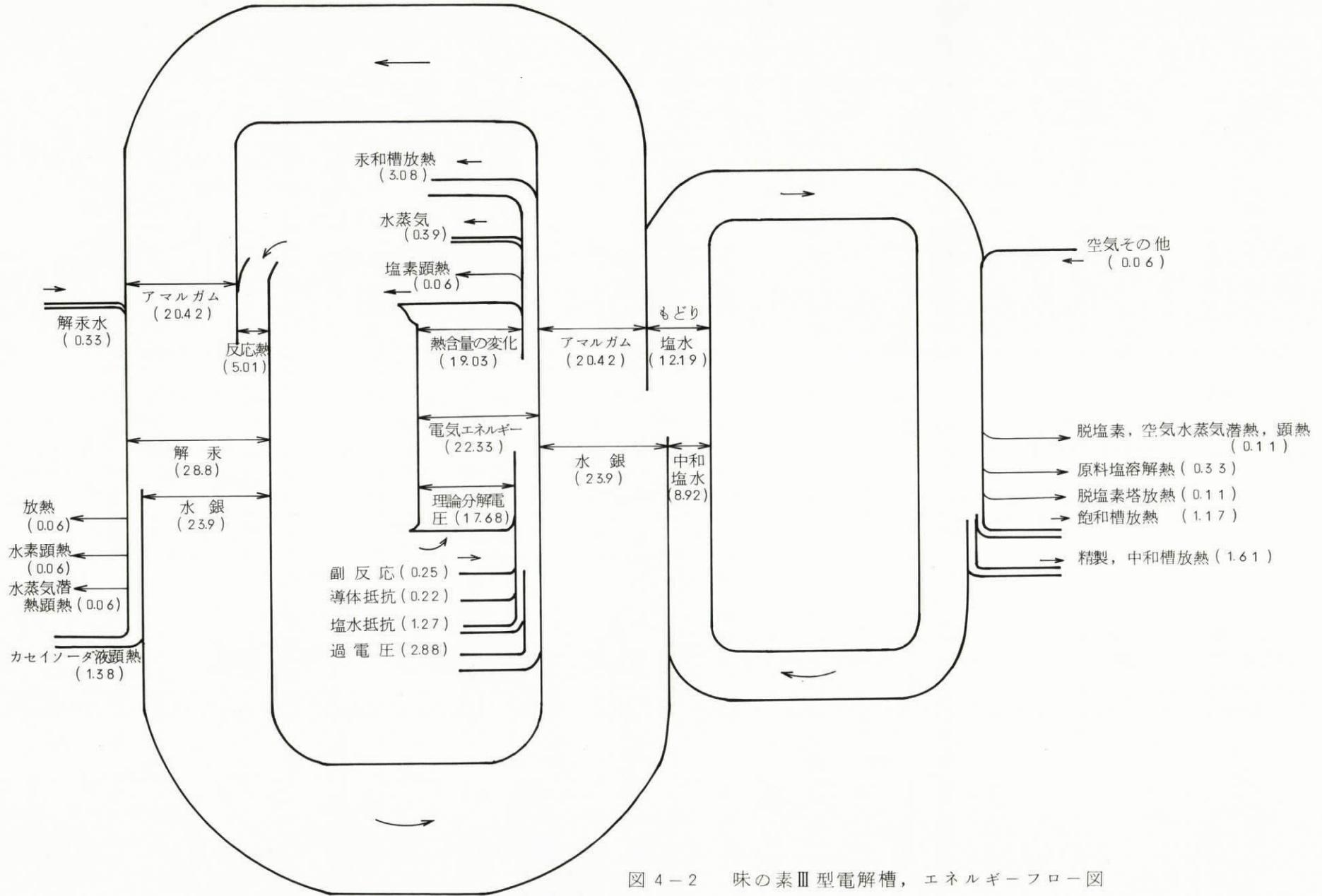


図 4-2 味の素Ⅲ型電解槽，エネルギーフロー図

(単位は  $10^8 \text{ cal/t} \cdot \text{NaOH}$ )

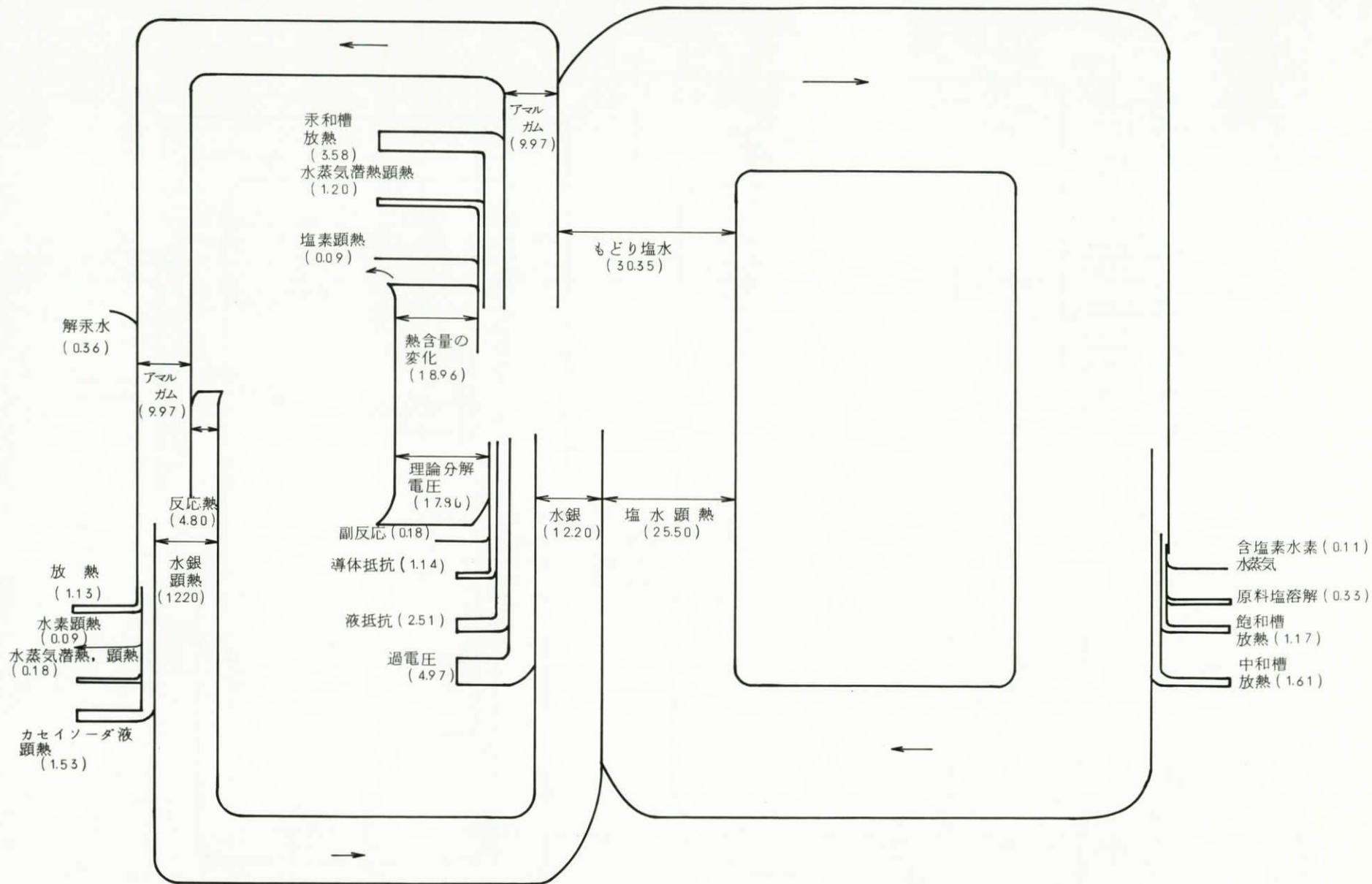


図 4-3 東曹 V 型電解槽 エネルギーフロー図  
 (単位は  $10^8 \text{ cal/t-NaOH}$ )

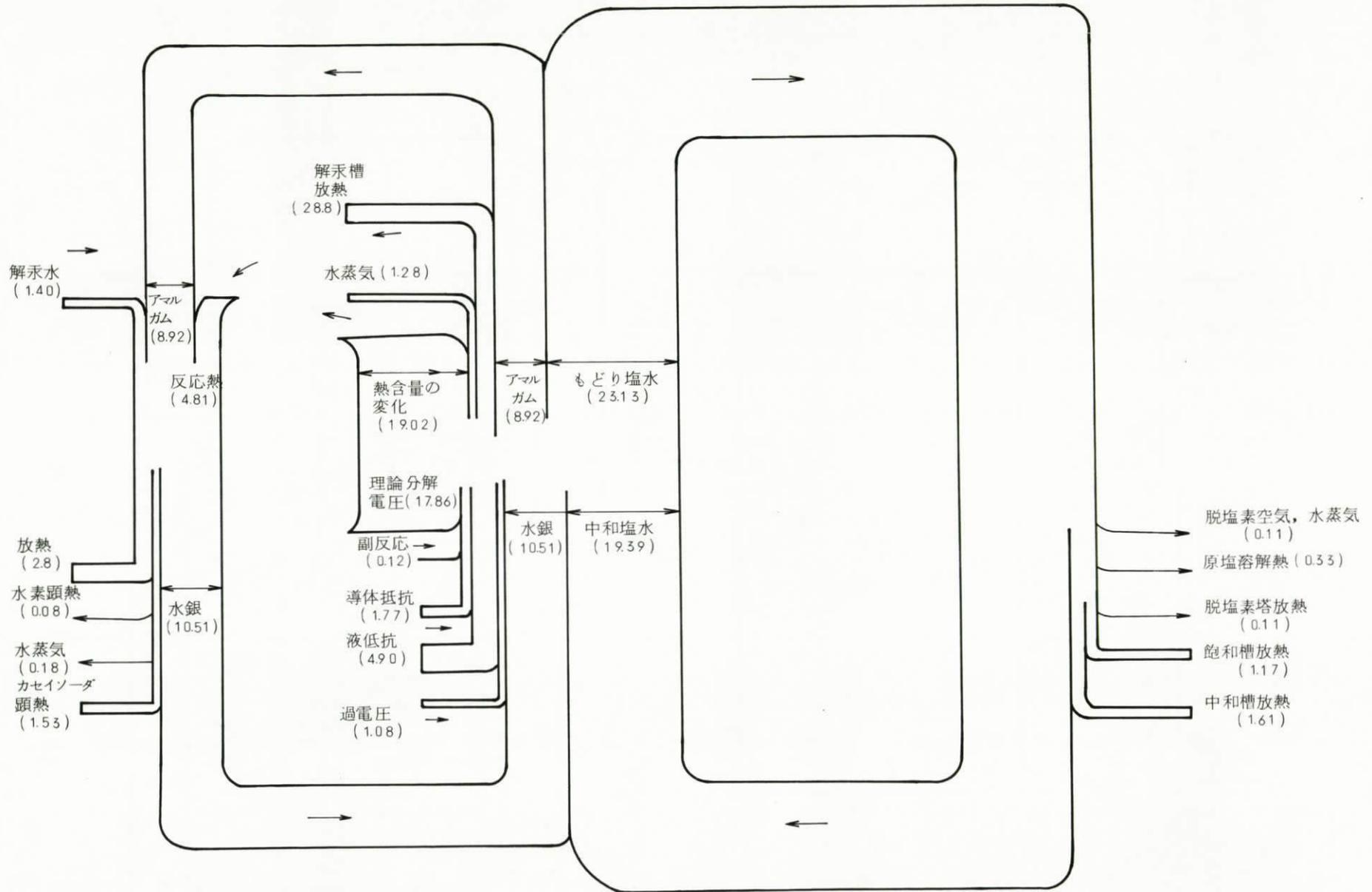


図 4-4 DeNora 33M2 槽エネルギーフロー図  
(単位は  $10^8 \text{ cal/t-NaOH}$ )

表 4 - 4 水銀法電解槽のエネルギー効率

	味の素Ⅲ型	東曹V型	DeNora 33 M 2型
電解効率			
電圧効率	8 1. 6 %	6 9. 4 %	7 1. 1 %
電流効率	9 5 %	9 6. 3 %	9 7. 6 %
電力効率	7 7. 5 %	6 6. 9 %	6 9. 4 %
電気化学効率	6 4. 9 %	5 4. 5 %	5 6. 4 %
第一エンタルピー効率	2 2. 8 %	1 9. 3 %	1 9. 8 %

流効率との積としてとってある。電気化学効率は、反応に必要な吸熱量と入力電気エネルギーとの比であって発電効率は考慮していない。<sup>註1</sup> 発電効率を35.1%として考慮した効率を第一エンタルピー効率として示した。電解槽の性能、操業条件の検討等の目的には、電解効率が便利であるが、より厳密な意味での効率よりすれば、反応の熱含量の変化と入力エネルギーの比を用いる第一エンタルピー効率の方がプロセスの評価をも含まれるのでより有効であろう。

表 3 - 4 にみる如く、電解エネルギー効率としては電力効率をとることが考えられるが、大体70%程度となっている。一方、電気化学効率よりすれば、55%程度となり、みかけ上小さくなっているが、これは水銀法電解においてはアマルガムの生成には苛性ソーダの生成よりも多くのエネルギーが必要とされることに依っている。

#### 4. 1. 2 隔膜法電解プロセス

現在、我が国のソーダ業界は水銀法よりの転換を迫られており、イオン交換膜法が未だ

註1 電解プロセスにおいて必要なエネルギーとしてのエンタルピー変化に対して、制御可能な入力エネルギーは電力のみである。そこで、エンタルピーを自由エネルギーで割り算を行うという効率の定義が可能となる。これは、同一反応に対する異った電解プロセスの比較には便利であるので電気化学効率としてこのようなものを用いることとする。

技術的には完成していない現状ではまず隔膜法への転換がはかれることとなる。

隔膜法のプロセスを図4-5に示す。<sup>4)</sup> 水銀法との比較で最も大きい相違点は、電解液が全量陰極室に隔膜を通過して流れ、(15~16%) NaCl + (11~12%) NaOH 程度の組成の液が電解槽において生成することである。このため苛性曹達より食塩を分離する工程が必要となり、蒸発缶によって煮つめる必要がある。このためには現在わが国では三重効用缶が用いられているが、高濃度の苛性曹達液を煮つめる上に、陰極室において溶解した塩素ガスが陽極室において  $\text{ClO}_3^-$  を生成し、著しく腐食性の高い条件となる。<sup>5)</sup> このため蒸発缶の材料としてはニッケルを用いざるを得なくなり、濃縮プラントのコストが設備費の25~30%に及び、電解槽よりも高価なものとなる。<sup>6)</sup> 当然予期されるように、蒸発工程におけるエネルギーコストも大きい問題となり、今後のソーダ電解プロセスにおけるエネルギー効率を考える上で大きい比重を占めることとなる。

今後の我が国のソーダ電解工業におけるエネルギーコスト、省エネルギーを議論する上で、隔膜法におけるエネルギー収支は不可欠の資料であるが、問題が深刻であるため、最近のプラントにおける実操業にもとずいたデータは公表されていないのが現状である。そこで、本節では公表された断片データを用いて隔膜法プラントにおけるエネルギー効率について考察することとする。

表4-5にAllen-Moore KML型電解槽に関する実測熱収支を示す。<sup>7)</sup> このデータは昭和30年頃の操業条件にもとずいており、公表当時の事情よりこれ以上の詳細は知るべ

表4-5 Allen Moore KML 電槽の熱収支

入 力		出 力			
	kcal/hr		kcal/hr		
		$10^8 \text{cal/t-NaOH}$	$10^8 \text{cal/t-NaOH}$		
浴電圧	3.24 V	理論分解電圧	2.29 V		
電流	1580 A				
供給塩水	26.4%		40°C		
電槽温度	60°C				
電気エネルギー	4403	18.67	反応熱	3183	13.50
理論分解電圧	3111	13.19	電解液	508	2.15
過電圧, 液抵抗	1291	5.47	水蒸気蒸発	118	0.50
副反応	15	0.06	放熱	526	2.23

Ⓔ 出力のうち電解液の項は電解液の流入, 流出時のエンタルピーの差である。

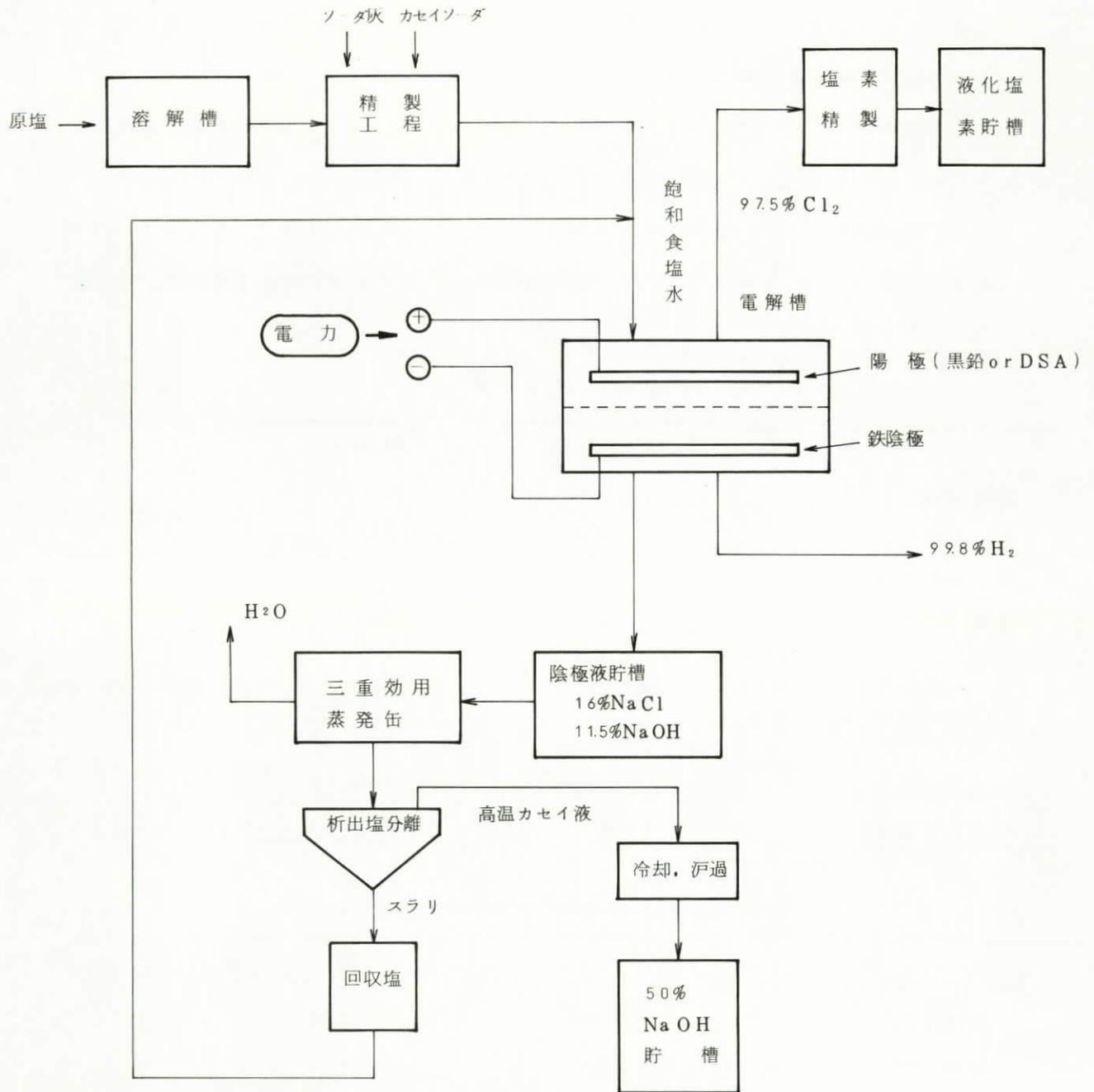


図 4-5 隔膜法電解プロセス

くもないのは残念であるが、ほぼ同じ時期に操業されていた味の素Ⅲ型槽に関するデータと比較すれば、隔膜法電解槽の特徴が明らかとなる。すなわち、味の素Ⅲ型槽では端子電圧と理論分解電圧との差は0.7Vであるに対し、Allen Moore KML 電槽では電流密度が半分であるにも拘らず1Vに達している。

この間の事情をもう少し詳細にみるために隔膜法の想定電圧バランスの最近のデータ例を表4-6に示す。<sup>8)</sup>また、水銀法との比較例を表4-7に示す<sup>6)</sup>電流密度が水銀法に比

表4-6 隔膜法電槽の想定電圧バランス<sup>8)</sup>

	黒鉛陽極	金属陽極
陽極電位	1.69 V	1.31 V
陰極電位	1.23 V	1.23 V
電解液による電圧降下	0.48 V	0.54 V
隔膜	0.34 V	0.52 V
電極	0.10 V	0.12 V
導体	0.10 V	0.12 V
合計	3.94 V	3.84 V
電流密度	1.4 A/dm <sup>2</sup>	2.5 A/dm <sup>2</sup>
理論分解電圧	2.3 V	2.3 V

表4-7 隔膜法と水銀法の電圧収支例<sup>6)</sup>

	隔膜法	水銀法
電流密度	1.5 A/dm <sup>2</sup>	10.0 A/dm <sup>2</sup>
理論分解電圧	2.24 V	3.18 V
陽極過電圧	0.02 V	0.05 V
陰極過電圧	0.26 V	0.05 V
隔膜抵抗	0.30 V	
電解液抵抗	0.30 V	0.70 V
金属部分抵抗	0.18 V	0.20 V
導体抵抗	0.04 V	0.06 V
計	3.34 V	4.24 V

して小さい事を考慮しつつ水銀法のデータと比較すれば、液抵抗、隔膜抵抗による電圧降下の大きい事がわかる。また、陰極過電圧も水銀法に比して大きいことが表4-7よりわかる。隔膜法における電流密度がDSAを用いた場合も最大30A/dm<sup>2</sup>以下であり、水銀法に比して1/5程度しかないのはこのような隔膜法電槽の構造および陰極過電圧の大きいことによっていると思われる。

代表的な隔膜法電槽の諸元および効率を表4-8に示す。水銀法の場合と同様にDSAの採用による電流密度の向上がみられる。しかし、水銀法の場合と異なり、DSAの採用によるみかけ上の効率の低下はみられない。これは隔膜内での電圧降下が大きくこれが電流密度を制限しておりDSAの採用による陽極過電圧低下も追いつけないためであろう。

濃縮工程におけるエネルギーバランスは、陰極液組成によって異ってくるために原単位データも大きい幅をもっている。第二次大戦直後においては5000kg/t NaOHの蒸気が必要とされたが、<sup>9)</sup>三重効用缶の採用によって3000~4000kg steam/t NaOHの程度となり、<sup>10)</sup>さらに最近操業開始したHouston郊外のDiamond Shamrock社のBattlegroundプラントの四重効用缶においては2500~3000t-steam/t NaOHの程度の原単位が報告されている。<sup>11)</sup>濃縮工程に用いられる蒸気は2kg程度の中圧蒸気(120℃)であるので、蒸気の熱含量は613kcal/kg-steamとして良い。従って上記数値にこの係数をかければエネルギー換算されたことになる。

以上まとめて、隔膜法のエネルギー原単位は大略表4-9のようになる。数値は現行代表値と思われるものを選んだ。

表4-9 隔膜法エネルギー原単位/t-NaOH

	エネルギー	相当熱エネルギー
電解電力	2600kwh-AC	63.8×10 <sup>8</sup> cal
動力電力	100 "	2.5×10 <sup>8</sup> cal
蒸 気	3500 kg	21.5×10 <sup>8</sup> cal

表4-8 代表的な隔膜法電解槽 (ソーダハンドブック所載のデータ<sup>9)</sup>より計算)

	Diamond Shamrock		De Nora	日 曹		昭 電	鶴見曹達	
	D-3	DS-85	GlanorV1144	B-20	BM-50	SD-7	TSB-4	TSBM-7
電流 (KA)	3.4	100~150	80	20	50~60	75	30	50
電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	14.66	18.2~27.4	21.9	1.2	2.0~2.4	17.3	2.0	2.0
浴電圧 (V)	4.00	3.54~4.15	3.75	3.7	3.6~3.8	3.63	3.61	3.60
電流効率 (%)	96.5	96.5	96~97	95	95.0	96.5	96	96
電圧効率 (%)	57.3	64.7~55.5	61.1	58.8	60.4~57.2	60.9	60.9	61.1
黒鉛消耗量 kg/t NaOH	3.33	—	—	—	—	—	—	—
陽極および寿命	黒鉛, 200日	DSA, 4~6年	DSA	黒鉛, 200日	DSA	DSA, 5~6年	金属	金属
隔膜寿命	97日	365~730日	15~18月	200日	240日	180~360日	200~350日	200~350日
電解電力 (DC kWh/t NaOH)	2778	2459~2882	2591~2618	2610	2540~2681	2521	2520	2513
電力効率 (%)	55.2	62.4~53.2	58.6	58.8	60.4~57.2	60.9	60.9	61.1
電気化学効率 (%) = $\frac{\text{必要エンタルピー変化}}{\text{供給電力量}}$	62.7	70.8~60.7	66.8	64.3	66.1~62.6	66.6	66.6	66.8
第一エンタルピー 効率 (発電効率 35.1%)	22.0	24.8~21.3	23.5	22.6	23.2~22.0	22.4	22.4	23.5

#### 4.1.3 イオン交換膜法プロセス

イオン交換膜法プロセスは隔膜法に次ぐシステムとしてダウケミカルの対日進出、旭化成プロセス、旭硝子プロセス等話題が多く各方面より注目されているプロセスであり、ソーダ工業の将来を荷うものとして重要なプロセスではあるがその詳細は未だ公表されていない。我々の手にすることのできたデータは、IONICS社のCLOROMATシステム<sup>12)</sup>および旭化成システムの予備的原単位データ<sup>13)</sup>であった。

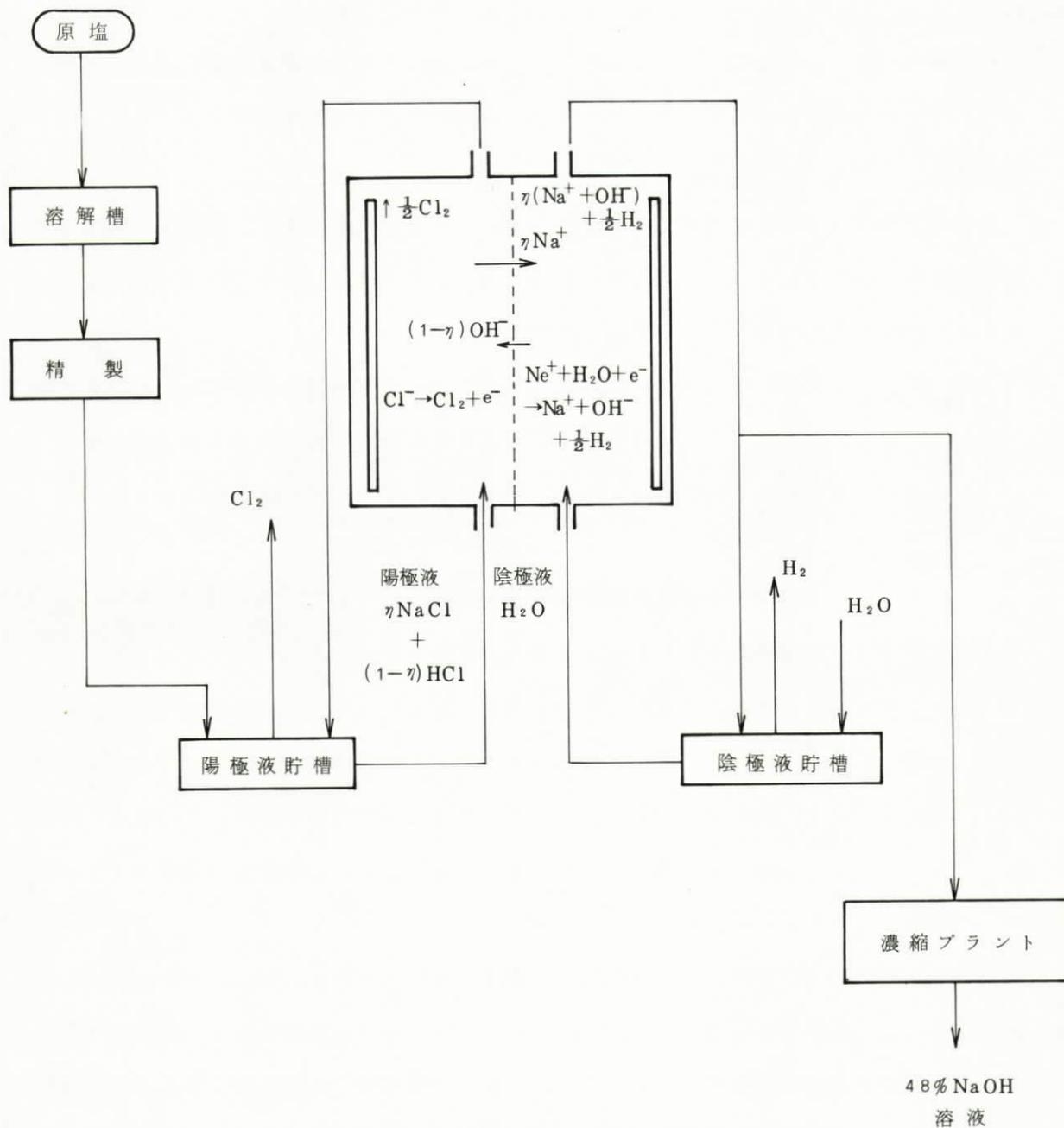
旭化成システムのフロー図を図4-6に示す。イオン交換膜法では、隔膜法と同じような電解槽構成がとられるが、膜の中を液体が通過できず、イオンのみが通過し得る点で以下のような隔膜法との相異点を挙げる事ができる。

- (1)  $\text{Cl}^-$ イオンをはじめとする他の陰イオンがイオン交換膜を通過することはないので陰極液中に $\text{NaCl}$ その他の陰イオンは含まれない。また、隔膜を通しての $\text{Cl}_2$ の通過もないため $\text{ClO}_3^-$ イオン等の生成もない。品質的には隔膜法よりも良いものができる。
- (2) 陽イオン交換膜もわずかに陰イオンを通すことができる。膜を通過する $\text{Na}^+$ と $\text{OH}^-$ イオンの割合を $\eta$ 、 $1-\eta$ とすると、電解で生成した $\text{OH}^-$ イオンのうち $(1-\eta)$ だけのものは陽極室に戻ってゆくこととなる。このために電流効率は最大限 $\eta$ の値しかとり得ない。一方、この値の大きいイオン交換膜を作ろうとすると膜抵抗が大きくなり、電流密度を大きくすることができなくなる。また、 $\eta$ の値は $\text{NaOH}$ 濃度に依存し、高濃度となるほど低下する。このため、生成陰極液濃度は20%程度にとどまり、濃縮工程が必要となる。

旭化成およびCLOROMATについての主要諸元を表4-10に示す。CLOROMAT電槽に用いられる電流密度は $20 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ と推定されるがそれ以上の詳細は不明である。この表より明らかなように、エネルギー効率の面よりすれば水銀法をしのぎ、隔膜法に近いエネルギー効率が隔膜法の2倍近い電流密度で既に得られていると考えて良い。

CLOROMAT電解槽はon-siteにおいて塩素ガスあるいは次亜塩素酸ソーダを無人運転にて製造する小型プラントを前提として考えており、 $500 \sim 2500 \text{ lbCl}_2/\text{day}$ より $5000 \sim 10000 \text{ lbCl}_2/\text{day}$ 程度のプラントとして設計されている。このため、陰極室より流出する10~20%程度の苛性曹達の濃縮は行っていない。一方、旭化成のシ

図 4-6 イオン交換膜法プロセス



システムにおいては、陰極液のもつ顕熱を利用した熱回収型三重効用缶を開発し、25~30%より50%まで濃縮するに400kg/tNaOHの蒸気を要するのみであるという。これは隔膜法における3000kg/t-NaOHに比して大幅なエネルギー効率の向上をもたらしている。

以上みたようにイオン交換膜法は実用化に近づくつつあり、エネルギー効率の上からも

有利となってきた。技術として未完成であるだけにエネルギー効率も更に向上することが期待される。

表 4-10 イオン交換膜電槽の諸元

	旭 化 成		CLOROMAT
	ナフィオン315 (スルホン酸型)	旭化成膜 (カルボン酸型)	ナフィオン (スルホン酸型)
電流密度	50 A/dm <sup>2</sup>	50 A/dm <sup>2</sup>	
容量	114 t/day		
NaOH濃度	21%	21%	10%~20%
電流効率	80.5%	93%	95%~82%
槽電圧	4.2 V	3.75 V	4.1 V
電力原単位	3496 DC-kWh/tNaOH	2703 DCkWh/tNaOH	2901 ~ 3364
電圧効率	54.5%	61.1%	55.8%
電力効率	43.9%	56.8%	53 ~ 45.8
△G効率 <1540/電力原単位> 〔35.1%熱効率換算〕	<44.1> 15.4%	<56.9> 19.9%	<53 ~ 45.8> 19.6%
エンタルピ効率 〔1684/電力原単位〕	48.2%	62.3%	58 ~ 50%
35.1%熱効率換算	16.9%	21.9%	20.4~17.6%
液抵抗電圧ドロップ	0.2 V	0.2 V	

#### 4.1.4 まとめ

電解工業におけるエネルギー収支は、他の化学プロセスに比してエネルギーが仕事として供給される点で特異な性格を持っており、通常の熱収支において問題とされる熱損失の解析以外に液抵抗、過電圧等の検討が必要とされる。これらは電流を流すために外部より加えてやらなくてはならない余分の仕事であり、最終的には熱に転化する。既に見たように、電解槽を高性能なものとするためには液抵抗、過電圧のためのエネルギー供給が増大せ

ざるを得ず、このための発熱の除去が問題となる段階にまで、現在の電解工業は到達するに至っている。

電解工業において電解液の液抵抗は原料、製品によって殆ど定まってしまう状態であるから、高能率化をはかりつつ、エネルギー効率の低下を防ぐためには過電圧を小さくできるような電極材料の開発とともに、電解槽の設計において極間距離を短くする等の技術開発が必要であったし、又、水銀法の進歩もそのように跡づけることができよう。

本報告においては水銀法、隔膜法およびイオン交換膜法のエネルギー収支の比較を行い、エネルギー効率の現状と今後の方向をさぐろうとしたものである。このための十分な資料が得られなかったために完全なものとはなり得なかったが、その現状を概観することはできたと考える。

水銀法、隔膜法、イオン交換膜法の電解槽の電力効率はそれぞれ、70%、65%、50~60%程度である。一方、熱化学効率(エンタルピーベース)では、いずれも20%程度である。これはむしろ、エネルギー原単位の面より従来の価格大系の下ではこの程度の値が最適であったのであろう。

最後に、三つの電解プロセスの相互比較のために、エネルギー原単位を電流密度に対する依存性として比較し図4-7に示す。ここで破線は電解電力、実線は蒸気をも含めた電力換算エネルギー原単位である。ここで比較されているのはいずれも新鋭プラントにおける値である。

この図よりエネルギー原単位としては同程度の値をもつとともに、隔膜法、イオン交換膜法における陰極過電圧、膜の電気抵抗、ガス抜きと液抵抗を考慮した設計等の今後の課題が重要であることが分り、これらの改善によって更にエネルギーコストの低下をはかる展望がひらけるであろう。

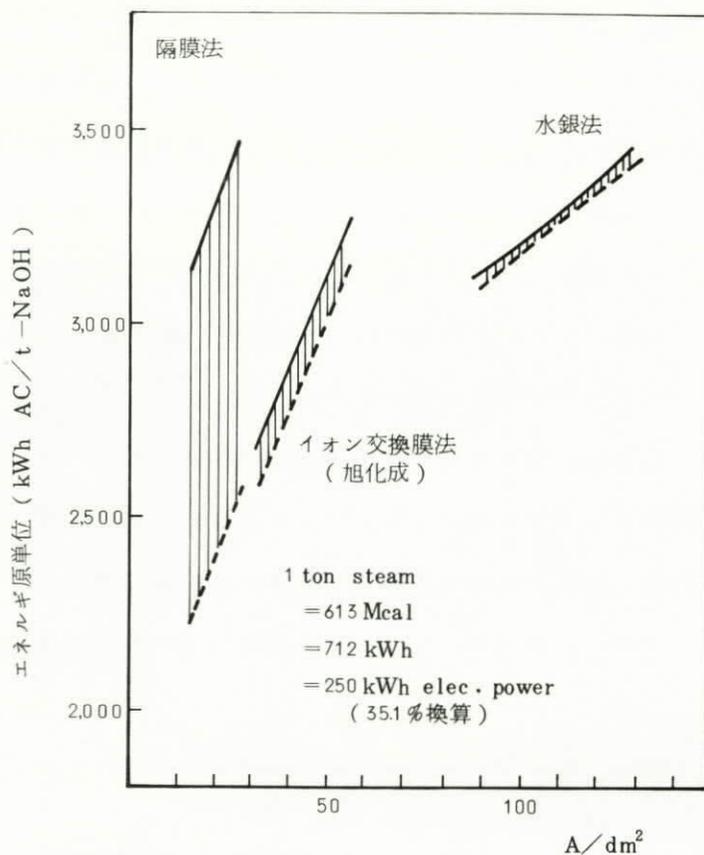


図 4-7 ソーダ電解プロセスのエネルギー原単位

文 献

1. 杉野利之, 水銀法食塩電解の研究, 京大, 学位論文(1958)
2. ソーダハンドブック, P176, 179, ソーダ工業会編(1975)
3. ソーダハンドブック, P189, ソーダ工業会編(1975)
4. 日根文雄, 化学, **29**, 427 (1974)
5. ソーダハンドブック, P240, ソーダ工業会編(1975)
6. 日根文雄, 化学の領域, **30**, 902 (1975)
7. 松野武雄, ソーダと塩素 **7**, 421 (1956)
8. ソーダハンドブック, P238 ソーダ工業会編(1975)
9. R. B. McMullin, ソーダと塩素, **1**, 12 (1950)
10. ソーダハンドブック, P270, ソーダ工業会編, (1975)
11. Chem Engineering, Oct, **28**, R50, (1974)
12. 淵田京, ソーダと塩素, **26**, 106 (1975)
13. M. Seko, 米国電気化学協会年次大会発表論文, 1976年4月

#### 4.2 アルミニウム製錬におけるエネルギー効率

アルミニウム工業は石油ショック以来のエネルギーコストの上昇を最も深刻に受けとめざるを得なかった。これは、石油ショック以前にアルミニウム業界においてエネルギー効率の低減の努力を怠って来たために起った事態ではない。むしろそれ以前より我が国のアルミニウム工業におけるエネルギーコストはアルミ不況のたびに問題とされて来ており、技術的改善をかさねた結果、エネルギー効率の点では我が国のアルミニウム工業は世界の第一線にあると云ってさしつかえないほどである。

アルミニウム製錬においては、エネルギー消費のパターンは表4-11のように分けることができ<sup>1)</sup>、その過半は、ホールプロセス(電解プロセス)において消費されているが、バイヤープロセス、再溶融、鋳造プロセスも無視できないことが理解できよう。本節では、化学プロセスとしてバイヤープロセス、ホールプロセスについてみてゆくこととする。

表4-11 アルミニウム製錬におけるエネルギー消費割合

ボーキサイト	採取, 輸送	2%
バイヤー法プロセス		1.6~2.0%
ホール法電解プロセス		6.0~6.4%
再溶融, 鋳造プロセス		1.2~1.5%

##### 4.2.1 Bayer プロセス

Bayerプロセスの基本的フローチャートを図4-8に示す<sup>2)</sup>。現在、Bayerプロセスは世界的に技術改良が加えられつつあり、このフローチャートも工場によっては異ってきており、特に蒸気の使用法、水酸化アルミニウムの分解等エネルギーを大量消費する部分における技術革新は目を見はるものがある。

Bayer プロセスでは、まず原料ボーキサイトを苛性曹達濃厚溶液に溶解する。ボーキサイト中の不溶成分の大部分は酸化鉄であり、これを赤泥として分離した後、Bayerタンクにて加水分解、ジブサイトの結晶を析出させた後、焼成、分解して $Al_2O_3$ とする。ボーキサイトの溶解に際しては、東南アジア系のジブサイト(三水和物)を主体とするボーキサイトは溶解が容易であり、 $100\sim150\text{g Na}_2\text{O}/\text{l}$  程度のアルカリ濃度で $110\sim150^\circ\text{C}$ 程

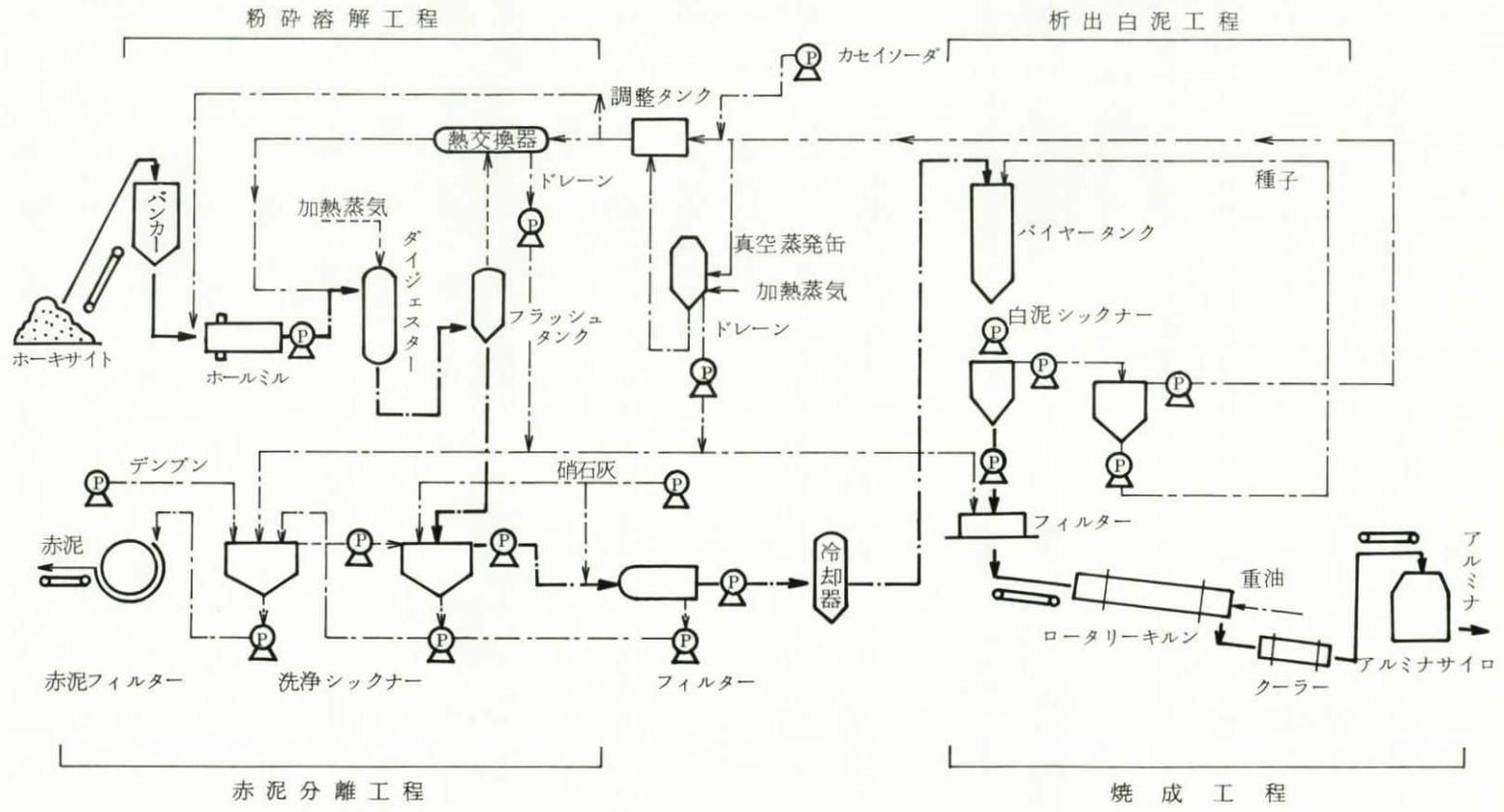


図 4 - 8 バイヤー法系統図

度の温度が用いられる。一方、オーストラリア系のペーサイト（一水和物）を主体とするボーキサイトでは溶解条件は困難であって、 $200 \sim 300 \text{ g Na}_2\text{O} / \text{l}$ の高アルカリ濃度の液を用いて、 $170 \sim 230^\circ\text{C}$ 程度で溶解を行わなくてはならない。

我が国では従来ジブサイト系のボーキサイトが用いられてきたが、近年ペーサイト系のボーキサイトを混合して用いる技術が開発され、現在では混合型ボーキサイトが用いられている。このため溶解工程ではペーサイト条件が用いられることが多い。また、耐熱、耐食材料の進歩によって高温における赤泥フィルターが採用され、高アルカリ濃度のままで赤泥分離が可能となった。また、溶解温度を上げることにより析出操作後の溢出液を濃縮することなく溶解液として用いることができるようになった。以上主として二つの技術開発によって赤泥フィルターに先立つ稀釈、溶解工程に先立つ蒸発工程が不要となり、所要蒸気量の減少がはかられている。

#### (1) Bayer法におけるエネルギー消費パターン

Bayer法プロセスにおいてエネルギーを消費する工程はボーキサイトの乾燥、輸送、溶解、蒸発、赤泥等の分離、および焼成工程である。この他に放射、対流等による放熱がある。これらの各項目について Bielfeldt らは現在稼働中のプラントの最大値と、現在の技術で到達可能と思われる最低のエネルギー消費量の見積りを算出した。<sup>3)</sup> その結果を表4-12に示す。ここで最大消費規模のプラントは米国における旧式のプラントについてのものである。表4-13にはより詳しい熱支出の内訳の見積りを示す。<sup>1)</sup> 比較のために、我が国におけるBayerプロセスの原単位<sup>4)</sup>（各社平均値）を表4-14に示す。表4-12および4-13の見積りは評価ベースが異っており表4-13の最小レベルは操業中の最小レベルに相当する。又表4-14との比較においては動力費のエネルギー換算に発電効率を含めた値にとっている点注意が必要である。

表4-14よりわが国の平均的エネルギー原単位として $2500 \sim 2800 \text{ kcal}$ 程度と推定される。一方、溶解、蒸発工程での蒸気消費量は $1000 \text{ kcal/kg Al}_2\text{O}_3$ 程度になっており、表4-12の最小値ではこれは溶解、分離、放熱の総計に対応している。これより我が国におけるBayerプロセスの溶解-析出工程は技術的な限界に近づいており世界のトップレベルにあると考えてよい。これは図4-9に示したダイ

ゼスターにおける蒸気消費量の世界各国との比較よりも明らかである。

一方、焼成用重油は、1250 kcal 消費しており、これは表4-12、4-13の最大レベルに一致する。これは最小レベルでは流動層による焼成を、最大レベルではロータリーキルンの場合をあらわしており、我が国では未だにロータリーキルンが用いられているためである。

表4-12 Bayerプロセスのエネルギー原単位<sup>3)</sup> kcal/kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	到達可能な最小レベル	最大消費レベル
ボーキサイト乾燥	0	750
〃 輸送	0	1900
	0	2650
溶解工程	520	2080
蒸発工程	0	1070
不純物分離工程	200	300
焼成工程	750	1200
放熱	300	500
	1770	5150
計	1770 kcal/kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2.05 kWh/kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =184kg fuel oil/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7800 kcal/kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =9.03 kWh/kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =812kg fuel oil/t Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

[ ⊕ 864 kcal = 1 kWh, 9.6 × 10<sup>3</sup> kcal = 1 kg oil の換算に示している。 ]

表 4-13 バイヤープロセス熱支出  
kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	最小レベル	最大レベル
スチームプラント損失	504	756
赤泥顕熱	58	214
析出, 冷却放熱	277	378
溶解熱	86	86
焼成工程		
水蒸熱	504	504
ガス顕熱	38	126
放射損失	76	530
アルミナ顕熱	76	100
Cooling tower	126	151
ProcessおよびPlant故障(5~10%)	176	580
	1915	4788
熱力学的所要エネルギー*	154	154
	2066	4939
動力その他	580	705
計	2646	5644

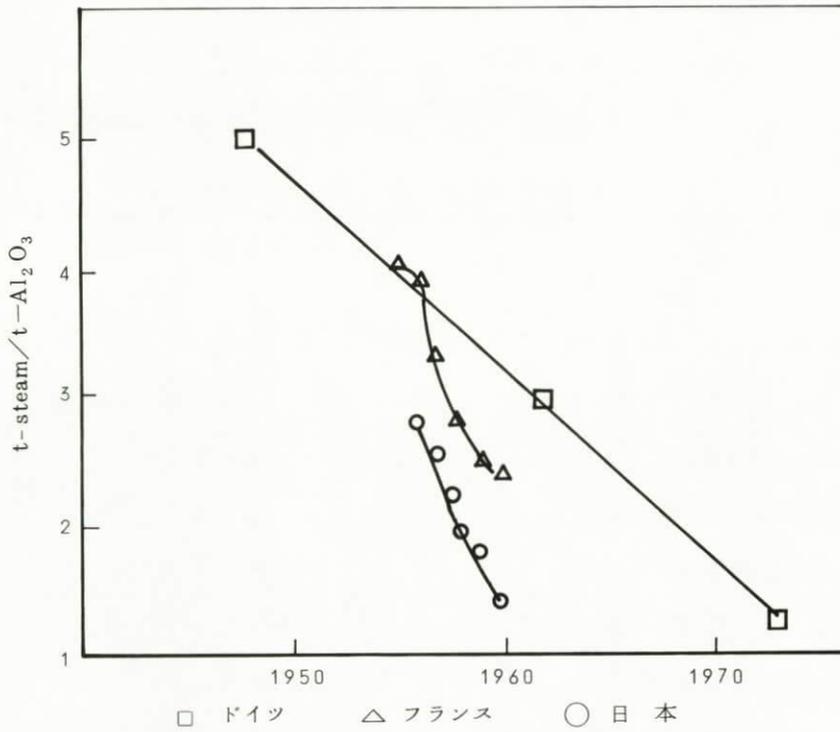
\*原著論文中では、この数字が用いられているので、ここではそのまま用いた。

154 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の内訳はジブサイト溶解熱, 86 kcal および分解熱 68 kcal である。これは後に検討する我々の値と異っているが、この表では修正せずに用いている。

表 4-14 わが国におけるアルミナ原単位 /kg - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>4)</sup>

	1955年	1961年	1970年
ボーキサイト (kg)	2.11kg	2.08kg	2.14kg
苛性曹達 (g)	73g	74g	104g
スチーム (kg)	2.28kg	1.56kg	1.82kg
(650kcal/kg換算)	(1482kcal)	(1014kcal)	(1183kcal)
焼成用重油 (l)	0.187l	0.152l	0.125l
(1l = 10 <sup>4</sup> kcal換算)	1870kcal	1520kcal	1250kcal
動力用電力	0.280kWh	0.221kWh	0.216kWh
(1kWh = 2450kcal換算)	687kcal	542kcal	529kcal

図 4-9 溶解工程における蒸気消費量

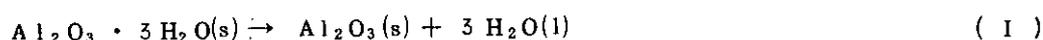


(2) Bayerプロセスにおける必要エネルギー量の熱力学的検討

Bayerプロセスのエネルギー効率の検討に入る前に、所要エネルギーの検討を行う。これについても文献により異った値が採用されており、Bayer法のエネルギー効率の評価において混乱の原因となっているからである。

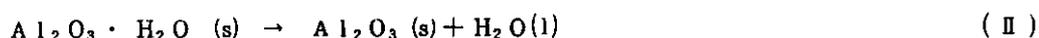
Bayer法プロセスは一言で云えば、ボーキサイト中にジブサイトあるいはペーマイトとして含まれているアルミナ水和物よりアルミナを分離するプロセスである。主要不純物である酸化鉄よりアルミナ水和物を分離するための分離仕事を無視すれば、アルミナ水和物の分解反応のエンタルピー変化が最小所要エネルギーとなる。表に示した熱力学データを用いて標準状態におけるこのエンタルピー変化を評価すれば次のようになる。

(1) ジブサイトの分解



$$\Delta H^\circ = 7.06 \text{ kcal}, \quad 69.2 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3$$

(2) ペーマイトの分解



$$\Delta H^\circ = 3.18 \text{ kcal}, \quad 31.2 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3$$

表 4-15 参考熱力学データ

	$\Delta H_f^\circ (298\text{K}) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 (M=101.96)$	-400.5
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (ペーマイト)	-472.0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (ジブサイト)	-612.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (非晶質)	-305
$\text{H}_2\text{O}$ (液体)	-68.315
$\text{H}_2\text{O}$ (気体)	-57.102
$\text{NaOH}$ (固体)	-101.9
$\text{NaOH}$ (水溶液, 単位活量)	-112.3
$\text{NaAlO}_2$ (固体)	-271.0
$\text{NaAlO}_2$ (水溶液, 単位活量)	-277.0

$\text{NaOH}$ ,  $\text{NaAlO}_2$  は化学便覧<sup>5)</sup>, 他は NBS Technical note<sup>5)</sup> 270 による

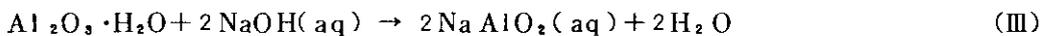
これより、ボーキサイト中の水和物主成分によって、差はあるが40-70 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最小所要エネルギーであり、熱分解工程における熱交換ロス、反応装置よりの放熱を考慮しても、100 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>程度が必要エネルギーと考えられる。これ以外の2000~5000 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はボーキサイトよりジブサイトを生成する分離のためにBayerプロセスとして必要なエネルギーと考えられる。ボーキサイトよりのアルミナの製造プロセスの効率を他のプロセスと比較し評価するためには、(I)、(II)の反応のエンタルピー変化をベースとして効率の評価を行うべきであろう。即ち、Bayer法の原単位によるエネルギー効率としては、 $0.5 (\div \frac{31}{5600}) \sim 2.8 (\div 69/2500)$  %程度である。

この数値は、Bayer法が無機化学反応を巧みに駆使したプロセスではあるが、エネルギー的には極めて不利なプロセスであることを示しており、バイヤー法を経由しない新しい製錬法の開発によって、よりエネルギーコストの低いアルミニウム製錬法の実用化が期待される。

一方、Bayer法に即して考えると、所要エネルギーを上記のままでエネルギー効率を評価するのはBayerプロセスのエネルギー効率の向上のための指標として実際的ではないし、特に、エネルギー効率として1%程度というのでは、Bayerプロセスの技術者の士気にも影響するであろう。そこで、Bayer法に即して所要エネルギー量を評価してみる。

Bayer法の反応のエンタルピー変化は次のように求められる。

(1) ベーマイトの溶解



$$\Delta H^\circ = 6.0 \text{ kcal} (58.8 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3)$$

(2) ジブサイトの溶解



$$\Delta H^\circ = 9.8 \text{ kcal} (96.1 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3)$$

(3) ジブサイトの析出

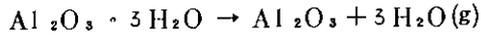


$$\Delta H^\circ = -9.8 \text{ kcal} (-96.1 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3)$$

(4) ジブサイトの分解



$$\Delta H^\circ = 7.06 \text{ kcal} (69.2 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3)$$



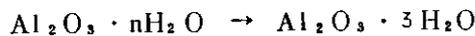
$$\Delta H^\circ = 40.7 \text{ kcal} (399 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3)$$

以上のように、反応(III)、(IV)、(VI)は吸熱反応であり、(V)は発熱反応である。上記計算においてはNaOH、NaAlO<sub>2</sub>は無限希釈の標準状態の数値を用いてある。しかし、実際のプロセスでは100~150gNa<sub>2</sub>O/l程度の高濃度溶液が用いられており、上記標準状態の数値は実操業条件にあわせて修正せねばならない。

Calvet<sup>?)</sup>によれば、130gNa<sub>2</sub>O/l溶液よりジブサイトの析出する場合の反応熱の測定値として11kcal/mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が与えられている。Calvetらのこの値によって上記反応の反応熱を補正すれば反応(III)は7kcal、反応(IV)は11kcal、反応(V)は-11kcalと評価できる。以下この数値を用いることとする。<sup>註1)</sup>原料をペーマイト型、ジブサイト型ボーキサイトの等モル混合と仮定すれば、上記データを用いてBayer法各工程の反応熱は次のようにまとめられる。

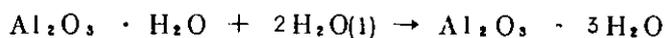
- |            |  |
|------------|--|
| (1) 溶解工程   | 9 kcal/mol·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ( 88 kcal/kg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) の吸熱  |
| (2) 析出工程   | 11 kcal/mol·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 108 kcal/kg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) の発熱  |
| (3) 焼成分解工程 | 7 kcal/mol·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 69 kcal/kg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) の吸熱, プロセスに即して云えば, H <sub>2</sub> Oは水蒸気として放出され, 潜熱の回収は行われないので, 40.7 kcal/mol·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 399 kcal/kg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) の吸熱と考えるべきであろう。 |

上記データより、溶解、析出工程の特徴は、総括反応



は20kcal程度の発熱反応である。これは、ペーマイトが溶解し、ジブサイトが析出すれば溶解-析出工程の総括反応としては

註1. Calvetによれば、溶解熱は温度の上昇とともに減少し、ジブサイトについて160-250°Cでは60kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ペーマイトでは50kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となるが、この場合も反応物質と生成物質の顕熱の差を考慮すれば、常温ではここに掲げた数値となるので、反応熱の温度依存性は考慮しなかった。



$$\Delta H^\circ = -3.87 \text{ kcal}$$

の発熱反応となっていることに対応している。この立場よりすれば、Bayer法の溶解-析出工程（スチーム工程はこれに対応する）は負のエネルギー効率をもつこととなる。これは一種のトリックであって、析出反応を行わせるバイヤータンクよりの50~60°C程度における発熱が有効には用い得ないので棄てざるを得ない事情を無視しているためである。従って、Bayer法に即した所要エネルギーとしては、溶解-析出工程においては88 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>程度と考えられる。

一方、焼成工程においては、ジブサイトの分解熱即ち399 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が所要エネルギーである。これは、流動層を用いた場合の最小所要エネルギー量400~450 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>に良く一致している。一方、上記分解熱には付着水の蒸発熱が含まれていない。付着水量は通常ジブサイトの10~15%程度であるので150~230 g/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>程度の付着水の蒸発熱80~120 kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が付着水の蒸発熱として必要となる。

以上まとめて、Bayer法における熱力学的エネルギー所要量を表4-16に示す。

表4-16 Bayer法におけるエネルギー所要量

	エネルギー量 kcal/kg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
総括反応のエンタルピー変化	49 <sup>1)</sup>
Bayer法に即した所要熱量 <sup>2)</sup>	379 <sup>2)</sup>
587	
内 訳	
溶 解 熱	88
ジブサイト分解熱	399
付着水蒸発熱	100

1) ジブサイトの分解により生成した水を液相とした値

2) ジブサイトの分解により生成した水を気相とした値

### (3) Bayer法におけるエネルギー消費の問題点

既に述べたように、現在、我が国におけるBayer法のエネルギー消費原単位は、動力用

電力を含めて 2500~3000kcal/kg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  程度である。動力を除外して考えても、2000~2500kcal/kg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  の原単位となっている。この内訳はダイセスター用の蒸気および焼成用の重油が相半ばしている。

一方、熱力学的所要エネルギー量としては、評価の立場に依って、前節でみたように 49kcal/kg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  より 587kcal/kg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  の幅がある。従って夫々の立場によって、2.5%あるいは29.4%のエネルギー効率をもつと評価される。

このいずれの立場をとるかは、効率を比較すべき相手によって異っており、Bayer法を他のプロセスと比較する場合には前者を採用すべきであろうし、Bayer法の改良のためには後者の値を採用すべきであろう。

Bayer法のエネルギー効率が特に第一の立場に立って評価したとき著しく小さくなる理由は、水を液体として回収しその凝縮潜熱を利用できると仮定する場合、著しく所要エネルギー量が小さくなることに依っている。一方、このことは、エクセルギーの小さい水蒸気より熱を回収しようとすることであるから熱回収の効率は悪くなるのは当然である。一方、現在新しい二次エネルギーの製造として注目を集めている水の熱化学分解プロセスにおいても同様の事態は十分に予想されるので、Bayer法プロセスのエネルギー消費の特徴を明らかにしておくことは、これら新エネルギー開発の立場よりも意義深い事と考えられる。

このような観点より我々はBayer法プロセスの実操業データに基づきエネルギー収支を明らかにしようと努力したが、具体的なデータを得ることはできなかった。そこで、表4-17に示したデータを用いてBayer法プラントの想定エネルギーバランスを仮定し、それに基づいてエネルギー消費の特徴を考察することとした。

想定プラントのエネルギー原単位は日本の平均値をとり、スチームにて1200kcal/kg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、焼成用重油にて1250kcalと仮定する。表4-12および表4-13の数値をもとにして、これらのエネルギー消費を割りつけると表4-17に示すような値がおおよそその値として得られる。

表 4 - 1 7 想定プラントのエネルギー消費内訳

溶解析出工程	スチーム	1 2 0 0 kcal/kg- $Al_2O_3$
溶解工程熱損失		5 5 0
溶解熱		9 0
赤泥顕熱, 不純物分離		2 5 0
バイヤータンク放熱		3 1 0
焼成工程	重油	1 2 5 0
ジブサイト分解熱		3 9 9
付着水蒸発熱		1 0 0
放射損失		5 2 6
アルミナ顕熱		1 0 0
ガス顕熱		1 2 5

上記想定値をエネルギーフロー図で示したのが図 4 - 1 0 である。この図で斜線を施した部分が有効に消費されたエネルギーに相当している。

ここに与えた数値は正確なものではないが Bayer 法の特徴およびエネルギー効率の観点よりみたプロセスとしての問題点を良くあらわしている。すなわち、溶解-析出工程、焼成工程のいずれにおいても放熱が大きい割合を占めている。放熱の問題を中心として夫々の工程における詳細をみてゆくこととする。

溶解-析出工程は、溶解工程において  $210^{\circ}C$  程度に加熱、溶解反応を行わしめ、不純物を除去した後バイヤータンクにて  $70^{\circ}C$  程度を保ち、長時間をかけてジブサイトの結晶を析出させる。即ち、高温端を  $210^{\circ}C$  程度にて熱を供給し、熱交換を行った後  $70^{\circ}C$  の低温端にて析出を行わせるものであって、エネルギー的には熱交換システムと見ることもできる。しかし、反応熱  $90 \text{ kcal/kg-}Al_2O_3$  を所要エネルギーとする単なる熱交換システムにしては放熱量が大きすぎると思われる。この理由は、系内に含まれる反応物質に対する水の量が大きいことによって説明できる。

この間の事情を説明するために、溶解工程の温度、物質収支条件を想定し、エネルギー収支を検討してみる。

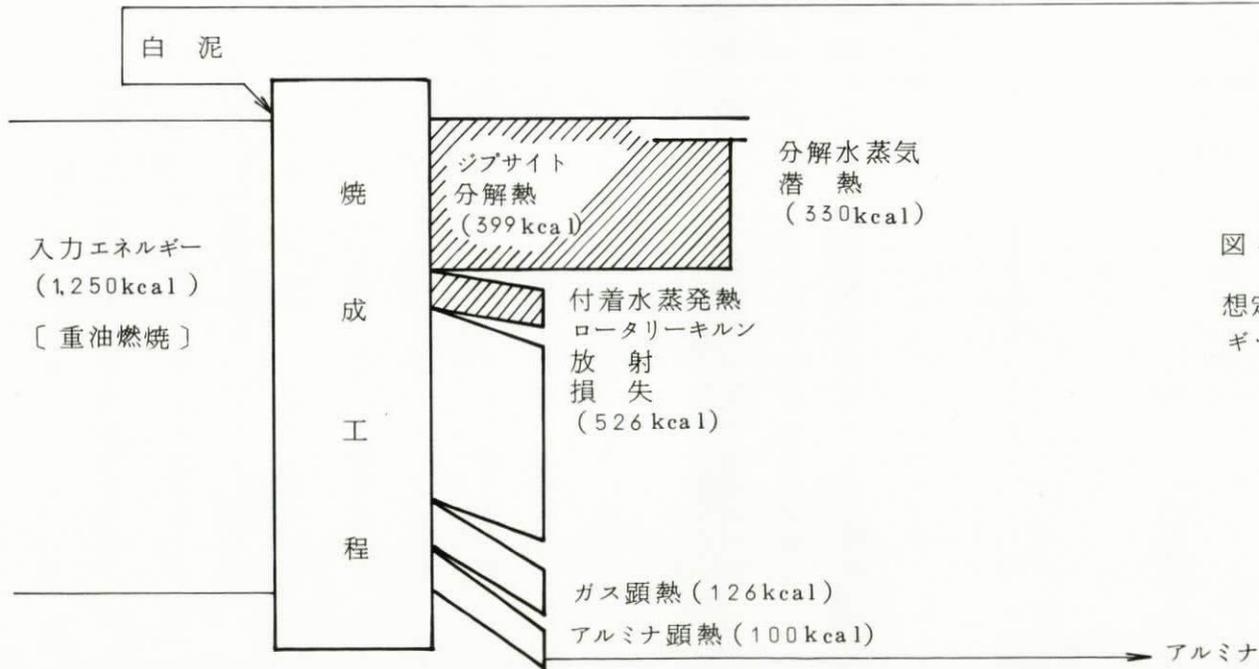
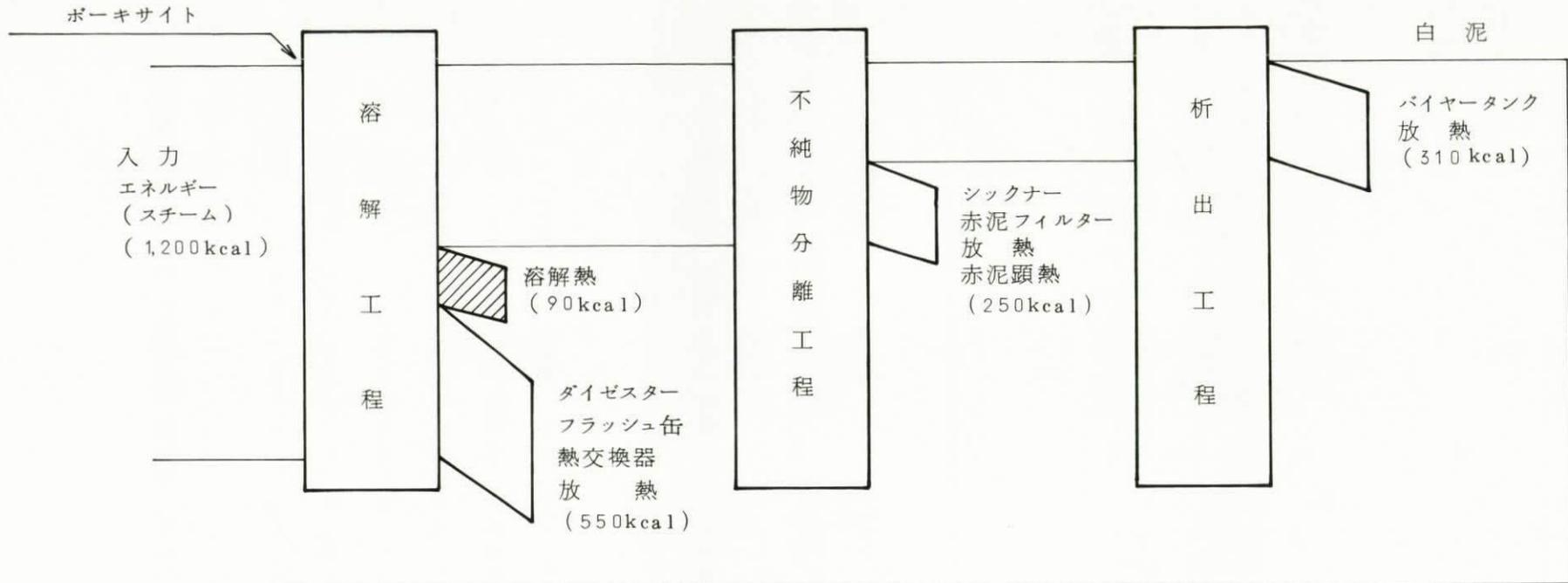


図 4-10

想定 Bayer 法プラントにおけるエネルギーフロー図

このために、図4-11に示したモデルを考える。

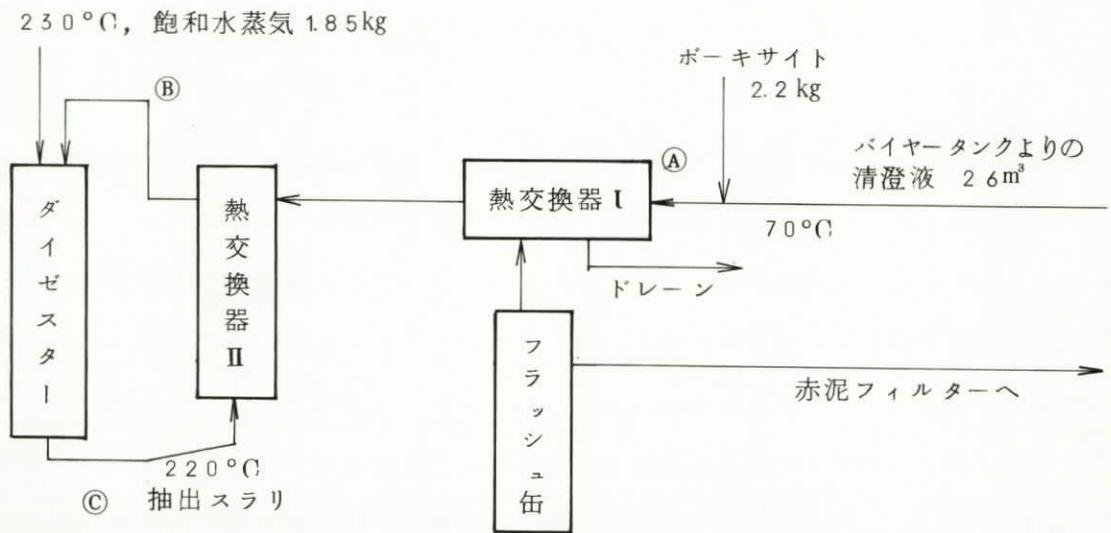


図4-11 溶解工程における想定操業条件

Bayer タンクにおける分解率を50%とし、アルカリ液条件を140g Na<sub>2</sub>O/l, 13m<sup>3</sup>/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と仮定すると、図の(A)を通過する液は26m<sup>3</sup>となり、この中に含まれる主要成分は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2kg, Na<sub>2</sub>O 3.6kg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9kg, H<sub>2</sub>O 25kgである。平均比熱として0.9 cal/gを仮定すれば、図の(A)より(C)に至る間にこの液に加えられるべき熱量は

(a) 顕熱分  $(220-70)(31.5)(0.9) = 4252.5 \text{ kcal}$

(b) 溶解熱  $90 \text{ kcal}$

であって、4340kcalの熱量が加えられなくてはならない。一方、ダイゼスターに供給される飽和水蒸気によって(B)と(C)の間で与えられる熱量は、

$$(669.7-225.3) \times 1.85 = 822.14 \text{ kcal}$$

であるので、(B)の温度は195~200°C程度と考えられる。結局、熱交換器によって3500kcal/kg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>程度の顕熱が与えられることが、ボーキサイトよりアルミナを抽出するための必要条件であると云えよう。通常熱交換器における熱損失は伝熱量の10%程度であるので、ダイゼスター放熱、フラッシュ缶における熱損失を考慮すると、表4-17に示したように溶解工程における熱損失として550kcal程度が見込まれるのは当然であるう。

以上の考察より、バイヤー法溶解-析出工程においては、抽出成分の濃度が低く、大量の溶媒を加熱する必要があるため、このために熱損失が大きくなるのが特徴であると云って良い。

一方、析出工程においては、図4-10のエネルギーフロー図より明らかなように、ロータリーキルンよりの放熱が大きい。この点は古くより認識されており、所要熱量の低下がはかられてきている。現在既にセメントキルンで用いられているプレヒーターがかなり採用されており、早晚流動層の実用化が行われ、原単位的大幅な低下が予想される。

一方、プロセスとしてながめると、既に本節のはじめに指摘したように、水の凝縮熱が回収されない事が所要熱量を非常に大きくしており、水和物の熱分解を含むプロセスにおけるエネルギー効率の問題点を浮彫りにしていると云えよう。

以上より、Bayerにおけるエネルギー効率の特徴は次のようにまとめることができよう。Bayer法におけるエネルギー効率は、実操業条件下での必要エネルギー量に対して29%程度であるが、標準状態におけるエンタルピー変化より評価すれば2%程度にすぎない。必要エネルギーの評価法の相違による得られた効率がこのように大きい幅をもつことは、主として分解によって生成した水の凝縮潜熱を回収できるとみなすかどうかにかかっており、実際上は回収は不可能である。

このような事情を考慮したとき、Bayer法におけるエネルギー効率は29%程度となる。Bayer法の反応を、溶解-析出-焼成の三段階反応と考えると、一段あたりの熱効率を70%と仮定すれば三段階では34.3%となり、一段階の化学反応あたり熱効率として70%をわりつければ結果的に良い一致が得られる。しかし、析出反応は発熱反応なので第3章で示した一段あたり70%という経験則が各段について成立することを意味するものではない。

むしろ、溶解-析出工程については熱効率  $\frac{90}{1200} = 8\%$ 、焼成工程においては  $\frac{499}{1250} = 40\%$  であると把握すべきであり、これを上記70%と比較すべきであろう。他の化学反応系に比してこのように効率の小さいのは、多量の水の加熱、熱交換に伴う放熱によるものであり、熱化学分解法によって水素の製造プロセスを開発しようとする場合にも、溶解度の小さい化合物を含む工程、水和物の熱分解等の工程は著しくエネルギー効率を低下させる要因となることをBayer法の分析より汲みとっておくべきであろう。

#### 4.2.2 Hallプロセス

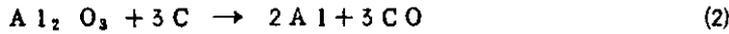
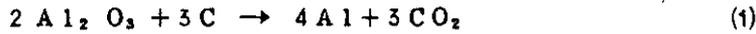
ホールプロセスは、1000℃程度の高温の熔融氷晶石 $\text{NaAlF}_4$ 中にアルミナを溶解し、電解を行う電気化学プロセスである。温度が高いために電極としてはもっぱら炭素が用いられる。電解炉の陽極の型式によって上部から投入されたペーストが炉の内部よりの伝熱と電極の抵抗熱で焼成されるゼーダーベルグ式（ゼ式）と既焼成炭素ブロックを陽極として用いる pre baked 式（PB式）の二つの方式がある。ホール法の初期はPB式であったが、1925年ころよりゼーダーベルグ式が進歩し、順次電流容量が増大してきた。1970年頃よりは、更に電流密度を向上させた高性能電解炉の開発のためにPB式が操業されるに至っている。

プロセスの概要をみるためにまず電解原単位を表4-18に示す。ここにみるように現在、我が国における電解原単位は14000 kWh/t-Al程度である。

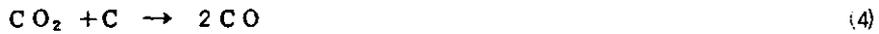
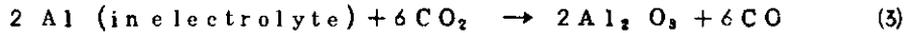
電解炉のエネルギーバランスは複雑であり、未だ解明されていない点が多い。その第一の要因は陽極炭素の消耗である。陽極炭素は、陽極反応によってCOあるいはCO<sub>2</sub>となって消耗する。すなわち、電解反応としては、次の二つが考えられる。

表 4-18 ホールプロセス原単位 (Al tあたり)

	ゼーダーベルグ式			PB式	
	国内各社平均 <sup>4)</sup>			想定プラント (井内) <sup>8)</sup> Pechney <sup>8)</sup>	
	1955年	1961年	1970年	1975年	1975年
電解電力 (kWh)	18195	16994	15093	14000	12900
アルミナ (kg)	1996	1924	1957	1940	
炭素および ペースト (kg)	582	621	579	500	437
弗化アルミ (kg)	31	30	33	33	
氷晶石 (kg)	29	33	31	25	



陽極反応が複雑であるのは、生成ガスが次の反応をひきおこすからである。



さらに、空気による酸化反応も考慮しなくてはならない。



このため、生成ガス組成の分析のみでは電解反応における(1)、(2)の割合を推定することはできない。しかし、(1)の反応ではAl 1 t あたり、炭素 3.3 kg、(2)の反応では、6.6 kg 消耗することになる。表 4-18 に示した原単位中には、(3)~(6)による消耗も含まれているので、第一次近似的に反応は(1)のみによっても良いとされている。反応(3)は生成したAl が電解浴に溶けこみCO<sub>2</sub>と反応するものであって、電流効率低下の原因となっている。

電解炉のエネルギー収支においては二つの問題がある。第一の問題は電解炉の電圧バランス、電流効率等電気化学的操業条件に関するものである。第二の問題は放熱の問題である。この両方の面からの考察に資するデータとして公表されているものにモンテカチーニ社のPB炉のデータがある。このデータおよび熱収支を表 4-19 および図 4-12 に示す。

表 4-20 にアルミナの電解に関する熱力学データを示す。1300 Kにおける(1)式に対応する標準理論分解電圧として1.15 V が与えられているが、電解炉における理論分解電圧としては1.2 Vとされている。この差は、電解浴中におけるアルミナの活量が小さいことによる。一方通常電解炉における分解電圧は1.6 Vとされている。これは稼働中の電解炉の陽極を陰極メタル中に浸漬したときの電圧の減少分であって、過電圧として0.45 V を含んでいる。この過電圧のほとんどは陽極過電圧である。従って、エネルギー効率、電圧効率を考えると、所要最小電圧としては1.2 Vを用いるべきであって1.65 Vを用いるべきではない。表 4-19 にみる如く電気エネルギーのうち最大のものは浴間の電圧降下によるジュール熱によっている。これは反応(3)によって電流効率が低下するのを防ぐために

表 4 - 1 9 P B 炉 の エ ネ ル ギ ー 収 支

電 気 化 学 デ ー タ		放 熱 デ ー タ	
電解電圧	4.35 V	下部槽	111.1 kW (3037 kcal/kg)
分解電圧	1.65 V	炉底	34.4 (940)
(理論分解電圧	1.2 V	側壁	65.9 (1801)
過電圧	0.45 V	陰極棒	10.8 (295)
陽極電圧降下	0.55 V		
陰極電圧降下	0.40	陽極	108.1 (2954)
浴間電圧降下	1.45	陽極アルミナ表面	47.0 (1285)
導電体	0.2	陽極導電棒	21.0 (574)
陽極効果分	0.1	クラスト	40.1 (1096)
電流	108 kA		
陽極電流密度	7.8 A/dm <sup>2</sup>		
電流効率	87%		
電力原単位	14200 kWh/t-Al		

熱収支表 (kcal/kg-Al)

入 力		出 力	
電解電力	12246	反応熱	5580*
分解電圧*	4869	顕熱	1297
陽極電圧降下	885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500
陰極電圧降下	1180	炭素	130
浴間 "	4427	CO <sub>2</sub>	284
導電体 "	590	CO	87
陽極効果分	295	Al	296
再結合反応発熱	934	放熱	5992
陽極燃焼発熱	79	その他	390
計	13259	計	13259
*理論分解電圧分	3541 kcal	*うち734 kcal は再結合反応にまわるため、	
過電圧分	1328 "	最終製品用として必要なエンタルピーは	
		4846 kcal である。	

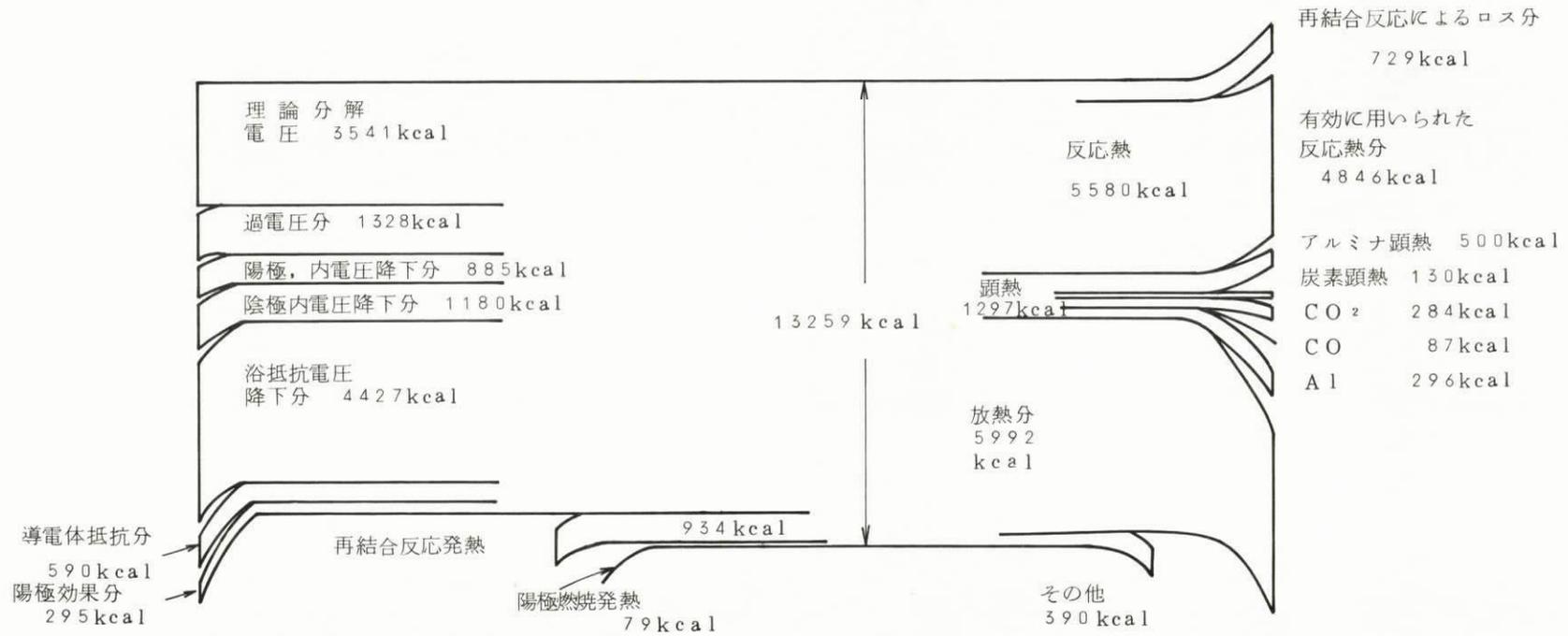


図 4-12 PB 炉のエネルギーフロー

表 4 - 2 0  $Al_2O_3$  電解関係熱力学データ

	$Al_2O_3$	$CO_2$
$\Delta H_f^\circ (298) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-400.4	-940.54
$\Delta G_f^\circ (298) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-378.08	-942.65
$\Delta H_f^\circ (1300) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-403.44	-944.69
$\Delta G_f^\circ (1300) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-301.68	-947.08

反 応	$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}O_2$	$2Al_2O_3 + \frac{3}{2}C \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}CO_2$
$\Delta H^\circ (298)$	400.4 kcal/mol $Al_2O_3$ 7415 kcal/kg-Al	2593 kcal/mol $Al_2O_3$ 4802 kcal/kg-Al
$\Delta G^\circ (298)$	378.08 kcal/mol $Al_2O_3$ 7000.1 kcal/kg-Al	2367 kcal/mol $Al_2O_3$ 4383 kcal/kg-Al
$E^\circ (298)$	2.7 V	1.7 V
$\Delta H^\circ (1300)$	403.44 kcal/mol $Al_2O_3$ 7471 kcal/kg-Al	261.7 kcal/mol $Al_2O_3$ 4846 kcal/kg-Al
$\Delta G^\circ (1300)$	301.68 kcal/mol $Al_2O_3$ 5587 kcal/kg-Al	1596.2 kcal/mol $Al_2O_3$ 2956 kcal/kg-Al
$E^\circ$	2.17 V	1.15 V

極間距離を 4 cm 以上に保つためである。

なお、表 4 - 1 2 によると 1300 K における理論分解電圧としては 1.15 V あるいは 2956 kcal/kg-Al, 反応に要する熱量としては 4846 kcal/kg-Al となっている。この差はエントロピー項であり、反応に必要な 4846 kcal のうち 2956 kcal だけは仕事 (自由エネルギー) として残りの 2250 kcal は熱エネルギーとして ( $Q = T\Delta S$  として) 供給されることになる。結果的にはアルミニウム電解炉においてはこの差が丁度過電圧および電流損失に対応しているのは興味深い。

電解炉の操業温度が高すぎると金属霧が発生しやすくなり、電流効率を下げるので、電解浴温度が必要以上に上昇してはならない。このため、近年の電解炉は高床式になっており、下部槽とくに側壁よりの放熱をよくするように設計されている。熱支出における放熱が 50% 近くを占めているのは入力が大きすぎるためむしろ積極的に放熱せざるを得ない

事情によっている。即ち、Hall プロセスにおけるエネルギー有効利用の問題としてはもっぱら電気化学的操業条件にかかわっていると考えてよい。

Hallプロセスのエネルギー効率をさらに検討するために各種電解炉の電圧バランスおよび効率の計算値を表4-21に示す。ここでPechiney社 Auzat plantのPB炉に関する数値は公表された数値<sup>9)</sup>としては最も電力原単位の良い部類に属する。Montecatini社のデータ<sup>8)</sup>(我が国の現状はこの程度である)と比較すればわかるように陽極、導電体等の電圧降下を抑え、炉の操業条件の管理を厳重に行つて陽極効果の発生を抑制し、電流効率の向上とあいまってこのような高性能の操業が可能となっている。

表4-21 各種電解炉の電圧バランスおよびエネルギー効率

	Montecatini <sup>8)</sup> Soderberg ●1971	Montecatini <sup>8)</sup> Prebaked 1971	Pechiney <sup>9)</sup> Prebaked 1975
電 流 (kA)	108	108	90
陽極電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	0.71	0.78	0.72
分解電圧 (V)	1.65	1.65	1.65
理論分解電圧 (V)	1.2	1.2	1.2
過電圧 (V)	0.45	0.45	0.45
陽極電圧降下 (V)	0.55	0.30	0.26
陰極電圧降下 (V)	0.40	0.40	0.36
浴電圧 (V)	1.45	1.50	1.40
極間距離 (cm)	4.5	4.4	4.4
導電体電圧降下 (V)	0.2	0.2	0.15
陽極効果分 (V)	0.10	0.10	0.05
計 (V)	4.35	4.15	3.87
電流効率 (%)	87	87	89.5
電力原単位 (kWh/t-Al)	14900	14200	12900
電圧効率 (%)	27.6	28.9	31.0
電力効率	24.0	25.1	27.7
電気化学効率 <sup>注1)</sup>	37.8	39.7	43.7
第一エンタルピー効率 <sup>注2)</sup>	13.3	13.9	15.3

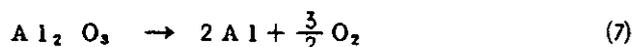
注1) 電気化学効率は、ソーダ電解の場合と同様に、

(反応のエンタルピー変化) / (供給電力量) によって定義した

注2) 第一エンタルピー効率としては、発電効率を35.1%とし、反応(1)のエンタルピー変化の供給エネルギー量に対する比として定義してある。

Hall-プロセスのエネルギー効率を異った電解炉の間における性能の比較のみに限定するならば、指標としては電力原単位および電圧バランスのみで十分である。しかし、他の新プロセスとの比較のための指標を考えるとときには、効率の定義にあたっては以下のよう  
に考えるべきであろう。

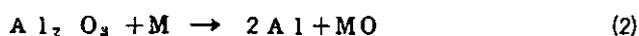
アルミナよりアルミニウムを製造するプロセスにおいて単純に分解してアルミニウムと酸素を得る場合：



には、7415 kcal/kg-Al の熱エネルギー（エンタルピー）あるいは、7000.2 kcal/kg-Al の仕事（自由エネルギー）を外部より加えてやらなくてはならない。Hall Process においては、上記反応の一部分を炭素の燃焼によって供給し、



の反応を用いることとなる。従って、反応(7)に要するエネルギーを反応(1)に要するエネルギーで済ませることとなるが、一方、エネルギー的には(1)で消費する炭素をもエネルギー源として用いることとなる。従って、



のタイプの反応が用いられるとき、総合エネルギー効率としては第一エンタルピー効率によって、

$$\eta = \frac{7415}{G \cdot E + \Delta h \cdot M}$$

と定義される。ここで  $E$ 、 $M$  は電力および還元性物質  $M$  の原単位、 $J = 2450$  であり、

$\Delta h$  は  $M + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$  の反応の発熱量である。

ホール法の場合、 $M$  は 0.5 kg/kg-Al の程度であり、 $\Delta h$  は 7480 kcal/kg となるので、 $E = 14000 \text{ kWh/t-Al}$  として、

$$\eta = \frac{7415}{(1.4)(2450) + (0.5)(7480)} = \frac{7415}{34300 + 3740} = 19.4\%$$

である。結局、Hall 法においては炭素をエネルギー源の一部とし、電力の一部分をお

きかえることに成功していると云える。

以上、ホールプロセスの諸問題について概観してきたが、次のように総括することができよう。

- (1) ホールプロセスは、アルミニウムの電解に要する仕事の半分を炭素の化学エネルギーにおきかえて、エネルギー原単位が小さくなるようにしたプロセスである。
- (2) ホールプロセスのエネルギー消費の九割までは電気エネルギーであり、電気化学的操業条件、とくに電解炉のオーミックな電圧降下を最小にするような設計を目指すことが必要であろう。
- (3) ホールプロセスにかわり得る新プロセスの開発のためには、所要電解電力が小さくなるようにする必要がある。これを化学エネルギーでおきかえていった場合には効率として化学エネルギーの変換効率をも含めて考える必要がある。

#### 4.2.3 まとめ

以上、われわれは、Bayer プロセス、Hall プロセスのエネルギー効率の現状についてながめてきた。Bayer Process のエネルギーの有効利用については、わが国は、サスペンションプレヒーターの利用を含め、世界の最高水準にあると考えられる。これは、Bayer プロセスの各構成要素の熱効率の向上もさることながら、莫大な濃厚アルカリ液の使用にあたってスチームによる蒸発-凝縮工程を順次省略していったシステムとしての省エネルギーの観点で成功をおさめていったものと思われる。

また、流動層を採用すれば、焼成工程の熱効率は70%をこえることが期待されるので、過去二十年間向上してきたBayer プロセスのエネルギー効率の向上は頭打ちに近くなってきている。

一方、Hall プロセスにおいても、Pechiney の Auzat 工場の操業実績は現在の技術水準ではほぼ限界に近く、電極、導電体を含めた電圧降下分の合計0.77Vは全電圧の20%程度であり、設計、操業上の要因を考えたならばこの項を半分とするのは至難の術であろう。

結局、アルミニウム精錬のプロセスのエネルギー効率は現在の技術では限界に近いところまで来ており、Bayer - Hall プロセスの組み合わせでは、最高水準と考えられる Bayer Process の  $1800 \text{ kcal/kg-Al}_2\text{O}_3$  [  $3400 \text{ kcal/kg-Al}$  ], Hall Process

の 13000 kWh/t-Al ( 31850 kcal/kg-Al ) よりエネルギー原単位を飛躍的に低減させるには大きい困難があろう。

石油危機以来のエネルギーコストの高騰に際してアルミニウムの新精錬技術として ALCOA 法などに注目が集まっているのも上記観点よりすればうなずけるであろう。即ち、エネルギー原単位の大部分を占める電解源単位を下げようとするのである。ALCOA 法においては



の反応においては自由エネルギーより計算される分解電圧は 1.7 V となる。しかし、導電体、浴抵抗における電圧ドロップを十分に小さくできれば Hall 法に十分対抗できるであろう。

Bayer プロセスはボーキサイトよりアルミナを分離する工程であるが、電解工程より少ないとは云えやはりかなり大きいエネルギーを消費している。今後開発すべき新しい技術としては分離工程と還元工程が一体となったようなプロセス、たとえばサブハライド法のようなプロセス工業化が課題となろう。このような新技術の開発によって始めてアルミニウム精錬のエネルギー効率は飛躍的に向上することができよう。

#### 文 献

1. Aluminium, 51, 178 (1975)
2. 化学プロセス集成, P 267, 化学工学協会
3. K. Bielfeld, F. Kampf, G. Winkhaus, Light Metals, (1975)  
vol. 1, P. 1 AIME
4. 上島敬三, 軽金属, 21, 685 (1971)
5. 化学便覧
6. NBS, Technical note 270, NBS
7. E. Calvet, et al, Bull. Soc. chim, France, (1951) 402
8. 井内俊明, 新井一正, 軽金属, 25, 267 (1975)
9. J. P. Dugois, Light Metals, 1975, vol. 1, P. 3, AIME

#### 4.3 セメント製造におけるエネルギー効率

昭和47年の段階でセメント業界の消費したエネルギーは重油換算で約1,000万トン（日本全体のエネルギー消費量の約3.0%）である。これは鉄鋼業の18%には及ばないが、単一業種としては相当にエネルギー消費の多い部門といえよう。一方エネルギー消費原単位という点からみると、セメントは80万kcal/トン・クリンカ程度であるから鉄鋼や苛性ソーダに比較して1/7~1/10程度、プラスチックの1/20、アルミ精錬の1/50程度に過ぎない。しかしながらこのことはセメント製造にとって省エネルギーが大切でないということにはならない。実際はむしろ逆であって、セメントは他に比較して非常に製品が安価であるために、製造コストあるいは付価価値に占めるエネルギーコストの割合は主要製造業種のうちで最も高くなってしまっている。このためオイルショックを待つまでもなく、セメント製造の省エネルギーは内外で活潑に行われて来ている。セメント製造法の変遷の歴史は大体省エネルギーという目的に沿って行われて来ているともいえよう。

セメントの製造は簡単にいうと、原料である石灰石と粘土を粉砕、調合、均一混合し、次いで高温に焼成して脱炭酸反応と生石灰-粘土間の反応を起こさせ、再びこれを粉砕して石こうと混合するということになる。これらの過程での最大のエネルギー消費段階は高温焼成であるので、以下にこの段階をエネルギー効率という観点から考察してみよう。

##### 4.3.1 セメント製造方式の変遷と現状

我国のセメント産業は国土復興の原動力の一つとして昭和26年には早くも戦前の水準を回復し、現在では米国をしのぐ生産能力を保持し、ソ連に次ぐ。昭和30年頃より技術導入による革新がなされてきたが、40年代後半からは我国独自の技術革新がなされ、現在では省エネルギー、公害、生産性という全ての観点からみて世界をリード出来る技術体制を確立している。

原料調合・粉砕の面から製造方式には乾式と湿式の区別が生ずる。初期は乾式の原料工程が用いられていたが、均一混合による品質向上を目的として戦後湿式の原料工程が採用される例が増加したが、最近再び乾式の比率の増大が顕著となっている。これは熱効率の点で乾式の方が優れていること、乾式法の不利な点とされていた原料工程に技術の向上がみられたことに因るものである。湿式では30年頃迄の漏過機付の排熱ボイラー利用型に

かわって純湿式法と呼ばれる効率の高いロングキルンを用いる方式の建造が増加し現在湿式の主流となっている。一方乾式では排熱ボイラー付キルンが戦後の主な方式であったが、昭和30年代に入ってはベルトコンベアに原料を載せて排ガスと熱交換を行う原料予熱装置のついたレボールキルンが採用された。更に38年よりサスペンション・プレヒーター付きキルン(SP法)が普及した。一方日本では一部に石灰焼成法と呼ばれる、キルン以前に原料石灰石を脱炭酸して生石灰に変えてしまう方式が用いられていた。この方式では焼成能力は非常に大きくなるが、熱効率はレボール等に劣るものであった。そこで熱効率の高いSP法と、焼成能力の大きい石灰焼成法の両長所を組み合わせようとする試みが国内各社で始められた。SP方式では日産5,200t、キルン直径6.2m程度までの大型化はできても、それ以上大型化して生産性を上げることは耐火煉瓦の寿命や連続操業可能時間などの点から困難が生ずる。一方石灰焼成法では単位時間単位体積当たりの焼成量は167kg/m<sup>3</sup>hとSP法の64kg/m<sup>3</sup>hに比較して約3倍に近い。これは石灰焼成法では既に一番熱消費の多い脱炭酸の過程が終っているため、キルン内での受熱必要量が小さいために比焼成能が大きくなるのである。表4-22に焼成時に原料が必要とする熱量の大体の値

表4-22 セメント焼成に必要な熱量<sup>1)</sup>

(i) 原料粉末の石灰石分解温度(50~820℃)までの加熱	..... 309kcal/kg-cl'
(ii) 炭酸塩、カオリンなどの分解熱	..... 500kcal/kg-cl'
(iii) 分解原料のクリンカー生成温度(1,400℃)までの加熱	..... 180kcal/kg-cl'
(iv) クリンカー生成熱	..... -100kcal/kg-cl'
合 計	889kcal/kg-cl'

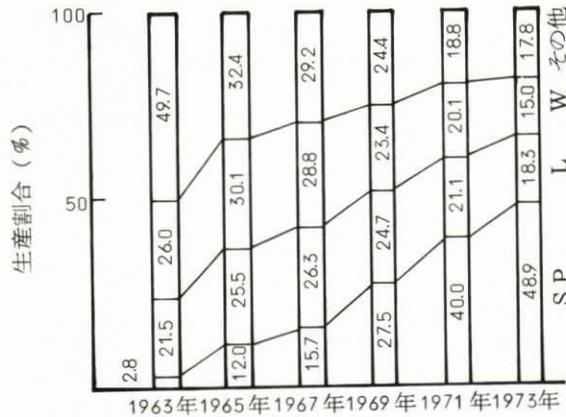
を示した。これからも脱炭酸に必要な熱量の大きいことが判るであろう。そこで各社の考案したネオ・サスペンション・プレヒーター方式(NSP)では原料を多段サイクロンを通してキルン排ガスと熱交換してから、キルン投入前に多量の熱量を与えSP方式で30%程度であった脱炭酸率を90%位に上げてしまうというものである。このNSP方式は

46年頃より実用化に入り，以後急速に普及しはじめている。

現状における各様式のキルンでの熱消費量と比焼成能力の比較とを表4-23に示した。

表4-23 セメントクリンカ製造方式別熱消費量と比焼成能力<sup>3)</sup>

	略名	熱消費量 (kcal/kgクリンカ)	比焼成能力 (kg/m <sup>3</sup> ・h)
乾式			
ボイラー付キルン(昭20年代)	DB	1,480	38
シャフトキルン	S	890	125
石灰焼成法(昭33より)	NCB	1,010	167
サスペンション・プレヒーター法	SP	850	64
ネオ・サスペンション・プレヒーター法	NSP	750	159
半湿式			
レポールキルン	L	870	63
湿式			
フィルター・ボイラー式(昭20年代)	WFB	1,670	—
フィルター付	WF	1,570	—
ロング・キルン(純湿式)	W	1,360	23
レポール・キルン	WL	1,070	—



SP：サスペンションプレヒーター方式 (NSPを含む)

L：レポール方式

W：湿式ロング方式

その他の方式は一括図示

図4-13 セメント製造方式の変遷<sup>1)</sup>

またこれらの諸方式が全生産量に対して占める割合の移り変わりが図4-13に示されている。乾式のレポールキルン，湿式のロングキルンは現在に至る迄かなりの比率を占めているが，その他の方式をSPとNSP方式が急速に置き換えつつあることが判る。一方また各様式のキルンについても熱効率の向上がはかられて来ているが，これについては図4-14に示した。

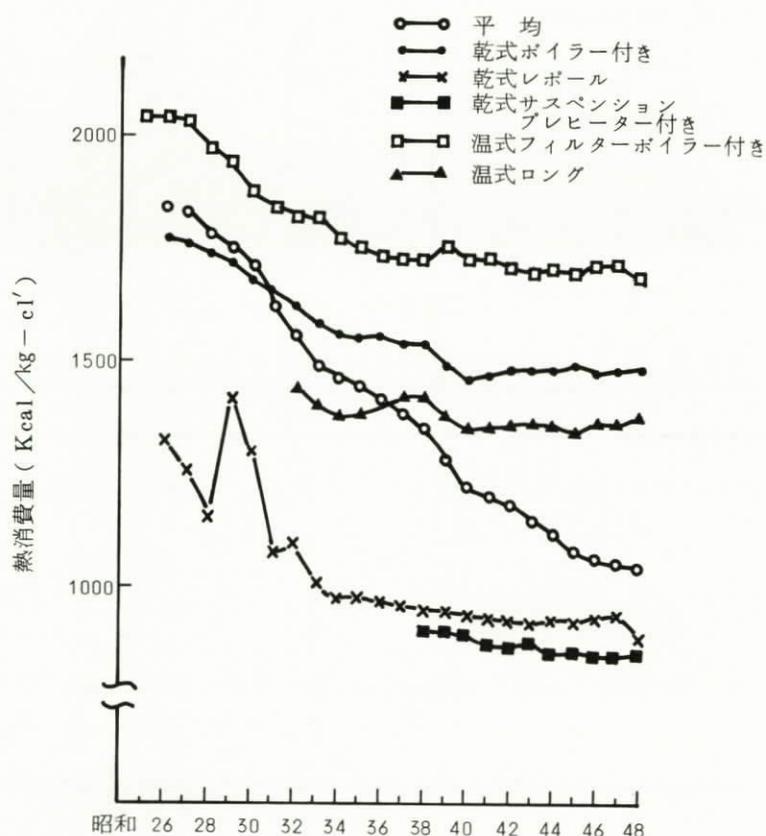


図4-14 キルン様式別熱消費量の推移(会計年度)

昭和47，48年度段階での各方式の寄与の割合は表4-24に示した。これら全体を括めて日本のセメント産業の生産性と熱消費量との改善は表4-25の如くである。

表 4 - 2 4 キルン様式の現状<sup>2)</sup>

(昭和49年3月現在)

種 別	記 号	キルン数	様式別焼成能力比	
			(%)	
乾 式	ボイラ付き	DB	47	9.2
	レボール	L	51	17.6
	シャフト	S	10	0.9
	石灰焼成法	NCB	10	5.2
	サスペンション・プレヒータ付き	SP	42	37.8
	新サスペンション・プレヒータ付き	NSP	19	11.1
計			179	81.8
湿 式	フィルタ, ボイラ付き	WFB	18	2.2
	フィルタ付き	WF	1	0.3
	ロ ン グ	W	42	15.0
	レ ボ ー ル	WL	2	0.6
計			63	18.2
合 計			242	100.0

(注) このほかに原料用生石灰焼成熱量550~600kcal/kg-cl'が必要。

表 4 - 2 5 10年間における熱量消費および労働生産性の変化<sup>1)</sup>

年 度	セメント 生産高 (千t)	キルン数 (基)	キルン 1本当り 生産高 (千t/基)	焼成用 熱量消費 (kcal/ kg-cl')	生産性 (年間t/ 工場在籍人)
1963	30,822	208	148	1,345	1,669
1968	47,792	218	219	1,151	2,670
1973	77,859	242	322	1,048	4,730

表 4-26 セメントキルン様式別の熱勘定表<sup>5)</sup>

キルン様式 項 目		D B 法		L 法		S P 法		N S P 法		W F B 法		W 法	
		$10^3 \text{ kcal} / \text{t}\cdot\text{cl}'$	%	$10^3 \text{ kcal} / \text{t}\cdot\text{cl}'$	%	$10^3 \text{ kcal} / \text{t}\cdot\text{cl}'$	%						
入 熱	(1) 熟料の燃焼熱	1,486.1	98.3	953.2	98.3	815.7	97.8	790.1	97.7	1,717.0	98.8	1,357.1	98.5
	(2) " 頭熱	3.2	0.2	1.9	0.2	3.5	0.4	3.3	0.4	3.6	0.2	1.9	0.1
	(3) 原料の頭熱	1.67	1.1	1.25	1.3	1.50	1.8	1.51	1.9	1.23	0.7	1.77	1.4
	(4) 1次空気の頭熱	5.5	0.4	1.8	0.2	0.2	0.0	0.2	0.0	4.6	0.3	0.4	0.0
	合 計	1,511.5	100.0	969.4	100.0	834.4	100.0	808.7	100.0	1,737.5	100.0	1,377.1	100.0
出 熱	(5) クリнка焼成用熱	432.4	28.7	419.0	43.2	416.7	49.9	423.5	52.4	429.6	24.7	424.1	30.8
	(6) クリンカの持ち去る熱	1.60	1.2	1.36	1.4	2.19	2.6	1.99	2.5	1.37	0.8	9.1	0.7
	(7) クーラ排気の持ち去る熱	5.58	3.6	11.20	11.6	11.55	13.8	12.95	16.0	2.85	1.6	5.31	3.9
	(8) 原料中の水分の蒸発熱	1.6	0.1	150.0	15.5	1.8	0.2	2.6	0.3	248.7	14.3	508.6	36.9
	(9) キルンまたはプレヒータ排ガスの持ち去る熱	704.2	46.5	83.7	8.6	166.5	20.0	159.3	19.7	688.6	39.6	179.2	13.0
	(10) ダストおよび放射その他の損失熱	301.5	19.9	191.1	19.7	112.0	13.5	73.9	9.1	328.4	19.0	202.7	14.7
合 計	1,511.5	100.0	969.4	100.0	834.4	100.0	808.7	100.0	1,737.5	100.0	1,377.1	100.0	

#### 4.3.2 キルン系の熱効率

表4-26に各方式のキルンの熱勘定表を示した。JISの定める方式に従うとキルン効率，及びキルン系熱効率は次のように定められている。

$$\text{キルン効率} = \frac{\text{A (クリンカ焼成用熱)} - \text{B (原料頭熱)} + \text{C (原料水分蒸発熱)}}{\text{D (燃料燃焼熱)}} \quad \text{①式}$$

$$\text{キルン系熱効率} = \frac{\text{(A)} - \text{(B)} + \text{(C)}}{\text{(D)} - \text{(回収熱)}} \quad \text{②式}$$

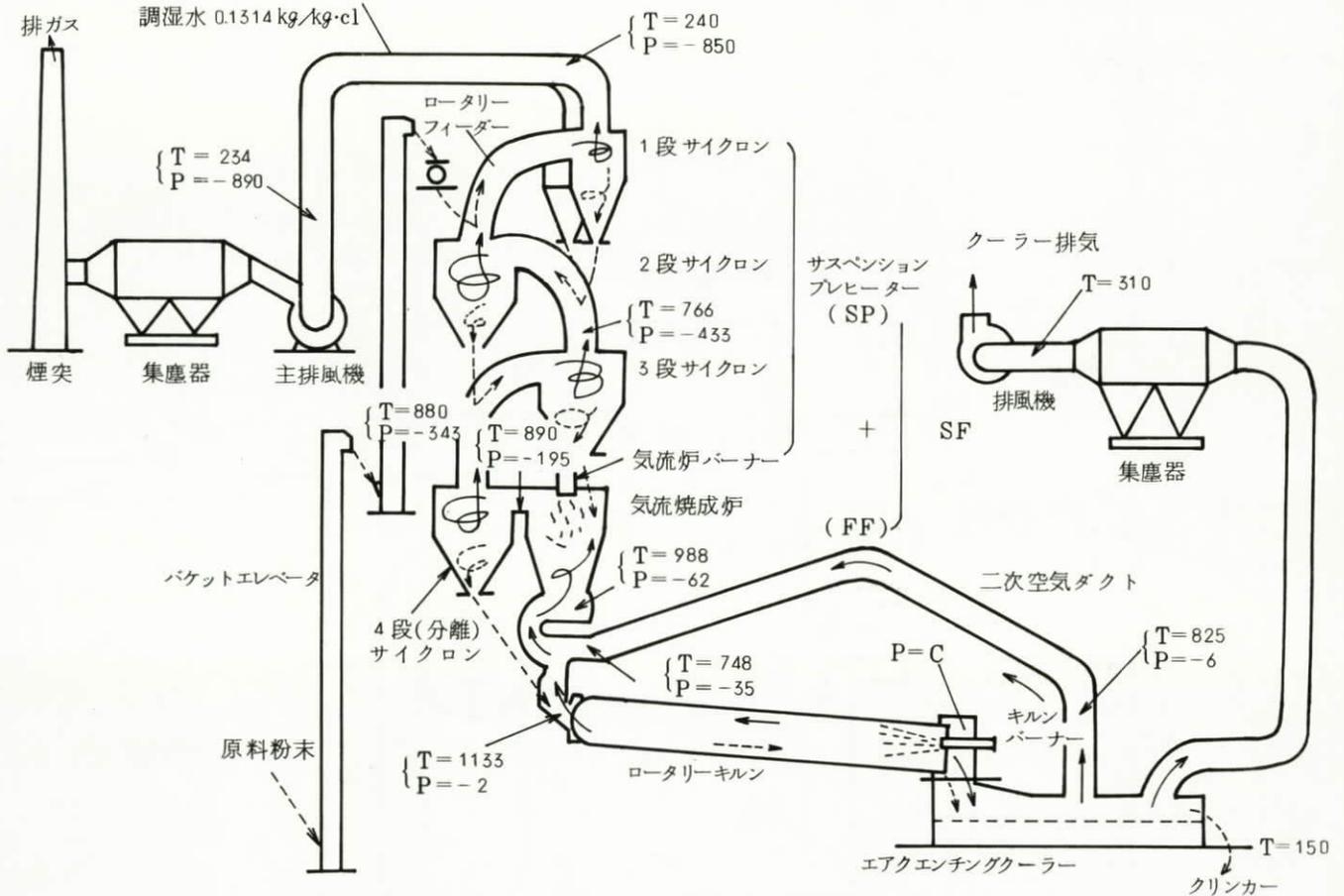
これらの式はいずれも必要と考えられる熱量を実際に要した熱量で割ったものである。キルン系熱効率というのは分母から回収熱を差し引いている点がキルン熱効率と異なっているのみで両者とも2-2で述べた第2エンタルピー効率の考えに近いものである。回収熱はそれほど大きくないのでキルン系効率の方も誤解され易い値とはならないが、回収熱は温度が低いため燃料燃焼熱よりはるかに品質が低いので厳密には有効度を考慮せねばならない。表4-26に従って各様式の効率を求めると表4-27のようになる。これよりSP及びNSP方式が他の方式に比較していかに熱効率が高いかが判るであろう。現状でのキルン系熱効率は60%に近い。

表4-27 セメントキルン様式別の熱効率

様式	キルン効率	キルン系熱効率
ボイラー付キルン	28.1%	36.0%
レポール・キルン	42.6	42.6
SP法	49.2	57.0
NSP法	51.7	59.7
湿式フィルタ・ボイラー	24.3	30.4
ロングキルン	29.9	29.9

### 4.3.3 SP及びNSP法キルン系の熱流れ図

さてこれ迄に判ったように最もエネルギー効率の高いSP法及びNSP法について、更に詳しく熱の流れを考えてみよう。図4-15にNSPの一方式である石川島播磨重工と



秩父セメントが共同開発したSFキルンの工程図を示した。これより気流焼成炉を取り除いたものがSPキルンと考えると差しつかえない。この図より判るように原料粉末は3段のサイクロンの最上部に懸濁状で供給され、各サイクロン内で排ガスと熱交換して予熱及び一部脱炭酸され、次いで気流焼成炉に入れられる。ここでは排ガスに加えてセメント焼成全体に必要な重油の約6割を燃焼させて石灰石の脱炭酸が急速に進む820℃以上の温度に原料粉末を保てるようにする。脱炭酸がほぼ終了した原料は第4段サイクロンで分離され、ロータリーキルンに供給され、この中で約1400℃の温度で約25分間粘土と生石灰との固相反応が行われる。キルンの他端より出てくる原料は冷却室で直ちに空気を吹きつけて急冷され、最終的に150℃位の温度で製品として採り出される。主たるエネルギー供

給は重油燃焼という形で行われ，キルンバーナー部で40%，気流焼成炉で60%が消費される。クリンカ冷却空気の一部はキルン排ガスとともに気流焼成炉に送り込まれ，更にサイクロン部で熱交換した後に排出される。一方冷却空気の大半はそのまま排出される。図に示されたSFキルン及びSPキルンの熱流れ図の一例を図4-16および図4-17に示した。

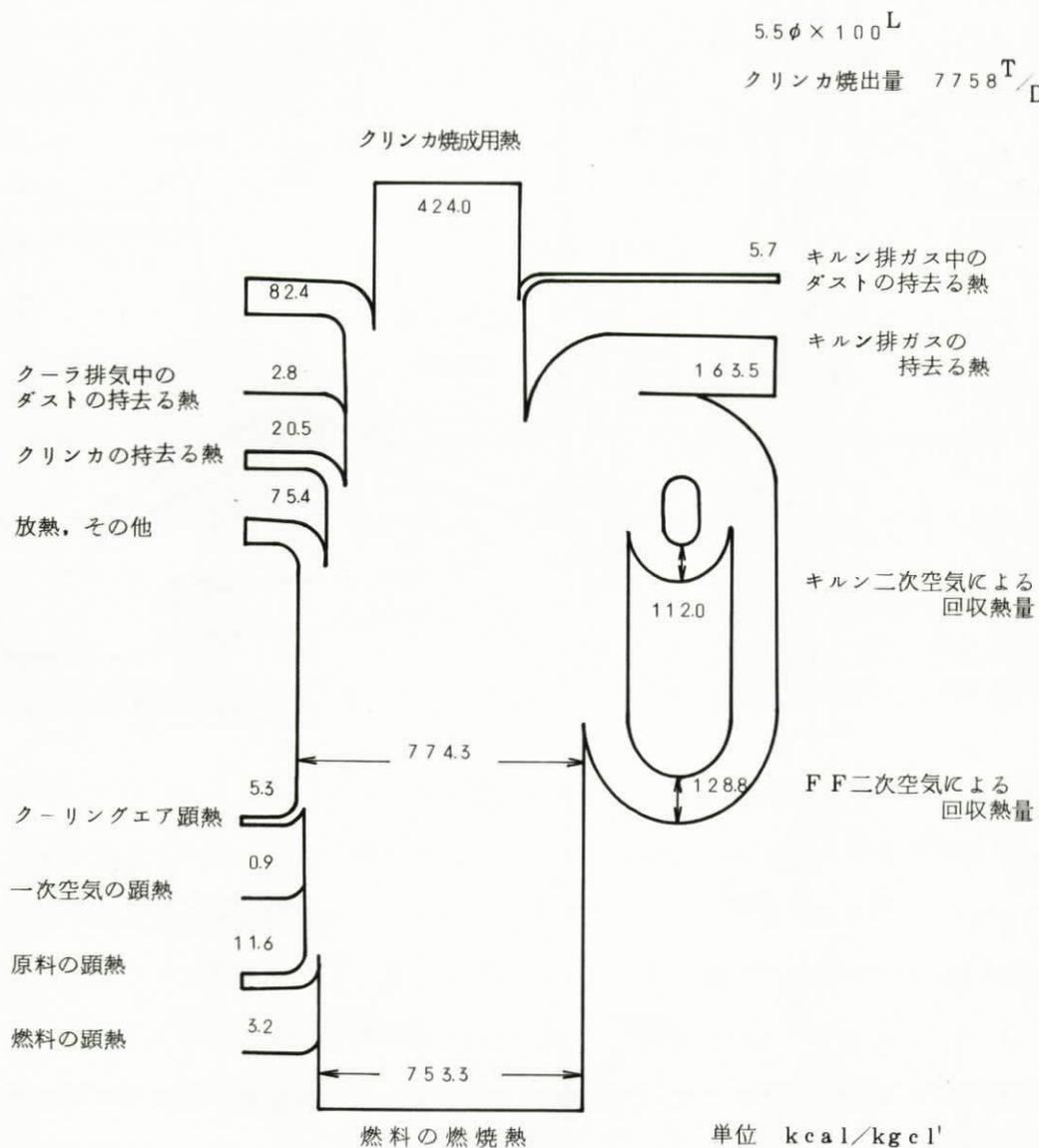


図4-16 SFキルン熱流れ図<sup>4)</sup>

6.0 φ × 100 L  
 クリンカ焼出量 4183 tCl'/D

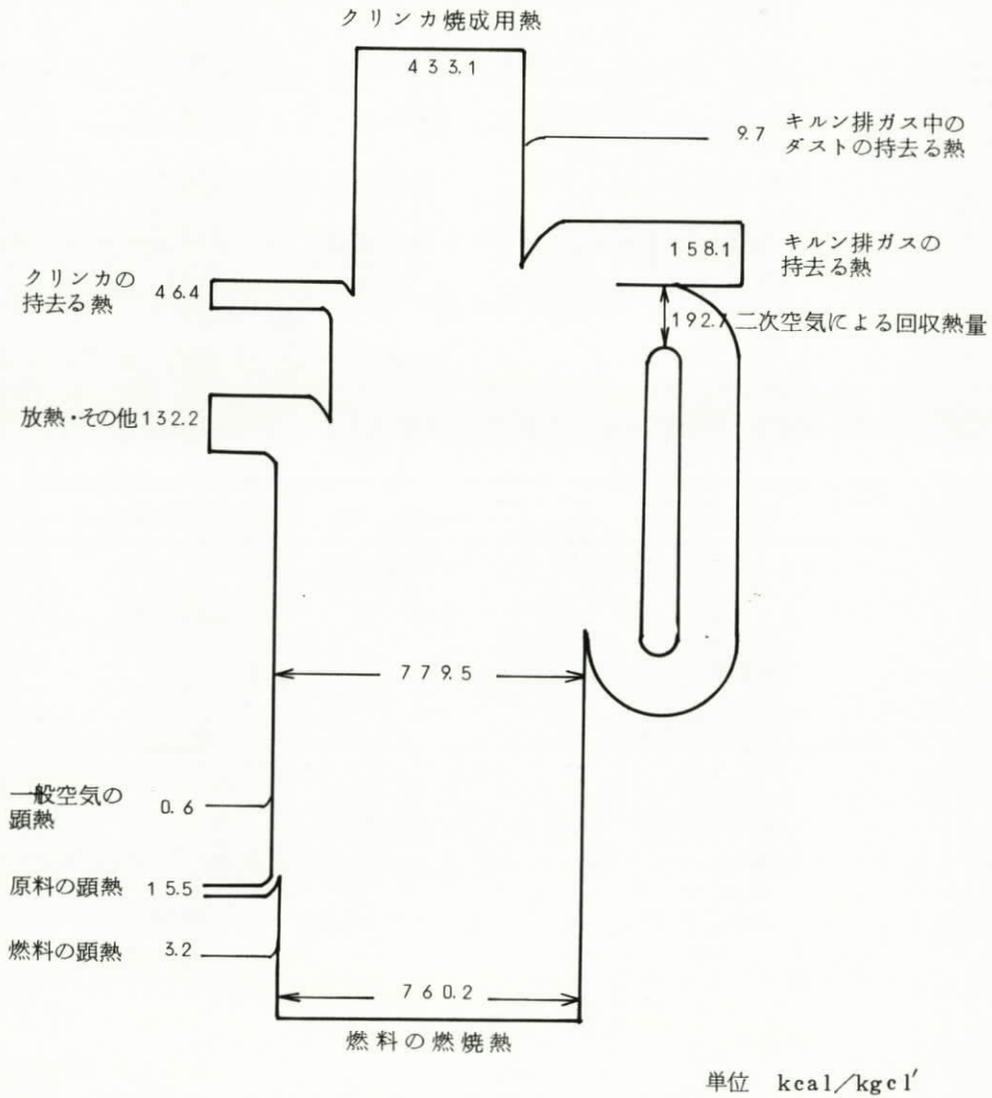


図 4-17 SP キルン熱流れ図<sup>4)</sup>

最後に SF キルンの今後の省エネルギーについて考えてみよう。主たるエネルギー損失はキルン排ガスの持去る熱 163.5 kcal ( 1kg クリンカ当たり ) ; 360℃, クリンカ

冷却用空気の持去る熱 82.4 kcal ; 250℃, キルンからの放熱 75.4 kcal ; 1,400℃, クリンカの持去る熱 20.5 kcal ; 150℃である。省エネルギーの観点からはしかし乍ら熱量の大きさだけではこれらの熱損失を質的に評価することができない。そこで本文中に述べられているようにエクセルギーの考え方で整理するのがより便利であるが、詳細なデータが不明であるので、ここでは類似の評価が行なえるように考えた。すなわち各熱損失が起こる部分の温度を知ることにより、その熱を理想的な熱機関を用いて仕事に回収した時のエネルギーに換算を行なった。つまり各損失熱量にカルノー効率を乗じて相対評価を行なうのである。すると上記各損失熱量は表4-28のように相対的重要度に変化が生

表4-28 SFキルンの主要な熱損失(クリンカ1kg当たり)

	単純損失熱量	実効損失熱量
キルン排ガスによるもの	1635 kcal	86 kcal
クリンカ冷却空気	824	35
キルン放熱	754	72
クリンカの持去るもの	205	6

ずる。これより実質的にはキルン排ガスの持去る熱とキルン放熱とがほぼ同程度で最大の実効損失となっていることが判る。ここには示されていないが、実際にはキルン排ガスは粘土乾燥系及び粉砕ミル系に利用されているので、キルン放熱と冷却空気とによる損失の割合が高まることになる。

従って今後更に熱効率を上げるという観点に立てば次のようなことが云えるであろう。先ずキルン放熱については耐火レンガの寿命という点から現在の制限が生じて来ていることを考えると、1,400℃というキルン内焼成温度を低下させる工夫をすることである。これ迄はこの温度が焼成の常識であったが、これは脱炭酸の温度のように原理的に変えられないものではないからである。これがもし可能になれば、キルンの保温も更に良くすることが出来るようになり二重の効果期待出来よう。次に冷却空気について考える。これは250℃という低温であるため熱機関を用いての回収はメリットが小さいと云えよう。従って極力この損失熱量を下げる工夫が必要である。そのためにはクリンカの向流熱交換的な

急冷方式の工夫，あるいはクリンカ冷却とクリンカ品質の関係の研究を通じての冷却速度の低下の工夫などが有効と考えられる。

#### 4.3.4 のまとめ

セメントは製品価格が安いいためエネルギーコストの全コストに占める割合が大きいため，これまでも省エネルギーの観点からの改良がなされてきている。今後更に効率を向上させるためには，焼成温度を下げうるか，生成クリンカの冷却方式を全く変えうるか， $250^{\circ}$ ～ $350^{\circ}\text{C}$  程度の排ガスの顕熱を利用しうるか，といった研究が必要となろう。最新の設備の場合，熱分解反応装置としてのキルンの効率はエンタルピー効率により最も便利に表現され，約50%程度である。

#### 文 献

- 1) 近藤希賢，セラミックス 9(10) 672(1974)
- 2) セメント協会調査資料
- 3) 森仁明，セラミックス 9(10) 683(1974)
- 4) 秩父セメント資料
- 5) 設楽正雄，省エネルギー対策技術資料要覧 84ページ(1975)

#### 4.4 製鉄におけるエネルギー効率

日本の鉄鋼業は技術導入の神様といわれる。世界の産業の中でも最も激しい技術導入を行い、現在では技術輸出の方が多くなっている。省エネルギーの観点からみても世界でも一番効率の良い設備を持つに至っている。しかしながら、日本の鉄鋼業界の消費するエネルギーの絶対量は莫大で日本全体の消費量の18%にも及ぶ。従って省エネルギーの更なる努力がエネルギー高価格時代に入ったいま再び大きな課題としてクローズアップされている。

一方日本は世界全体の鉄鋼の2割弱を生産し、輸出能力も世界最大で（現在3,000万t/年）ある。オイルショックの後も国際競争力では依然として優位を保っており、今後世界の鉄鋼供給の不足が予想されるなかで、1980年代には1億5,000万t/年程度迄の輸出能力を期待されている。従ってこの産業の省エネルギーは規模の点から考えても非常に重要であることが判ろう。

鉄鋼1tを製造するには約600万kcalのエネルギーが必要で、その内70%は石炭、20%は重油、10%を電力で供給している。一方部門別にみると製鉄工程（高炉・焼結炉・コークス炉）で全体の約70%を消費する。高炉のみでは約55%である。このように高炉の消費するエネルギーの割合が大きいがその熱効率は非常に高く90%にも及びこれ以上の改善が非常に難しくなっている。一方均熱炉などは熱効率が50%程度と低いが全体に及ぼす影響が小さい。しかしながらエネルギーコストが上昇してくるとこのような理由で見過ごされて来た一つ一つの過程での省エネルギー、あるいは連鑄等の例に見られる省略直結プロセスへの変換などがコスト的にも充分ペイする範囲に入って来る。ただし製鉄工場はエネルギー的にも複雑多岐なシステムを構成しており、省エネルギー面からの評価も容易では無く、全系のエネルギー効率評価法のソフト技術の確立がまず必要である。

ここでは製鉄工程全体で考えられる省エネルギーの方法についてまず触れ、次に化学プラントとしての高炉、コークス炉のエネルギー効率についての考察を行なうこととする。

##### 4.4.1 省エネルギーの方法

製鉄所のプロセスは大きく分けて、製鉄、製鋼分塊、熱延・冷延の各工程に分けることができる。このうち製鉄工程が最大のエネルギー消費部門でもあり、化学の関与する工程であるという点で興味あるものであるが、これ迄の技術向上で非常に熱効率が高くなって

おり、今後の省エネルギーの余地の少ない部門といわれている。しかし乍ら：

- ①スラグ熱の回収，熱風炉の廃熱回収
- ②成型コークス，コールドペレットへの転換
- ③高炉の脱湿送風，酸素富化の節減
- ④コークスの乾式消火法の導入
- ⑤高炉の効率の良い操業管理によるガス利用率向上

といった諸点での努力が実施ないし検討されている。一方製鋼・分塊工程は最近省エネルギーの観点から技術革新の著しい部分で，LD転炉の導入育成，連続鑄造技術の進展が目立っている。この工程でのエネルギーロスとは主として，精錬・均熱炉・転炉からの廃ガスと鋼塊やスラブの顕熱である。従ってエネルギー効率上昇には廃ガスの回収と鋼片顕熱をボイラー蒸気として回収する方向が考えられている。転炉ガスの回収，スラブ・クーリング・ボイラーは既に行われ始めている。一方この工程では鋼片の顕熱を回収するというよりも，トラックタイムを通正化して均熱炉でのエネルギー原単位を低下させることが考えられる。最後の熱延・冷延工程では①加熱炉の効率向上 - 炉長延長など，②断熱性向上による放熱ロスの低減，③廃熱ボイラーの導入，④工程短縮直接化による省エネルギー - ダイレクトローリングやホットチャージなど - といった諸点が努力目標となっている。

製鉄所の操業は複雑なシステム全体にわたるものであるので，省エネルギーは全体を大きく把握して行なう必要がある。当面既に技術的には目途のついている改善によって約10%程度の省エネルギーは可能であろうと考えられている。

#### 4.4.2 熱流れ図による効率の考察

一貫製鉄所の詳しい熱流れ図をもとにして，システム全体としての熱効率の向上を検討しておく必要がある。従来のコスト計算ではエネルギー価格がそれほど大きくなかったので無視されることの多かったエネルギー・フローを加えて工場操業の最適化プログラムが必要となっている。図4-18には一貫製鉄所の大雑把な熱流れ図を示した。これから判るように最大のエネルギー消費反応器であるコークス炉とはコークス炉ガスと高炉ガスの発生により同時に高品位エネルギー発生炉でもある。従って両炉よりタールヤガスを供給されるそれ以降のプロセスによっても操業条件の最適化は影響を受ける。

図4-19には製鉄工程で化学反応を主とするコークス炉，高炉，転炉周辺の熱流れ図

図4-18 粗鋼年産1千万トン級一貫製鉄所の実例

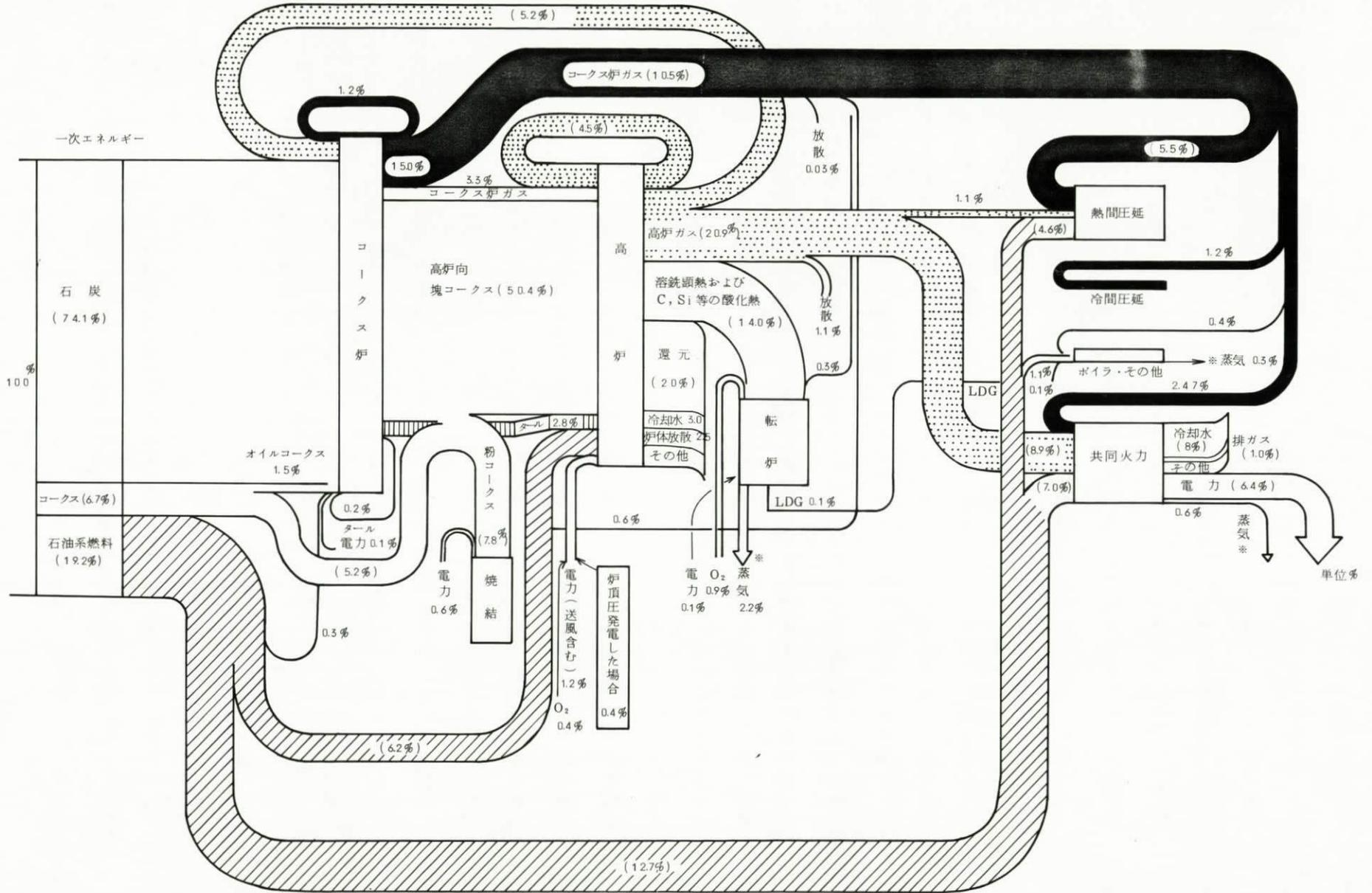
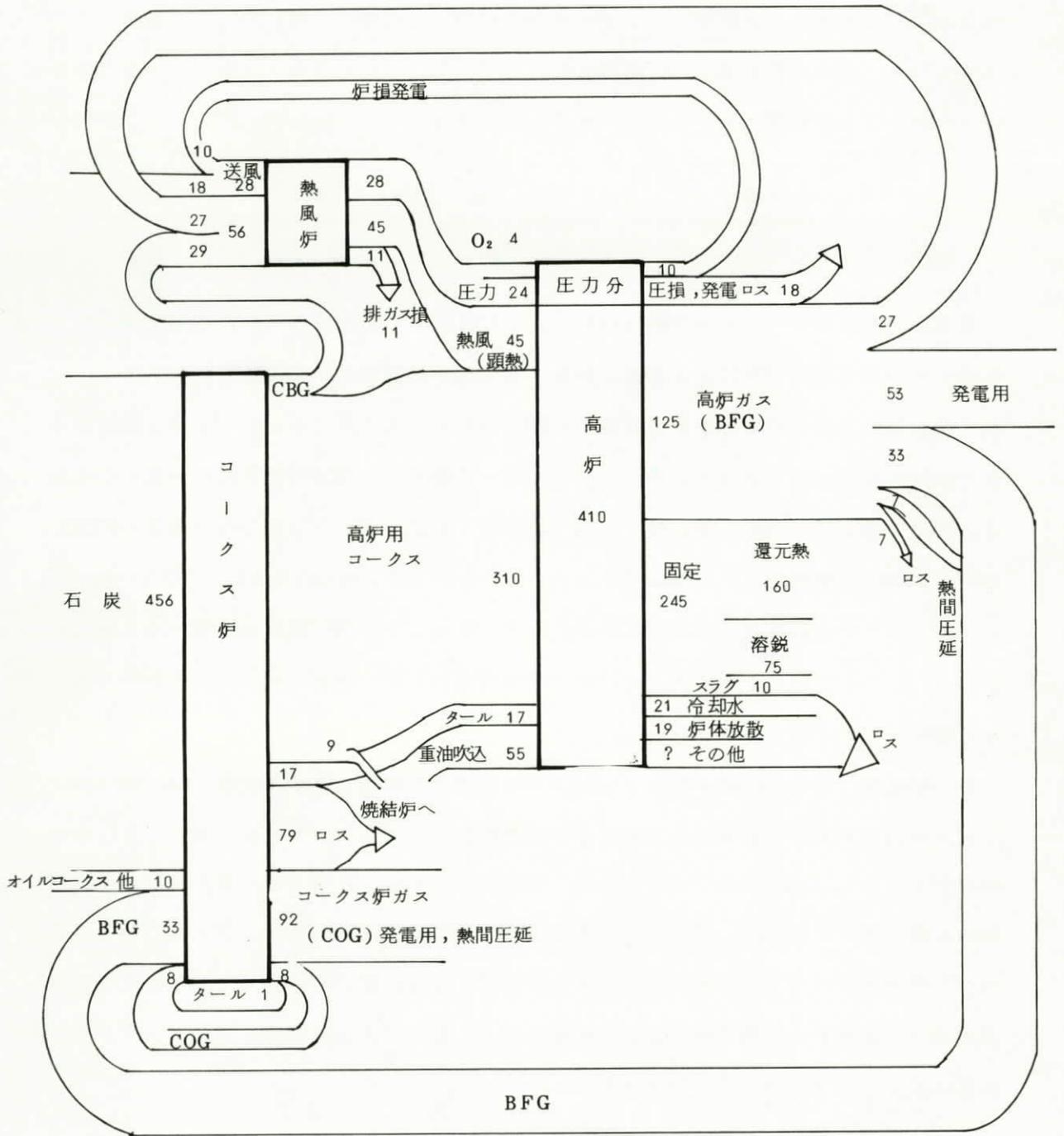


図 4-19 高炉・コークス炉周辺の熱流れ図  
(1千万t級一貫製鉄所の例)



単位 10<sup>4</sup> Kcal/HMT

の一例をより詳細に示した。

(a) コークス炉 これは石炭を高炉ガスを燃焼させることによって乾溜し、コークスを作ることを主目的とし、副生ガス、タール分は高炉や圧延時の加熱に用いる。製鉄にこのようなコークスが必要かどうかの議論は別として、ここで失われるエネルギーロスのみを考えてコークス炉の第一エンタルピー効率を計算すると

$$\eta = \frac{(\text{全熱量}) - (\text{ロス})}{(\text{コークス炉にインプットされた全熱量})} = \frac{508 - 79}{508} = 74\%$$

となる。このうちコークスの顕熱は現状では水冷されるため無駄に失われてしまっている場合が多いが、乾式消火により排熱を利用する方式が検討され一部実施され始めている。乾式消火は大正から昭和にかけて日本でも用いられていた方式であるが、操業上の理由より用いられなくなっていたもので、省エネルギーの観点より再び見直されているものである。現在ソ連式乾式消火設備が導入されているが、この方式では冷却空気を循環し850℃から150℃に排熱ボイラで熱回収することにより約40気圧、450℃、420～450kg/トン・コークス程度の蒸気が得られる。一方現在のような強粘結炭から脱却するために成型コークスの採用の試験が各国で活潑に行われており近い将来にはコークス炉全体が大きく変わっていくことも考えられる。

(b) 熱風炉 この炉は約4気圧、1000～1200℃の熱風を高炉に大量(1000～1200Nm<sup>3</sup>/銑鉄1トン)に送り込むための蓄熱式熱交換器である。通常高炉一基につき三本の熱風炉があり、二本は加熱、一本は送風と順に使用される。殆んどエネルギーロスは加熱時の排ガス(200℃)によるもので、現在は熱回収されていない。従ってこのような低品位熱の回収の可否が熱風炉の熱効率上昇の鍵となる。更に炉体からの熱放散によるロスが排ガス顕熱の9割程度であるので断熱の向上も有効である。現状の第一エンタルピー効率は図4-19に従って計算すると、

$$\eta = 1 - \frac{(\text{排ガス熱損失})}{(\text{全入熱量})} = \frac{73}{84} = 85\%$$

程度となる。現状の熱風炉の目安は大体80±5%位の熱効率である。

(c) 高炉 鉄鉱石（酸化鉄）は高炉内でコークスにより還元されて銑鉄となる。高炉は非常に複雑な反応器で、炉頂より鉄鉱石とコークスが交互に層状に供給され徐々に下方へ移動し、還元された鉄は溶けて底に貯まる。燃え残りのコークスは上部の原料・コークス層を支え、更に下からの熱風の通り道を確保する役割を果たす。このために強粘結炭より出来た丈夫なコークスが必要とされるのである。下方より酸素を添加した熱風が4気圧位で吹きこまれ、更に重油を吹き込んで燃焼させる。炉頂からの排ガスは2.5気圧程度あるので、圧力差発電により一部エネルギー回収している。一方この排ガスは一酸化炭素に富むため高炉ガスとして製鉄所の他の部門のエネルギーを提供したり、火力発電に廻される。化学的に考えれば、高炉で原理的に必要な熱量は  $160 \times 10^4 \text{ kcal / HMT}$ （図4-19）のみである。しかし乍ら銑鉄を  $1500^\circ\text{C}$  にして溶解した状態で転炉に供給するための熱量、あるいは溶銑に約4%の割合で溶けている炭素、1%以上の還元状の他の金属（Si, Mn, Pなど）などについては原理的に必要なエネルギーではない。しかしながら現在のよる製鉄方式が採られる限り、これらに必要なエネルギーは高炉の責任の範囲外であるので、これらを損失とは考えていない。それは銑鉄の化学成分を転炉で調節し必要な性質の鋼を得るには液体状で、かつ炭素やケイ素等を燃料として含んでいた方が、酸素の吹込みだけで転炉での行程をやっていけるという点で好都合であるからである。ただし省エネルギーの観点から他の製鉄方式が考慮される場合には、この点は充分吟味される必要がある。一応現状の製鉄方式のもとで高炉の熱効率を計算するには表4-29に掲げた出熱のうち、①還元所要熱、②溶銑中炭素の潜熱、③石灰石・重油等の分解所要熱、④溶銑顕熱、⑤炉頂ガスの潜熱を有効熱と考え、⑥排ダスト中炭素の潜熱、⑦スラグ顕熱、⑧炉頂ガス顕熱、⑨冷却水損失、⑩炉体放散などを損失と考えている。熱流れ図からではこのような詳しい考察が出来ないので、表4-29の熱勘定表より第一エンタルピー効率を計算すると

$$\eta = \frac{\text{①} + \dots + \text{⑤}}{\text{①} + \dots + \text{⑩}} = 87.6\%$$

程度となる。従ってこれら熱効率計算の過程からも判るように、(1)冷却水顕熱の回収、(2)スラグ顕熱の回収が熱回収として省エネルギーの点から考えるべき項目である。炉頂ガス

表4-29 2000 m<sup>3</sup>級高炉熱精算表(出鉄1トン当り)

入熱項目	熱量 ×10 <sup>3</sup> kcal/t	比率 %
コークスの燃焼熱	3,195.8	76.7
重油の燃焼熱	483.8	11.6
熱風の顕熱	423.0	10.2
装入物の顕熱	20.6	0.5
鉱滓の顕熱	43.1	1.0
計	4,166.3	100
還元所要熱	1,643.9	39.5
溶鉄中Cの潜熱	376.4	9.0
石灰石, 重油等の分解熱	77.0	1.8
排ダスト中Cの潜熱	62.1	1.5
溶鉄の顕熱	311.4	7.5
炉頂ガスの潜熱	1,239.5	29.8
溶滓の顕熱	136.8	3.3
炉頂ガスの顕熱	112.6	2.7
冷却水の損失	72.9	1.7
炉体放散その他	133.7	3.2
計	4,166.3	100

は熱いまま燃焼させるので熱回収はこの段階で不要である。一方高炉自体の熱効率を更に高めるためには、(1)酸素吹込み量の低減、ないし低純度化、(2)高炉送風中の除湿、(3)還元反応を向流的になるべく平衡に近く行なわせるための炉内ガス分布の調節などが考えられる。除湿送風については従来から考えられていたものであるが、高炉の反応安定化のために送風湿度を一定にする手段として従来は加湿送風の方が容易であったために実施に至らなかったものである。しかし乍ら加湿はその分だけコークスを余計に消費する(湿分10g/Nm<sup>3</sup>あたりコークス8kgといわれる)ため、最近では逆に冷凍式ないし湿式除湿によって湿度変動を安定化する方式が採用され始め、効果を上げている。除湿送風により重油吹込量(重油吹込みは水分を与える)を更に増加させることが出来るために、コークス節約の効果はより大きくなることが考えられ、ためにこの方式は非常に注目を浴びている。

以上のように製鉄工場の二大反応容器であるコークス炉と高炉とは通常の化学反応器に比して一見したところエネルギー効率は高いように見受けられる。これは一つには単位体積当りの通過エネルギー量が非常に大きく、かつ出力のエネルギーのかなりがそのまま二次副生ガスとして燃料に用いられているためであり、単純に上の数値のみからは効率が高いと結論することは出来ない。従って省エネルギーの観点からは、ある改善プロセスを導入したときに全システムの系統的变化を考慮に入れてエネルギーフローシートを作り、それに従ってエネルギー効率を算出し、トータルのコスト計算と合わせて考えてゆく必要がある。

#### 4.4.3 まとめ

製鉄業はエネルギー消費量が大きいため、省エネルギーがしばしば問題とされるが、現行の高炉方式でいく限りは、コークス炉や高炉本体の熱効率がそれぞれ75%、85%程度と非常に高いため周辺部での改良によって若干の省エネルギーが期待されている。しかし乍ら省エネルギーのためにプロセスが複雑になったり、建設コストが高くなったり、あるいは又操業短縮がしにくいなどといった問題も生ずる。しかしながら今後エネルギーコストが他のコスト以上に値上りする場合には徐々に個々の変更がなされていくであろう。一方長期的には核熱の利用、水素による還元といった根本的な方式の変更について評価と研究を進める必要がある。

#### 4.5 火力発電におけるエネルギー効率

現在の火力発電プラントは、化石燃料の燃焼熱を熱源としボイラーで高温高圧の水蒸気を発生させ、その熱エネルギーをタービンで機械的な回転仕事に変換して発電するスチーム発電方式によっている。スチーム発電プラントの設計効率は、図4-20に示すように

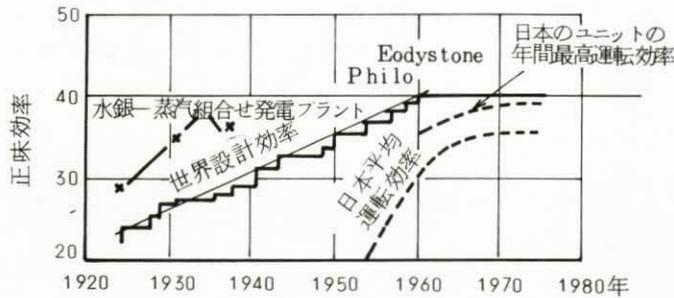


図4-20 汽力発電プラントの最高効率の変遷

1960年頃までは年率約0.4%の割合でほぼ直線的に上昇してきたが、1960年以後今日までの約15年間は約40%のラインで足踏みしている状態である。<sup>1)</sup>このようにスチーム発電の効率が停滞している主な原因を明らかにし、40%ラインを突破するための方策を探ることが本節の目的である。著者らは、本報告書に先立って、「熱機関の高効率化と高温材料」と題する報告書<sup>2)</sup>をまとめ、その中でスチーム発電およびガスタービン発電の効率とその向上をはかる上での材料的な問題点の整理と提言を行ったが、本報告書においては、前報でふれなかったエクセルギーによる効率評価および複合サイクル化による効率向上に重点を置いて火力発電の効率についての整理と評価を行ったものである。

##### 4.5.1 スチーム発電のエネルギー変換効率

スチーム発電ユニットは、水蒸気を作業流体とする熱機関なので、そのエネルギー効率はカルノーサイクルの効率  $(T - T_0) / T$  (ただし、 $T(K)$ : 作業流体最高温度、 $T_0(K)$ : 周囲温度) を超えることはできない。ここで、 $(T - T_0) / T$  は温度  $T$  の熱エネルギー  $Q(kcal)$  のうち熱機関によって最大限有効仕事に変わりうる部分  $(Eq)$ 、即ちエクセルギーの占める割合に等しい(図4-21)。今、一例として主蒸気温度  $606^\circ C$  の

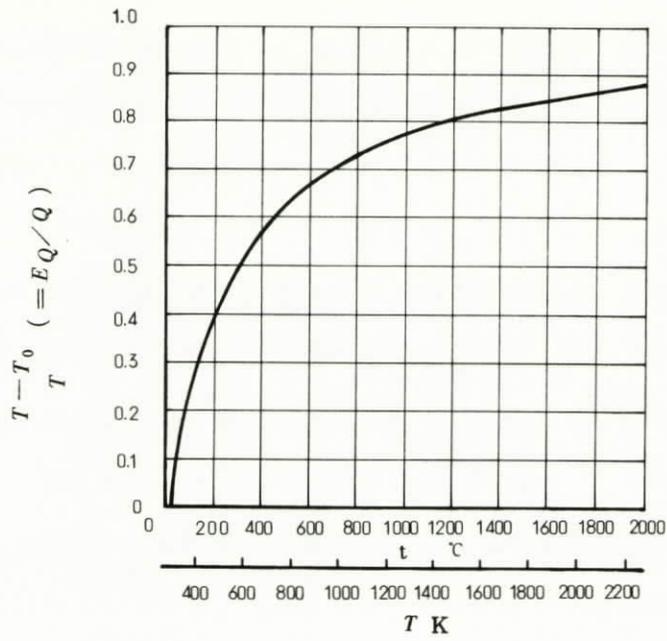


図 4-21  $T$  と  $E_Q/Q$ , すなわち熱量中の  
エクセルギーの割合との関係  
(ただし  $T_0 = 288 \text{ K}$  とする)

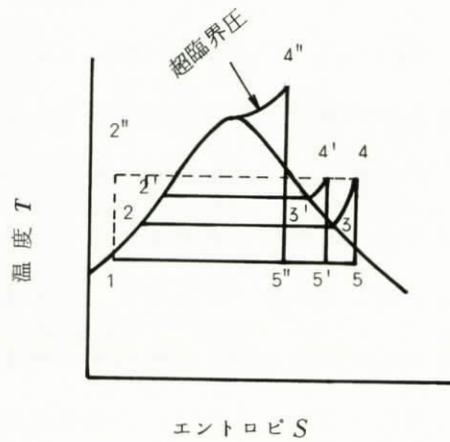


図 4-22 汽力発電所の基準サイクル  
(ランキンサイクル)

プラントを考えてみると、図4-21からこのプラントの限界効率は67%であり、実際のプラント効率(約40%)との差はかなり大きい。この格差の原因については前報<sup>2)</sup>に述べたように色々考えられるが、最も重要な原因は、スチーム発電所のサイクルがその作業流体の水蒸気のため高温でカルノーサイクルを達成できず、不可逆度の高いサイクルになってしまうことによっている。水蒸気の作業流体としての特徴は、図4-22のT-S線図から分るように、蒸気温度だけ上げてても有効仕事、従って効率の向上はあまり望みえず、温度と同時に圧力も上げる必要がある点である。ところが高圧になるほど等温吸熱の領域は減少し、超臨界圧領域では、等温吸熱の領域は全くなくなる。そのため等温吸熱、等温放熱によりカルノーサイクルに近いサイクルを実現できるという水を実作業流体とするときの長所が失われてしまう。従って、高温高圧の領域では温度を上げることによる熱効率の利得は比較的小さくなってしまふのである。一方サイクルの最高温度を上げるためには、上述したように高温高圧の水蒸気を使わねばならないので、経済的な機器の構成の上では、安価で信頼性の高い材料の開発が必要となる。ところが現状では、このような要求を満たす材料が得られないので、サイクルの高温化が計れず、そのためスチーム発電は効率40%の壁にぶつかっていると云ってよい。

次にスチーム発電の過程で、どこで損失が生じているか、さらにこの損失を少なくして熱機関の効率を向上させるための方策について検討しよう。この目的のためには、エネルギーによるよりも、エクセルギーの量によって検討するほうが便利である。

一例として、主蒸気条件330atg, 606℃の230MWプラントの発電過程におけるエクセルギーおよびエネルギーの流れの状態を示すと図4-23および図4-24のとおりである。図4-24にはエネルギー線図とエクセルギー線図を合わせ示した。<sup>3)</sup>熱エネルギーの量からみると、復水器における損失は約44%にも達するが、エクセルギーの量としては約3%にすぎず、従って発電効率を上げるには、復水器に注目しても大した効果は期待できない。大きなエクセルギー損失を生じる過程は、約26%の損失を生じる燃焼過程と約16%の損失を生じる燃焼ガスから水蒸気への伝熱過程である。前者は化石燃料の燃焼という形をとる限り、材料の耐熱性との協調の上からやむをえないとして、後者の損失を減少させるためには水蒸気の圧力と温度を上げる必要があるが、これはすでに述べたように材料の点で制約されている。

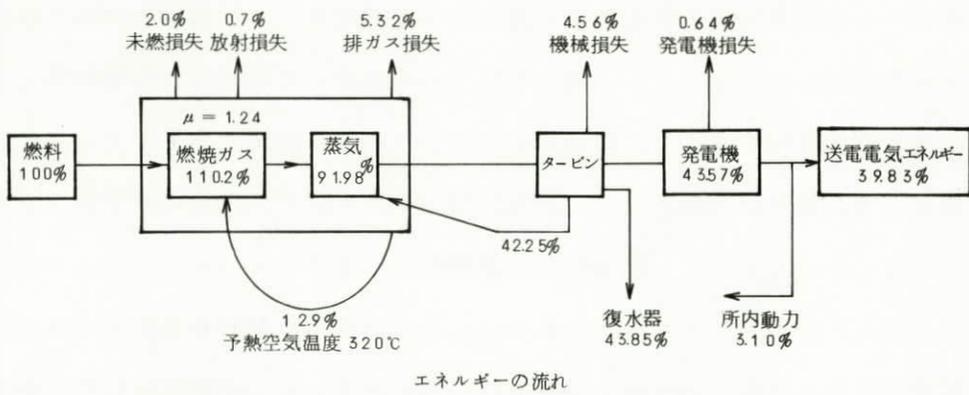
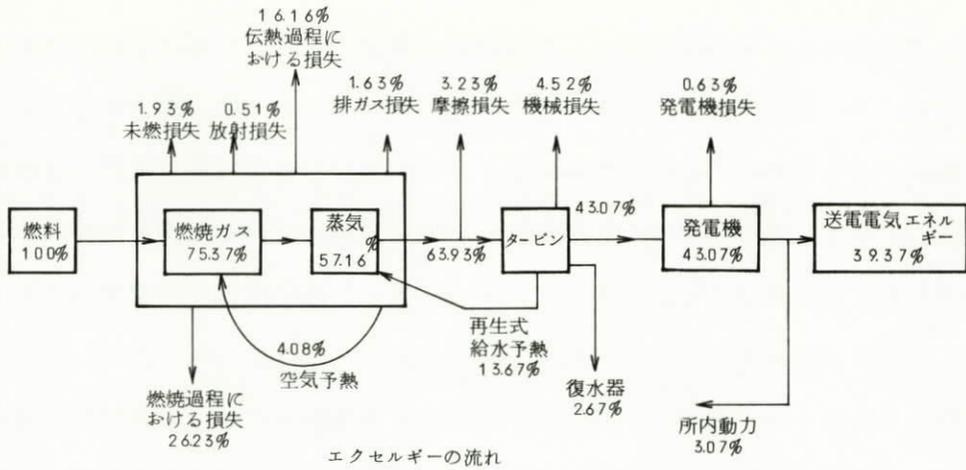


図 4-23 330 atg, 606°C, 230 MW 汽力発電ユニットにおけるエネルギーおよびエクセルギーの流れ

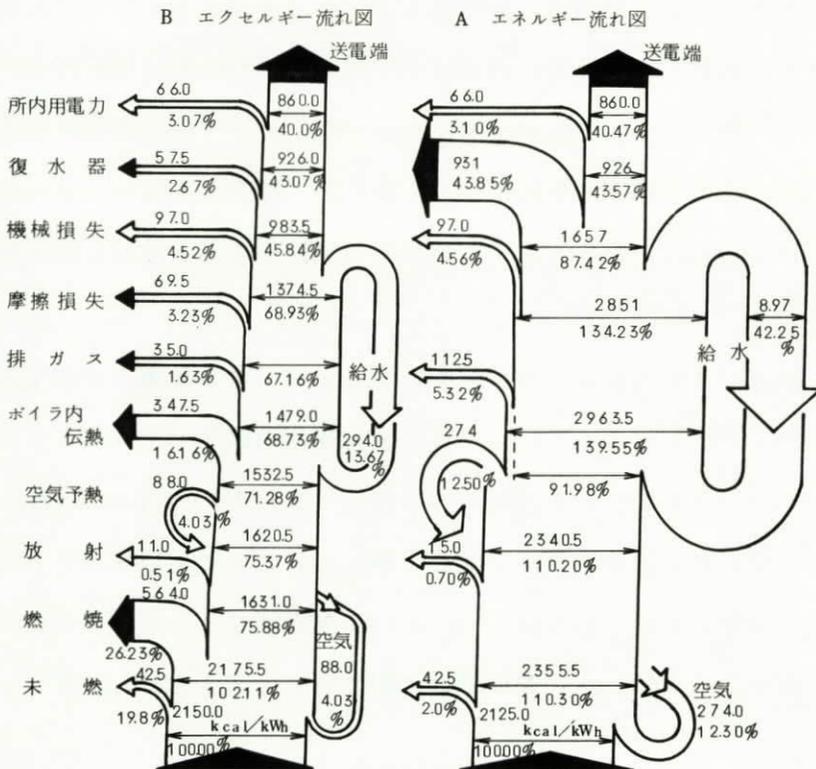


図 4-24 330 atg, 606°C, 230 MW 汽力発電ユニットのエネルギーおよびエクセルギーの流れ

この点で最も厳しい場所はボイラーの過熱管であり，ここでは並流型熱交換方式が用いられている。伝熱過程のエクセルギー損失を最小にするためには，向流型とし，伝熱温度差をなるべく小さくすればよいのであるが，そうした場合には並流型に比べ管壁の温度レベルが高くなってしまふ。そのため装置の安全性，安定性を計る上から材料の最高使用温度を制限することが必要となり，エクセルギー損失の大きい並流型熱交換方式をやむを得ず採用しているのである。

上記のようなスチーム発電における効率の限界を突き破るには，耐熱材料の開発が重要であるが，この方面の現状と今後の方向性については前報<sup>2)</sup>で述べたので，ここでは現在の技術レベルでも比較的容易な方法と考えられる複合サイクル機関について検討する。エネルギー変換効率の向上の点から興味を持たれるのは，2つ以上の作業媒体をそれぞれの適合温度範囲で使用するよう組合わせた複合サイクル機関であり，それには高温ガスを作業媒体とするMHD発電サイクルまたは高温ガスタービンと蒸気サイクルとの組合せや，カリウム，セシウムなどを高温域の作業媒体とするランキンサイクルとスチームタービンサイクルとの組合せなどが考えられる。これらのうち，MHD発電サイクルは，耐熱性，耐腐食性に優れた電子電導性の電極材料が得られないことや超電導技術に関連した困難な問題があり，近い将来に実用化されるとは思われない。また，カリウムやセシウムを用いるランキンサイクルは，高温域で作働可能なランキンサイクルとして将来性が期待されるが，これも材料問題などのため近い将来にすぐ実用化されるとは思われない。(なお参考までにカリウムのエンタルピー・エントロピー線図とカリウム蒸気の比容積-温度線図をそれぞれ図4-25，図4-26に示しておく。)他方，高温ガスタービンを用いる系は，材料および翼冷却技術の発達により比較的短期間のうちに実現可能と期待される。

図4-27にガスタービン入口温度の上昇の傾向を示したが，この傾向は今後も当分続くものと予想されており，<sup>1),4)</sup>その仮定に立てば，開発速度の鈍化を見込んで，ガスタービン入口温度1200~1300℃の実現は5年以内に，また1400℃の実現は10年程度以内に可能になると思われる。ガスタービンの単機出力についても現在は70~80MW程度であるが，次の段階のものとしては100~120MW級のもので既に設計検討されており，現在の技術でも300~400MW機は可能であると考えられる。次に，スチ

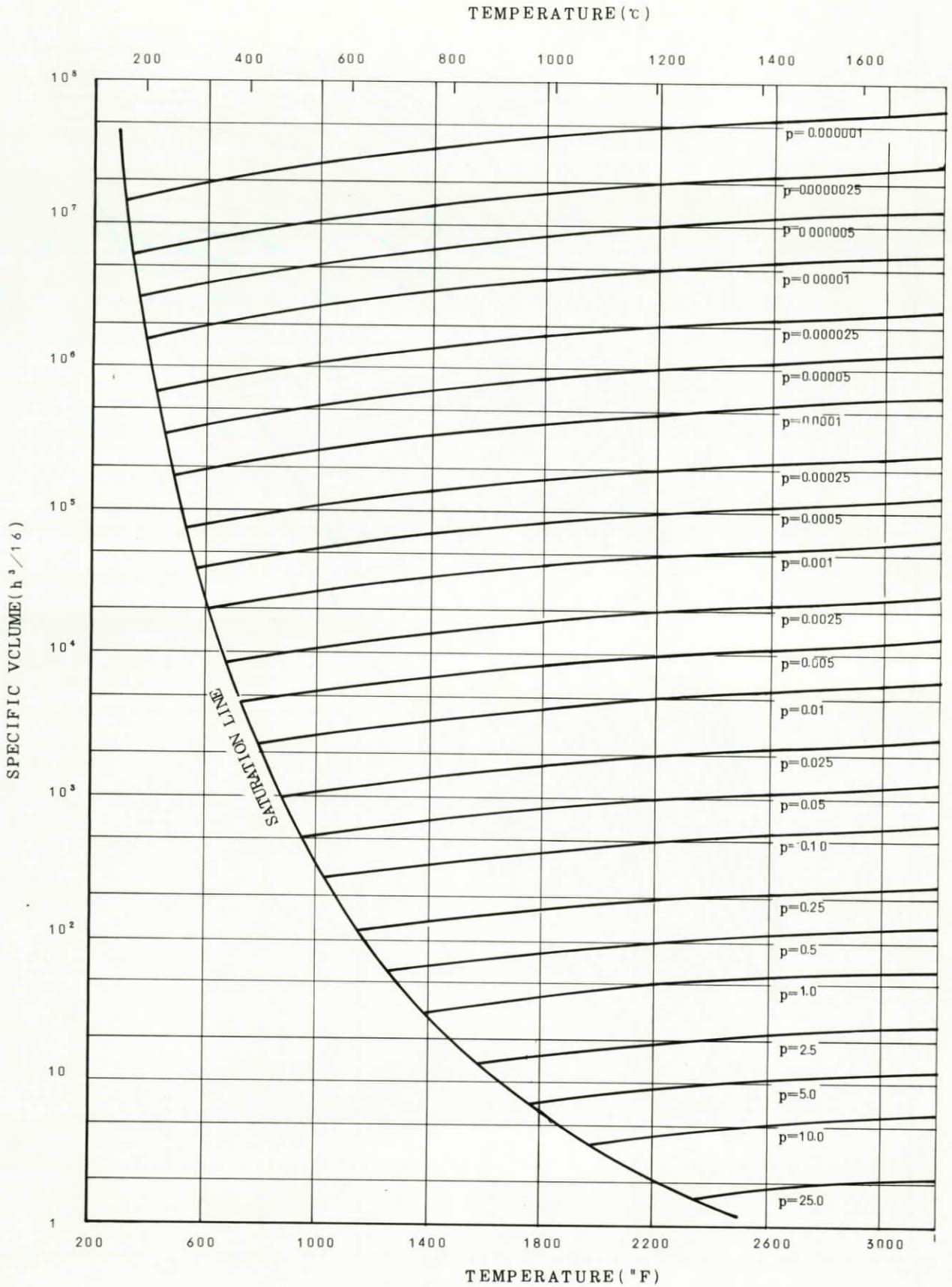


図 4-26 過熱カリウム蒸気の比容積  
(Sodium-NaK Engineering Handbook による)

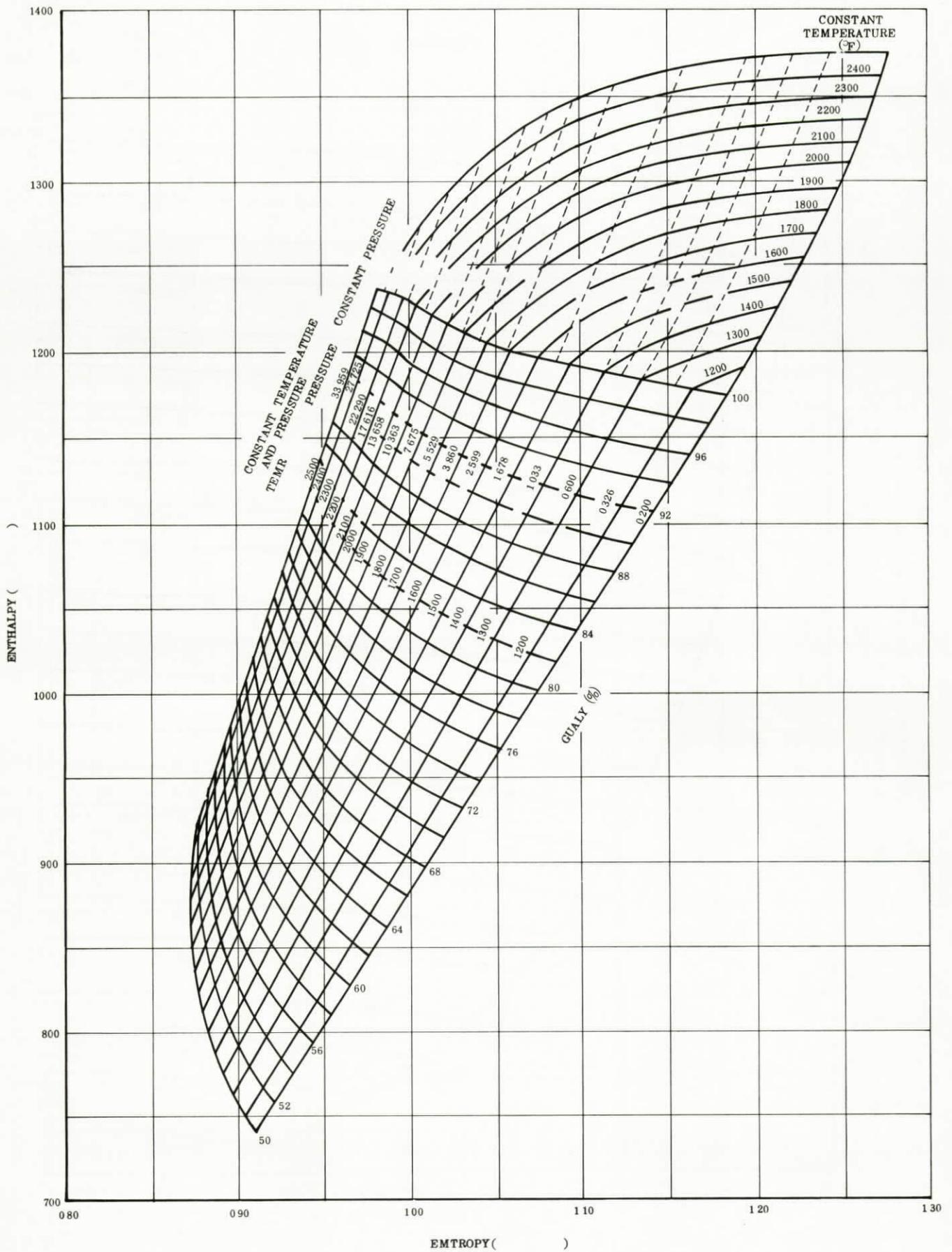


図 4-25 カリウムのエンタルピー・エントロピ線図 (Mollier diagram)  
 (Sodium-NaK Engineering Handbook による)

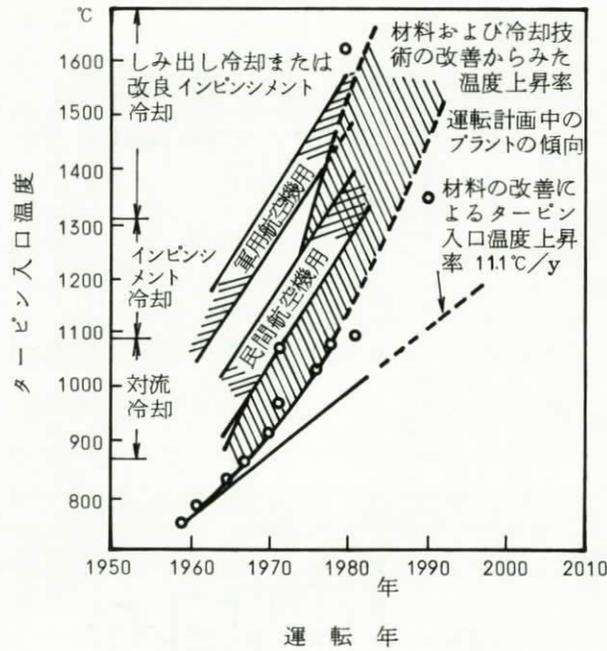


図 4-27 ベースロード運転用ガスタービンの入口温度の変遷

ーム・ガス・タービン複合サイクルによる効率向上の推定とその技術的問題点について述べよう。

#### 4.5.2 スチーム・ガスタービン複合サイクルによる効率向上

ガスタービンにおける代表的なエクセルギーの流れ図を図 4-28 に示すが、燃焼室での燃焼における損失出排ガス損失がエクセルギーの損失の主要な原因となっていることが分る。前者は、ガスタービンの場合、燃焼ガス温度を制限するために空気比を大きくしなければならぬことがその主な原因である。後者は、ガスタービンの排ガス温度が高いことによるもので、この点は蒸気タービンと複合させることにより改善することができる。

発電用ガスタービンの入口温度は現在 1000°C 程度であるが、1100°C 以上に上昇せうれば、その排熱により現在発電用プラントで用いられている程度の高圧蒸気の発生が可能になる。また温度の上昇に伴い、最適の圧力比も上昇し、圧力比を上げることによ

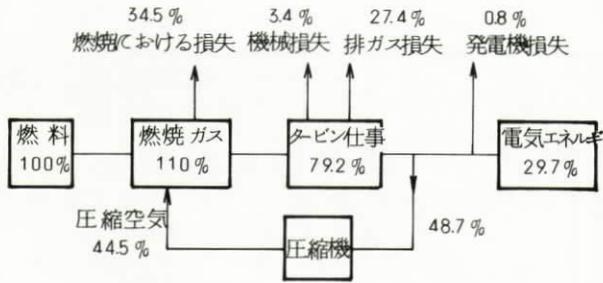
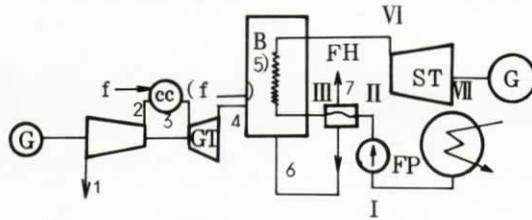
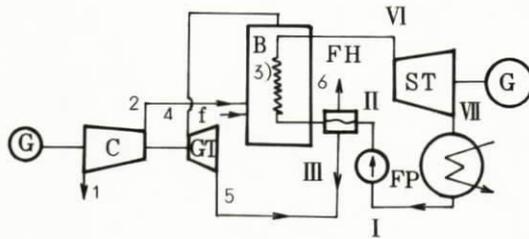


図 4-28 ガスタービンにおけるエネルギーの流れ



(a) 排熱利用サイクル方式の系統図



(b) 過給ボイラサイクル方式の系統図

- |           |            |
|-----------|------------|
| B: ボイラ    | ST: 蒸気タービン |
| G: 発電機    | GT: ガスタービン |
| C: 圧縮機    | CC: 燃焼     |
| f: 燃料     | FH: 給水加熱器  |
| FP: 給水ポンプ |            |

図 4-29 蒸気-ガスタービン複合サイクル

りタービンの大容量化も計りうる。スチーム・ガスタービン複合サイクルには、図4-29に示すように大別して排熱回収サイクル方式と過給ボイラサイクル方式の2つの方式がある。排熱利用サイクルは、ガスタービン排ガスの熱を廃ガスボイラーで回収する排熱回収サイクルと、多量の過剰空気を含むガスタービン排ガスをボイラーの燃焼用空気として利用する排気再燃サイクルにさらに分けられる。過給ボイラサイクルは効率面などで利点を持っているが、システムが複雑で技術的困難が大きいのであまり広く用いられていない。

そのため以下では排熱回収サイクル方式の複合サイクルについて検討する。

以下、山崎の検討<sup>1)</sup>を軸にしてガスタービン・スチームタービン複合サイクルの効率を論ずる。スチームサイクルとしては、性能的にも経済的にも優れている蒸気条件、169 atg, 538 / 538℃, 蒸気タービンサイクル効率38.8%を採用する。複合サイクルに用いるスチームタービンサイクルでは、構成上給水加熱系が利用できないので、その効率は通常のプラントの場合のタービンサイクル効率45%程度に比べると大巾に低下する。上記スチームサイクルに組合わされるガスタービンの入口温度としては、1,100, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500℃の5種類の温度を選び、ガスタービン出口温度は650℃程度とし、それぞれこの条件を満足するようにガスタービン圧力比を定める。このためガスタービンの圧力比は、ガスタービン単体としての最適値より多少低くなるがやむをえない。このようにして得られた複合サイクルプラントの効率の概略値を表4-30に示した。

空気流量を350~450 kg/s程度とすると、複合サイクルで用いられるガスタービンの単機出力を温度条件に応じて65~100 MW程度とすることは可能とされている。そこで、ガスタービンを2~3機並列に用いれば、総出力400~500 MW程度の複合プラントを構成できる。ガスタービン入り温度1100℃でも約45%のプラント効率の実現は可能であると見積られる。図4-30に排熱利用ガス・スチーム複合サイクルユニットの熱効率の変遷を示した。

ガス・スチームタービン複合サイクルの効率をさらに向上させるためには、ガスタービン入口温度を上昇させる必要がある。ガスタービン入口温度をより上昇させるには、翼冷却技術の開発がなお必要であるが、冷却翼の場合には、熱応力の影響のためその寿命がクリープのみを考慮した場合より大巾に低下する可能性もあるので、翼の構造、強度の面で

表 4-30 高温ガスタービン-蒸気タービン複合サイクルプラント（排熱回収サイクル方式）の効率の計算例

ガ ス タ ー ビ ン 系	ガスタービン入口温度 °C	1 1 0 0	1 2 0 0	1 3 0 0	1 4 0 0	1 5 0 0
	圧 力 比	6	9	12	16	22
	単純サイクル効率 <sup>1)</sup> %	24.6	28.8	31.8	34.4	36.9
	比 出 力 kW/kg/s	204	253	303	354	398
	翼冷却用空気量/全空気量 <sup>2)</sup> %	約 5.3	約 8.0	約 7.5	約 6.0	約 10.5
	翼冷却用空気による効率低下 <sup>2)</sup> %	1.0	3.0	2.5	1.5	3.0
	翼冷却用空気による比出力低下割合 <sup>2)</sup> %	6.5	11.0	9.0	9.0	13.0
	冷却翼ガスタービンの効率 $\eta_{Gt}$ %	23.6	25.8	29.3	32.9	33.9
	冷却翼ガスタービンの比出力 kW/kg/s	191	225	276	322	346
蒸 気 タ ー ビ ン 系	蒸 気 条 件	169 atg 538 / 538 °C				
	蒸気タービンサイクル効率 $\eta_s$ %	38.8				
	ボイラ効率 $\eta_B$ %	78				
複 合 サ イ ク ル 系	複合サイクル正味効率 $\eta_{COGAS}$ <sup>3)</sup> %	45.3	46.7	49.1	51.6	52.3
	ガスタービン正味出力/ 蒸気タービン正味出力	103	116	138	163	171

注 1) タービン効率：90%，圧縮機効率：89%，燃焼室圧力損失率3%，廃ガスボイラ圧力損失率2%。

2) Robsonらの計算結果を外挿，材料および冷却技術の進歩が考慮されている。

3) 蒸気サイクル補機動力：1.7%，ガスタービン補機動力：0.3%，発電機効率  $\eta_{Gn}$ ：98%

$$\eta_{COGAS} = \eta_{Gt} \cdot \eta_{Gn} \cdot (1 - 0.003) + (1 - \eta_{Gt}) \cdot \eta_0 \cdot \eta_s \cdot \eta_{Gn} \cdot (1 - 0.017)$$

もなお検討が必要である。材料面では，一方向性凝固合金，分散強化合金，セラミック材料（SiC，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>など）などの開発も進められており，静翼だけでも冷却が不用になれば，冷却損失をかなり軽減でき，効率の一層の向上が期待できる。

#### 4.5.3 熱併給発電によるエネルギーの有効利用

動力プラントでのエネルギーの有効利用を計るには，上述の発電効率向上のほか，熱併給発電による熱の多目的利用を介する道がある。エネルギー需要のうち加熱源としての

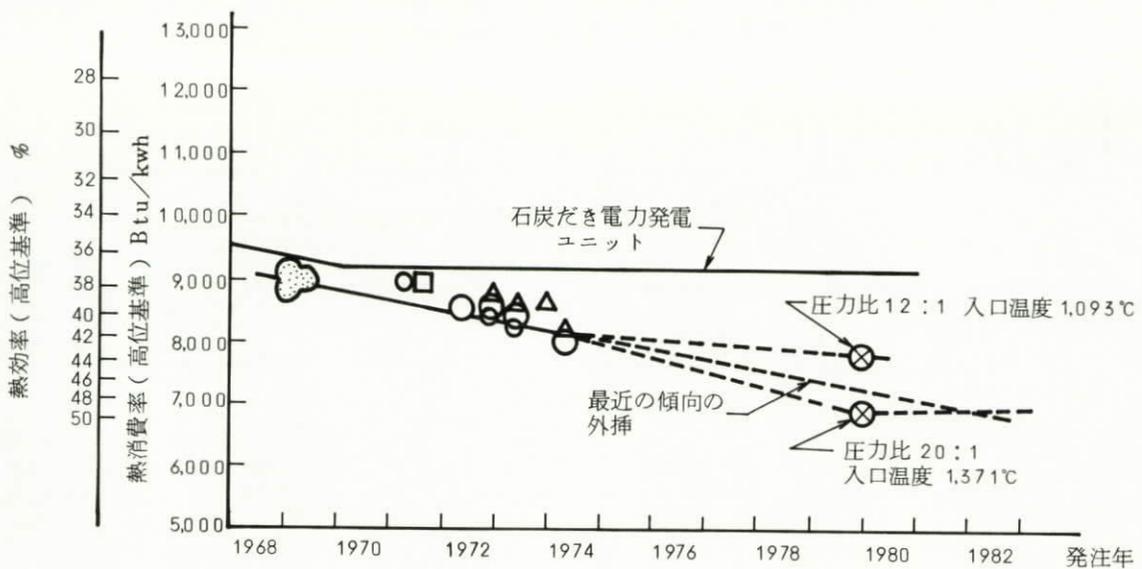


図 4-30 排熱利用，ガス-蒸気複合サイクルユニットの発注年と熱効率

熱エネルギー需要はかなりの割合を占めており，米国の例では，暖房用としての熱需要も，プロセス蒸気用としての熱需要もいずれも全電力年平均需要とほぼ同程度である。我が国ではまだ米国ほどの熱需要はないが，生活水準の向上に伴い，次第に米国型の生活パターンに近づくと予想されるので，熱需要もそれに応じてますます増大していくものと考えられる。熱源として要求される温度は一般に 300℃ 以下で，しかも比較的低い温度の需要が多いので，1600~1800℃ 程度の高温の燃焼ガスを単に熱需要にだけ消費するのはエネルギー経済上はなほだ無駄である。高温の燃焼ガスは仕事への高い変換能力を持っているので，燃焼ガス温度と熱源として必要な温度との間で作動する動力プラントにより高温の熱エネルギーをまず仕事に変換してから，その排熱を加熱源として用いるのが望ましい。ここに熱併給発電のエネルギー経済上の重要な意義がある。

熱併給発電のプロセスでは，発電に対してはエクセルギーが，熱として利用する場合はエネルギーが問題となる。図 4-31 に熱併給発電プラントのエクセルギーおよびエネルギーの流れの一例を示す。<sup>5)</sup> これに対し化石燃料を燃焼して 100℃ の温水を作る暖房

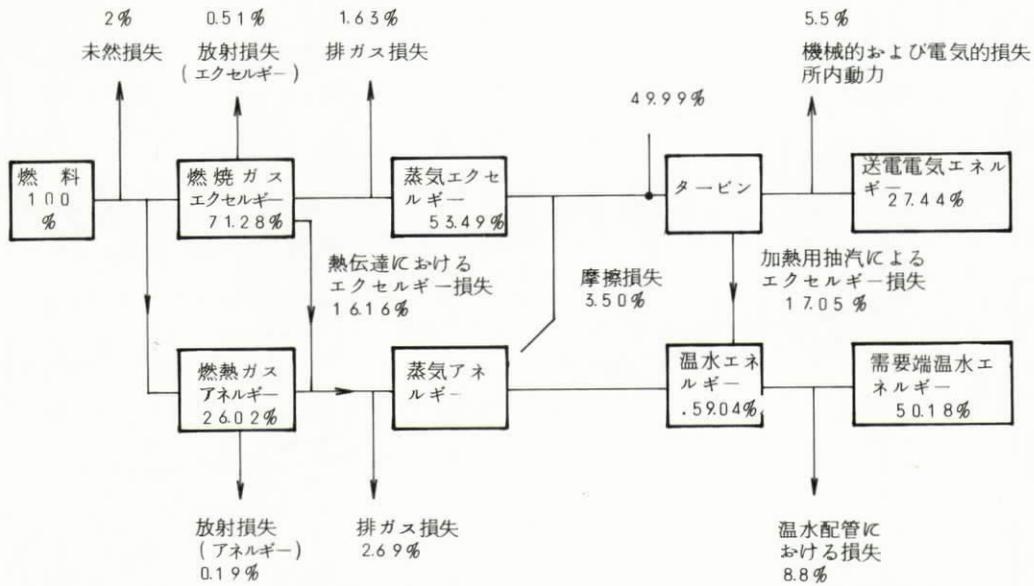


図 4-3-1 熱併給プラントにおけるエクセルギーおよびエネルギーの流れ

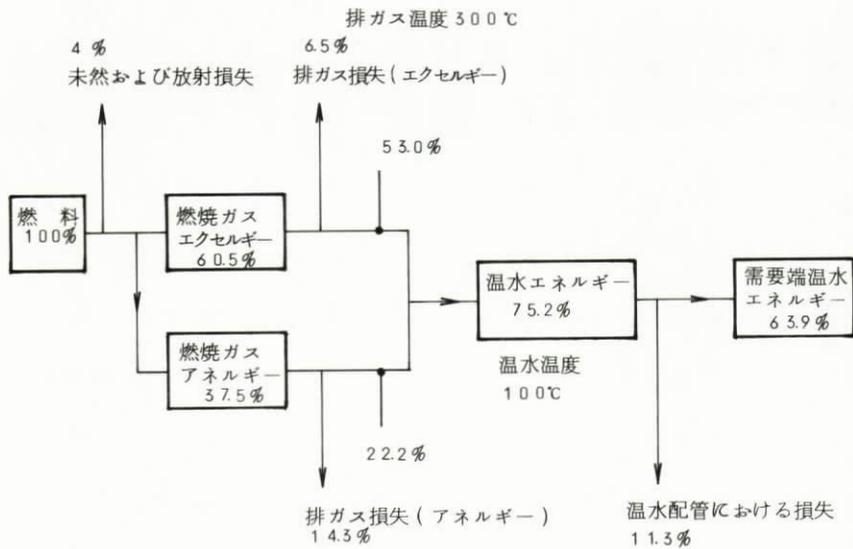


図 4-3-2 暖房用プラントにおけるエクセルギーおよびエネルギーの流れ

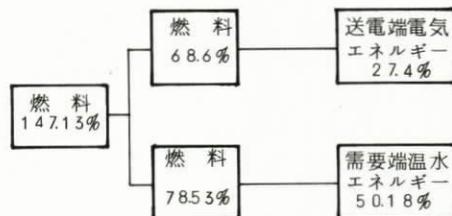


図 4-3-3 図 4-3-1 に示す熱併給発電における電気および熱エネルギーを単一目的プラントで作り出すに必要な燃料の割合(熱併給発電における燃料を100%とする)

プラントにおけるエクセルギーおよびエネルギーの流れ図の例を図4-32に示す。図4-31に示す熱併給プラントと同じだけの電力と暖房用エネルギーを、それぞれ単一目的プラントで作出す場合の図4-33に示すプラントと比較すると、エネルギーの利用効率の上から熱併給発電の有利なことが明らかである。別の見方をすれば、復水タービンを用いた時と同じ発電量を熱併給発電によって得ようとするとき、余分に燃料を消費する必要があるが、その見返りとして、復水器に無駄に捨てられていた排出熱量（温排水として環境へ悪い影響を与えることはこの際考えずにおくとしても）を有効な熱需要に振向けることができると考えることができる。この時、余分に投入した燃料に対する利用可能な熱量の割合を考えると、次式で表わされる。

$$\frac{\text{利用可能熱量}}{\text{余分の燃料消費熱量}} = \frac{1 - \eta_2}{1 - \frac{\eta_2}{\eta_1}} \cdot \eta_w$$

ただし、 $\eta_1$  : 復水タービンプラントの発電効率

$\eta_2$  : 熱併給発電プラントの発電効率

$\eta_w$  : 発電に利用されない熱の加熱用としての利用効率

すなわち、熱併給プラントでは、復水プラントと同一発電効率で発電したとしてその発電量に見合う燃料以外に余分に投入した燃料の発生熱量の  $\{ (1 - \eta_2) \cdot \eta_w / (1 - \eta_2 / \eta_1) \}$  倍だけの熱を加熱用として利用できると考えうる。この値は図4-34に示してある。

このように熱併給発電プラントでは、熱の有効利用を計ることができるが、熱と仕事（電力）は等価値ではないので、熱併給発電プラントの効率については取り扱いに注意が必要である。熱と仕事の間での重みの付け方により、次のような種々の効率の算出方法が存在する。

a) 供給エネルギーと利用エネルギーの比として求められるエネルギーに基づく効率  $\eta^*$  は、4)

$$\eta^* = \frac{860 \cdot P + H}{Q} = \nu_p \left( 1 + \frac{1}{\sigma} \right)$$

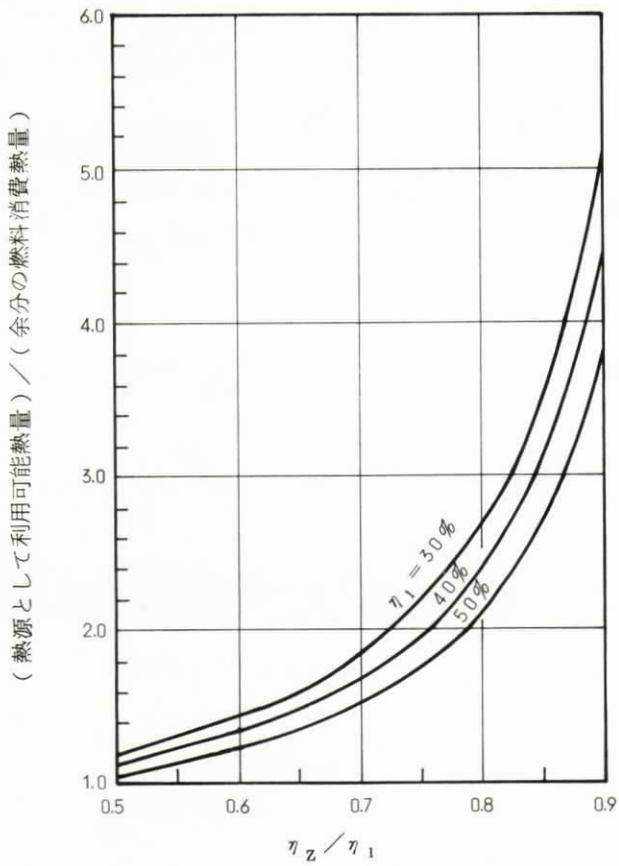


図 4-34 熱併給発電プラントにおいて加熱用として利用可能な熱量と、そのために余分に投入した燃料の熱量との比 (ただし  $\eta_w = 0.7$  とする)

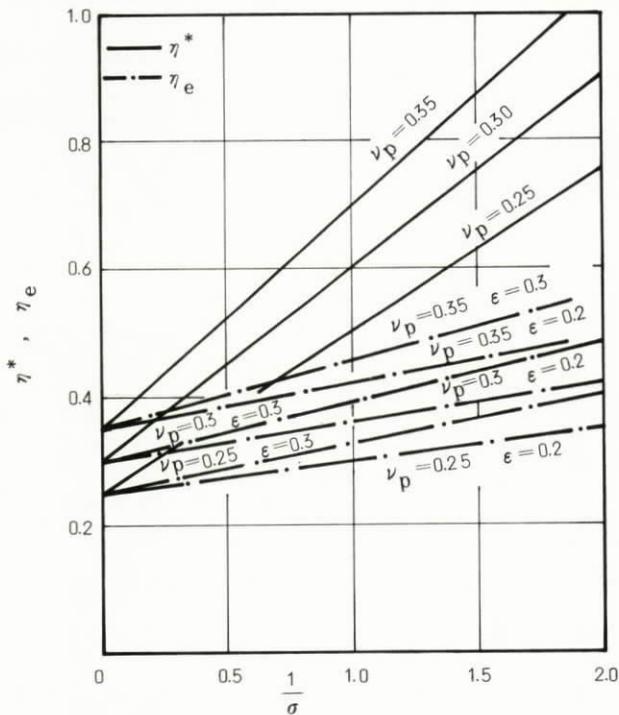


図 4-35 熱併給発電の効率  $\eta^*$ ,  $\eta_e$  (ただし  $E_z = 0, E_Q = Q$ )

ただし,  $P$ : 正味発電出力 kWh

$H$ : 加熱用負荷 kcal

$Q$ : 供給一次エネルギー kcal

$$\nu_p := \frac{860 \cdot P}{Q}$$

$$\sigma := \frac{860 \cdot P}{H}$$

で表わされる。これは図4-35に示すように条件によっては70%, 80%という高効率を得られるが, この効率のとり方では電力と熱を等価値に取り扱っている。

b) 一方, エクセルギーに基づく効率 $\eta_e$ は, <sup>6)</sup>電力と熱をそれぞれ仕事に変換可能な能力で比較するもので,

$$\eta_e = \frac{860 \cdot E_p + E_H}{E_Q + E_Z}$$

ただし,  $E_Q$ : 供給エクセルギー kcal

$E_Z$ : 付加的に加えらるる加熱用として利用可能なエクセルギー (非可逆性に基づく熱エクセルギー, ポンプ動力など) kcal

$E_H$ : 加熱用負荷 $H$ のエクセルギー

$$= \int \frac{T - T_0}{T} dH = \frac{T_{mH} - T_0}{T_{mH}} H = \varepsilon H$$

$E_p$ : 正味電気出力 =  $P$ , kWh

$T$ : 熱媒温度 K

$T_{mH}$ : 熱媒平均温度 K

$T_0$ : 周囲温度 K

で表わされる。いま近似的に $E_Z = 0$ ,  $E_Q = Q$ とおくと $\eta_e$ は,

$$\eta_e = \frac{860 \cdot P + \varepsilon H}{Q} = \nu_p \left( 1 + \frac{\varepsilon}{\sigma} \right)$$

となり、図4-35に示すように $\eta^*$ と $\eta_e$ ではかなりの差を生じる。

c) 電力と熱の需要端における市場価格を考慮した熱併給サイクルの総合効率 $\eta_g$ は<sup>7)</sup>

$$\eta_g = \frac{\text{単位燃料当り発生動力} + \left( \text{単位燃料当り発生加熱用熱} \right) \times \left( \frac{\text{単位熱価格, } b \text{ 円/kcal}}{\text{単位動力価格, } a \text{ 円/kcal}} \right)}{\text{(燃料低位発熱量)}}$$

と表わしうる。 $\eta_g$ は熱と動力の価格比にもよるが、一般的に言ってエクセルギー効率に近い値を与える。

このように、効率のとり方には色々あるが、目的に応じて最も適当なものを使えばよい。本来、効率とはそのように便宜的な性格を持つことに注意する必要があるであろう。

#### 4.5.4 ま と め

スチーム発電プラントの発電効率を効果的に向上させるためには、スチーム発電過程のエクセルギーの流れにおいて大きな損失を生じている過程の損失をなるべく小さくすることが必要であり、そのような過程として燃焼ガスから水蒸気への伝熱過程があげられる。前者はあまり改善の余地が無いので、後者即ちボイラーの伝熱過程におけるエクセルギー損失を小さくするべきであり、そのためには、蒸気温度の高温化を可能にするような高温強度と耐腐食性に優れかつ経済的な耐熱材料の開発が不可欠である。材料の開発は今後の重点課題であるが、現在の技術レベルでも比較的容易に発電効率の向上が可能と考えられる方法として、ガスタービン・スチームタービンの複合サイクル方式をとりあげその効率について検討した。ガスタービンとの複合化によって、スチームタービンだけでは40%程度を超えられなかった発電効率が、45%程度までには比較的容易に向上させることが明らかになった。これ以上に効率を向上させるためには、ガスタービン用耐熱性・耐食性材料の開発や翼冷却技術の改善等が必要である。さらに、エネルギーの有効利用の上から、暖房用、プロセス用などの熱需要にはなるべく併給発電方式によって応えていくようにすべきことを論じ、関連して熱併給発電の効率の考え方等を述べた。

最後に、本節をまとめるにあたっては、電力中研の山崎泰雄氏の御教示に負うところが大きかったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 山崎泰雄 「動力プラントにおけるエネルギーの有効利用」日本機械学会誌  
掲載予定。
- 2) 向坊 隆外 「熱機関の高効率化と高温材料」政策科学研究所報告書  
AR-75-3, 1976年3月。
- 3) Z. Rant BWK 12(6), 297 (1960)
- 4) 山崎泰雄 “省エネルギー対策技術資料要覧”(昭50) 478, フジテク  
ノシステム
- 5) Z. Rant BWK 16(9) 453 (1964)
- 6) R. Nitsch BWK 16(1), 5 (1964)
- 7) 谷下 火力発電, 20, (7), 575 (1969)

## 第5章 総括

本研究において、我々は化学プロセスに対しては従来あまり組織的な検討の加えられることのなかったエネルギー効率概念に関する検討を行い、いくつかの具体的システムに適用する場合の問題点、エネルギー有効利用のための方策について検討を行った。これらの結果を現段階で総括するならば以下のようなようになるであろう。

(1) 従来、化学プロセスに関連してエネルギー効率の概念を持ちこむとき、かなり恣意的に定義されてきた傾向があり、極端な場合にはそのたび毎に異なる効率値が用いられてしばしば混乱を招いたと云ってさしつかえない。このような混乱の原因としては二つの要因が挙げられよう。第一に、化学プロセスにおけるエネルギーの相互交換は物質の質的な変化を含んでおり、吸収、放出されるエネルギーと反応の駆動力となる自由エネルギーが性格の異ったエネルギーであることであり、第二の要因としては、化学プロセスにおいてはエネルギーが一部分は熱の形で、一部分は原料の形で供給され、しかも、原料の一部分は熱エネルギーとして使用されることもあるというシステムとしての複雑さであろう。

この二つの要因のために、エネルギー効率を具体的なプロセスについて適用するにあたっては、異なった仕方で定義することが可能であり、それぞれが合理的な根拠をもつこととなる。

これは、効率概念が本来工学的概念であり、エネルギー利用の有効性の評価の視点がプロセスそのものよりはむしろ、環境条件、人的、社会的条件によって変わり得ることを考えるとき、問題となるのが、「最も正しい」効率ではなく、評価に対して「最適の」効率でしかあり得ないことから明らかであろう。従って問題は対象ごとに最適の効率を定義し、かつ、その内容を正確に伝達できるよう効率概念を確立しておくことであろう。

(2) このような目的で我々は各種効率の性格を解析した結果次のような結論に達した。エネルギー効率は、枝葉における差異を除けば、以下の四つの型に分類することができる。

### i) 第一エンタルピー効率

$$\eta_E = \frac{I}{E} = \frac{\text{(生成物のエンタルピー)}}{\text{(原料のエンタルピー)} + \text{(入力エネルギー)}}$$

ii) 第二エンタルピー効率

$$\eta_E^{\text{II}} = \frac{\text{(反応によるエンタルピー変化)}}{\text{(入力エネルギー)}}$$

iii) 第一エクセルギー効率

$$\eta_e^{\text{I}} = \frac{\text{(生成物のエクセルギー)} + \text{(出口におけるエクセルギー)}}{\text{(原料のエクセルギー)} + \text{(入力エクセルギー)}}$$

iv) 第二エクセルギー効率

$$\eta_e^{\text{II}} = \frac{\text{(出口におけるエクセルギー増分)}}{\text{(供給エクセルギーの減少分)}}$$

(3) 化学プロセスの中心的要素である化学反応をエネルギー変換操作として着目したとき、反応の駆動力と放出、吸収されるエネルギーの形式によって、変換特性の異なる四つの型に分類することができる。これらは、反応のエンタルピー変化、エントロピー変化の正負によって特徴づけることが出来、エネルギー変換操作の目的によって最適の反応型を指定することができる。

(4) エネルギー効率の大凡の目安として原単位データを用いて第1エンタルピー効率を評価すれば、化学プロセスのエネルギー効率としては65~80%の間に集中している。特に70%程度のプロセスが多く、代表値として70%の値を採用し、新しいプロセスの開発時における実操業時の効率を評価することができる。

本報告において提案してきた効率概念は未だ一般的ではないし、また、実用化できるまで十分に深められているとは必ずしも言えない。また、本質的には平衡論熱力学に立脚したものであり、反応の不可逆性を効率概念に持ち込むことに成功してもない。しかし、従来かなり無反省に恣意的に用いられてきたエネルギー効率をこのように整理することによって、効率概念がより有用性を獲得する方向に一步踏み出し得たと言えるであろう。

勿論、第1エンタルピー効率の経験値として70%を採用するにあたっては更に多くの化学プロセスについての検証が必要であり、この数値は今後の技術開発によっても変更されることの期待される性格をもっている。

本報告に示された成果はこの研究に参加した全員にとっての里程碑とも云うべきもので

あり、今後、更に効率概念をより深めかつ実用化し、エネルギーの有効利用のための検討を続けてゆく努力をしたいと考えている。