

無機工業化学

参考書：無機プロセス工業 佐藤公彦ら 編著 大日本図書
無機工業化学 塩川二郎ら 化学同人

講義概要

- 1章 無機プロセス工業概要
- 2章 基礎となる化学技術
反応、分離・精製
- 3章 無機合成工業
酸、アルカリ、肥料、微粒子（ファイン）材料
- 4章 ケイ酸塩工業
ガラス、セメント
- 5章 半導体材料
シリコン（IC、太陽電池など）、ガリウムヒ素

試験：期末のみ

（参考）（例）（応用）などからは試験に出さない

第1章 無機工業概要

無機工業

- 酸・アルカリなどの無機化学品、化学肥料を合成する無機合成工業
HNO₃、HCl、H₂SO₄、NH₃、NaOH 植物の3要素 N、K、P を含む製品
Al₂O₃、ZrO₂ などのセラミックス粒子・微粒子
- ガラス、セメントなどを製造するケイ酸塩工業
ソーダライムガラス ポルトランドセメント
- 精錬などにより金属を得る金属工業
大きく分けて鉄か鉄以外 Al や Cu は多い
- エレクトロニクス・オプトニクス材料や構造材料などの新規工業
BaTiO₃・シリコン（半導体）などの電子材料 蛍光体などの光材料

無機材料の原料

基本的に炭素以外の材料全て（←→炭素を含むものは有機材料）
鉄鉱石、リン鉱石、ボーキサイト（Al）、カリウム塩など：全量もしくは大半を輸入
石灰石（Ca）、ケイ石（Si）、ヨウ素：国内で自給（この3つが自給）
→ほとんどの原料は輸入（エネルギーも輸入、石炭・石油・原子力など）

無機工業と環境



各段階で CO₂ が排出される。処理時に有害な物質が含まれないことが必要。
原料：枯渇問題、採算 エネルギー：輸入、CO₂ 排出、大気汚染
廃棄：Hg、Pb などの有害元素、洗浄水の排出制限

～原油価格（WTI など）は投資目的も含めて大きく推移、単位はバレル（159L）あたりの価格、原油価格で日本の工業は左右される（輸入国であるため）～

～REACH 「Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals」：「化学物質の登録、評価、認可、及び、制限」EU 連合にて制定～

～アスベスト話題～

アスベスト（石綿）：無機繊維状鉱物、化学的・熱的に非常に安定

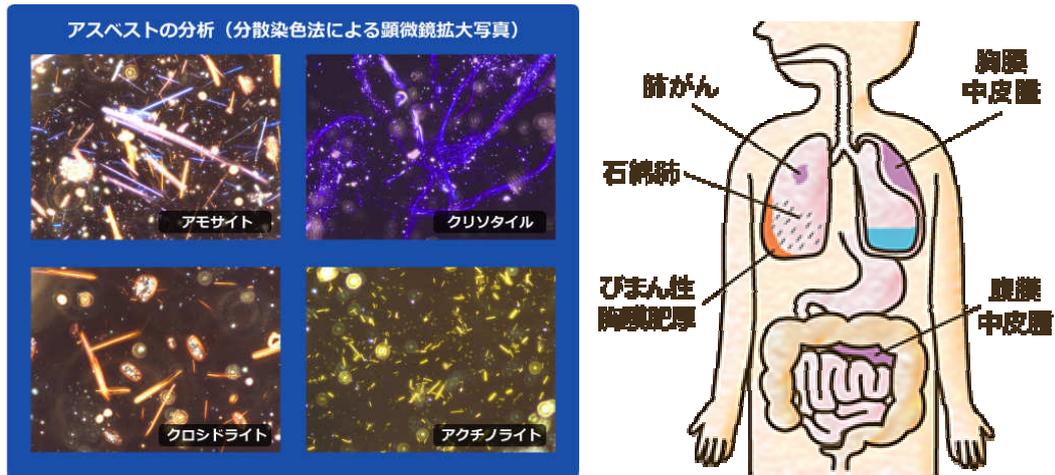
鉱物学的：クリソタイル（白石綿、 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ）、クロシドライト（青石綿、 $NaFe^{2+}_3Fe^{3+}_2Si_8O_{22}(OH)_2$ ）、アモサイト（茶石綿、 $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ）など

産地：ロシア、南アフリカ、中国、ブラジル（人工的にも製造できる）

用途（以前）：保温剤、耐熱コーティング材（吹きつけ）、車ブレーキなど

日本では2012年3月以降製造・使用停止

吸引性石綿粉塵（アスベスト使用禁止原因について）



クロシドライトが毒性強い、石綿の（縦横の）長さによって病気発生内容が異なる。

第2章 基礎となる化学技術

(大まかに「合成 (反応、2.1)」および「分離・精製 (2.2)」が挙げられる)

2.1 化学反応と合成

合成プロセスにおける化学反応は、素反応の組み合わせが多い。

基本反応の例

反応の種類：酸化還元反応、分解反応など

反応の型：置換反応、熱分解など

反応相：寄贈反応、液相反応、固相反応

→原料・反応場の観点から反応をみるのに有用

2.1.1 気相反応

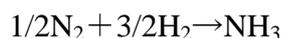
気体間の反応や気体の分解などがある。反応は熱力学・反応速度論に基づく理論的な取り扱いを適用できるケースが多い。

(説明：液相反応では溶媒効果、固相反応では原料拡散などの影響あり)
触媒を用いた反応では、触媒表面への吸着が反応の律速となる。

(CVDなども)

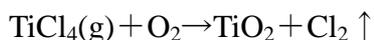
(例)

アンモニアの合成



(高温・高圧) 反応を大きくしている

TiO₂ (固体) の合成



(白色顔料) 気体から反応させて固体を作ると、形状や粒径を制御しやすい

2.1.2 液相反応

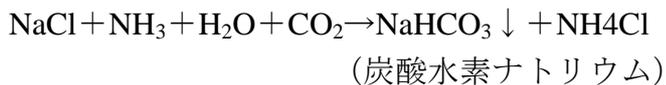
溶液中の溶質間での反応と、溶融物での反応が挙げられる。

溶媒には水が最も多く用いられるが、他に液体 NH₃ (T_m-77.7°C、T_b-33.8°C)、硫酸 (T_m10.4°C、T_b274.0°C)、フッ酸 (T_m-85°C、T_b19.5°C) など用いられる。

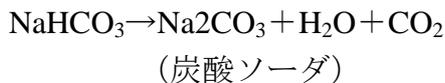
(溶液による反応の場合、原料が溶媒に溶けなければ×)

(例)

アンモニアソーダ法

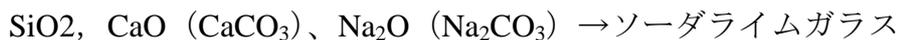


加熱



ガラスの生成

熔融、凝固



2.1.3 固相反応

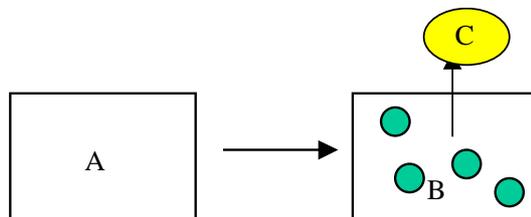
固体間の反応や固体の分解、気体による酸化・還元がある

(1) 熱分解反応

加熱



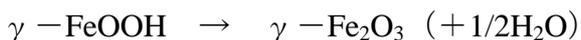
(説明 固相 A 中で分解が起こり、B が出来る。
B の成長により B の粉体を得る。B 同士が接触
すると反応速度が低下)



(例)

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の作製

加熱・分解



針状スピネル 針状スピネル 磁性材料

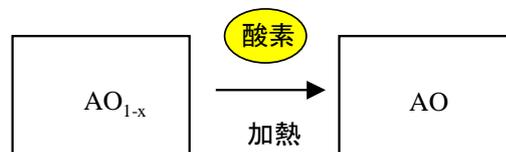
↑ 作りやすい … 形状 (針状) を維持したまま

(2) 固体-気体反応

主に固体の酸化還元が挙げられる。

原料の形状、緻密性によって反応性が変化。

(粒径など) (固体内部への気体の拡散)



(3) 固体-固体反応

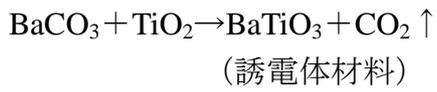
大別して次の 2 つの反応形式が挙げられる。

付加反応: $\text{A (固)} + \text{B (固)} \rightarrow \text{AB (固)}$ …最も一般的

置換反応: $\text{A (固)} + \text{BC (固)} \rightarrow \text{AB (固)} + \text{C (固 or 気)}$

これらの反応は大量合成が可能、原料はほぼ何でも OK

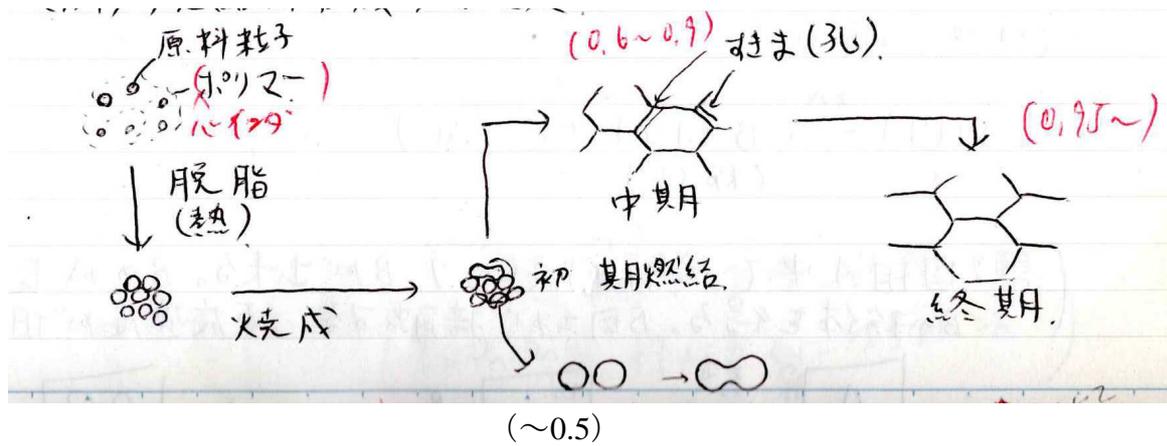
(例) チタン酸バリウムの合成



(4) 焼結

熱処理によって粒子同士を成長させ、緻密化させる。
 高強度、高密度化。一般的な焼き物など。

(例) 焼結体合成プロセス



焼結温度の目安は、 $2/3 \times$ 融点 (K)

2.2 分離、精製

合成された生成物は、目的物の単離、不純物を取り除く（ゴミ取りも含む）、濃度を上げる、などのために、分離・精製操作が行われる。これらの操作は化学的・物理的プロセスに大別される。

2.2.1 化学的分離プロセス

○吸着

化学反応または物理的相互作用によって、目的物を吸着剤に吸着させて分離する。樹脂を用いたイオン交換分離、カラムを用いたクロマト分離などがある。

（カラム：管の中にシリカなどの粉末を充填したもの）

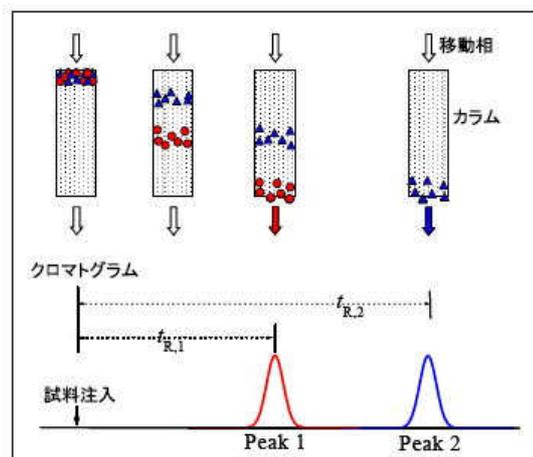


図1. クロマト分離過程の模式図

○吸収

混合気体中の目的成分を、液体に接触させて溶解させ、除去・回収する。

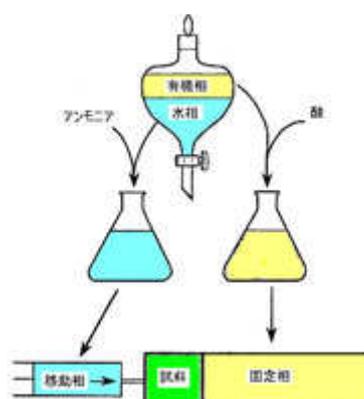
（どちらかの気体が何らかの溶媒に溶解する）

（例：アルカリを用いて SO_2 、 CO_2 等を吸収させる、など）

○抽出

液体・固体中の目的成分を、溶媒を用いて溶解し、不要成分と分離する。

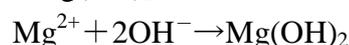
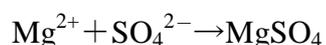
（親油性、親水性などの性質の違いで分離することが多い）



○晶析

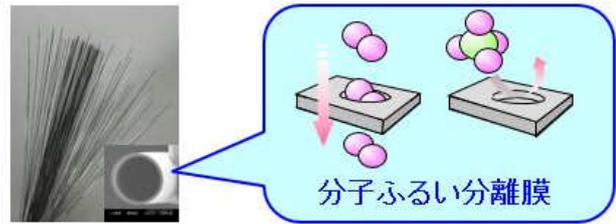
気体・液体中の目的成分を結晶化して取り出す方法。

（例： MgSO_4 （医薬品・食品添加物・入浴剤）や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ （脱硫剤・中和剤））



○膜分離

気-気、液-固、液体中の溶解物などを、
圧力・温度・蒸気圧・電位などの駆動力
によって分離する。淡水化（逆浸透法）、
濃縮（浸透法）など



○蒸留

液体混合物において、沸点の差を利用して分離する。
(無機工業プロセスで用いることは少ない)

2.2.2 物理的分離プロセス

固-液系において、粒子の大きさ、密度の違いを利用した
分離する。

(単純なプロセスでは固-液系ではないがふるい分けが挙げられる)

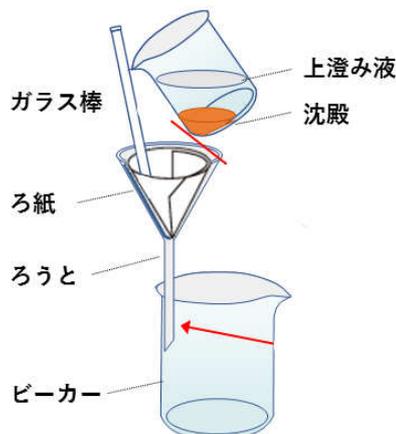


○ろ過・圧搾

液体中に分散した固体粒子を、
多孔質のろ材を用いて分離す
る(ろ過)。ろ過では完全に分
離できない場合、機械的圧力
によって行う分離操作を圧搾
と呼ぶ。

→圧搾は食品の原料(粉)分
離などでよく用いられる。

(ろ過と圧搾は異なる)

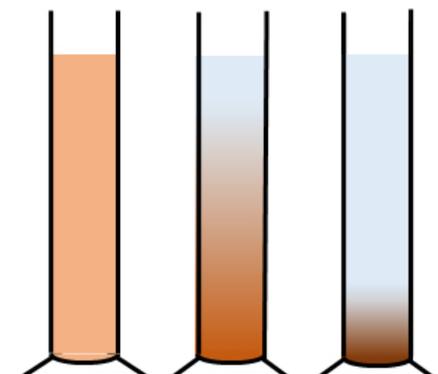


○沈降分離

固体粒子が流体中を重力の作用により落下する際に、
粒径によって沈降速度が異なる現象を利用して分離
する。(遠心力を用いる場合は遠心分離となる)

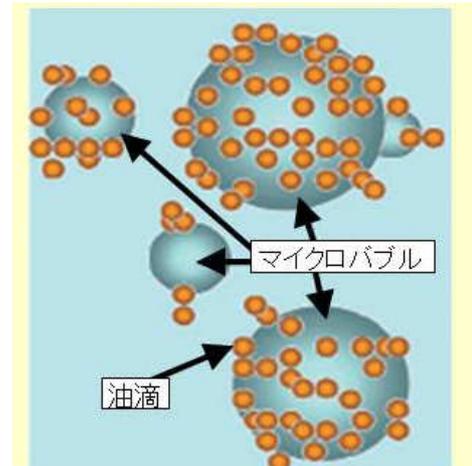
同じ材料なら、粒径が大きい粒子ほど早く沈降する。

→原理については参考を参照



○浮上分離

液相中の固体粒子に気泡を付着させ、粒子の見かけ密度を小さくして、固体粒子を浮上させて分離する。



(参考) 沈降分離とストークスの式

分散物の沈降速度は、粒径の2乗、密度に比例する。粒子を沈降させる時間によって、(大まかではあるが) 粒径の異なる粒子をふるい分けできる。

$$\text{ストークスの式} : v_s = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18\eta}$$

v_s : 終端速度、 η : 粘度、 D : 粒径、 ρ : 密度、 g : 重力定数 p : 粒子 particle f : 流体 fluid

第3章 無機合成工業

3.1 酸・アルカリ工業

製品と用途

塩素とその誘導体：漂白剤、殺菌剤、他

ナトリウム (NaOH など) とその誘導体：ガラス、化学繊維、他

硫酸：肥料、繊維

アンモニア：肥料、硝酸の合成

硝酸：肥料、火薬

3.1.1 ソーダと塩素

ナトリウム：英語名は **Sodium** (ソディウム) (ちなみに カリウム：**Potassium**)
(ドイツ語) →Soda…ソーダ

種々のナトリウム化合物の一般名称

炭酸ナトリウム：炭酸ソーダ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

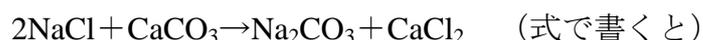
無水炭酸ナトリウム：ソーダ灰 Na_2CO_3

水酸化ナトリウム：カセイ (苛性) ソーダ NaOH

炭酸水素ナトリウム：重炭酸ソーダ、重曹 NaHCO_3

○アンモニアソーダ法 (ソルベー法、1861年) によるソーダ灰 (Na_2CO_3) の製造
ベルギー化学者、エルネスト・ソルベー

方法：塩化ナトリウムと石灰石を原料とし、ソーダ灰を製造する



原料の NaCl (岩塩) はほとんど輸入 (メキシコ、オーストラリア)

製造過程

①石灰石とコークスの燃焼により CO_2 を発生

燃焼



②塩化ナトリウムとアンモニアの飽和溶液に CO_2 を吹き込む



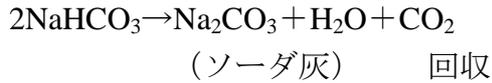
溶解度小

NaHCO_3 はある程度水に溶けるため、転化率は約 70%

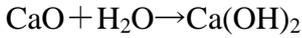


③NaHCO₃ を脱水

加熱



副生成物は次のように回収する



Na₂CO₃ (ソーダ灰) は天然にも存在、アメリカ、ブラジル、メキシコ、中国で産出

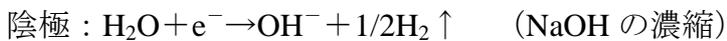
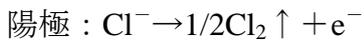
用途：ガラス (ソーダライムガラス)、洗剤 (の原料)、各種処理剤

○電解法による NaOH (苛性ソーダ) と塩素の製造

プリミティブな方法は 1890 年に工業化 (米、H.Y.Castner)

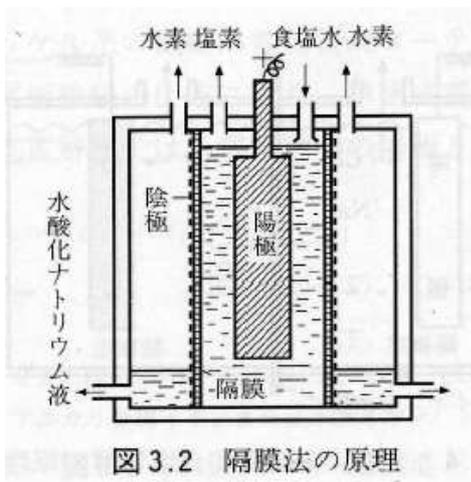
方法：塩化ナトリウム (岩塩、全て輸入) の電解により、塩素と NaOH を製造する

基本反応



隔膜法、水銀法、イオン交換膜法がある

隔膜法



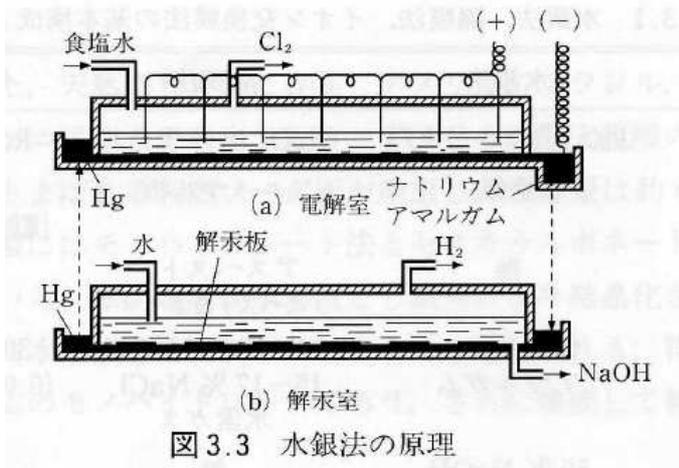
10~12%NaOH を回収
(→~50%に濃縮、NaCl が 1%程度残留)

(説：NaOHaq は、陽極側の NaClaq によって、常に押し出される)

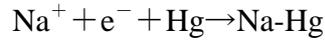
隔膜：アスベスト

(アメリカで使用)

水銀法



(a)電解質



(ナトリウムアマルガム)



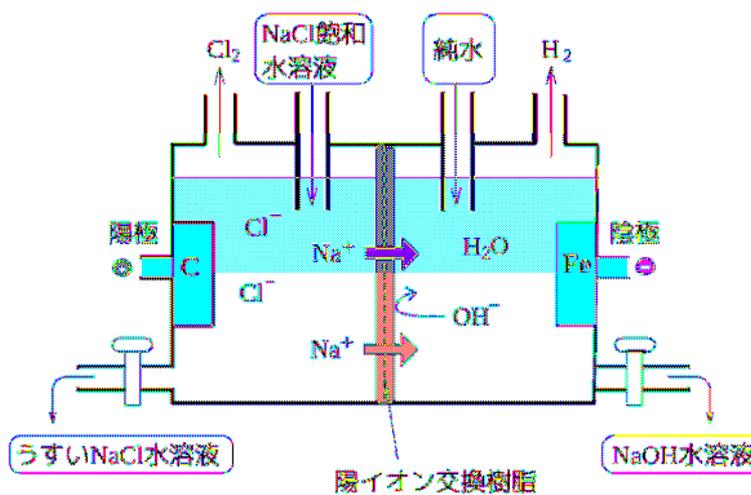
(b)開汞室



～50%の NaOHaq、NaCl はほとんど含まれない (Hg はほとんど漏れない)

(ヨーロッパ)

イオン交換膜法



～35%の NaOHaq、NaCl は 0.1%

イオン交換膜：Na⁺の選択透過性、化学安定性、導電性、高強度

NaOH の用途と誘導品

薬品、紙（抽出剤として）、石けん、洗剤、pH 調整剤、食品（グルタミン酸ソーダなど）

トクヤマ、東ソー、他

塩素の用途と誘導品

（説：どちらかという副生成物）

ドライクリーニング剤としての四塩化炭素（CCl₄、エンタン）、漂白剤として次亜塩素酸ナトリウム、(NaClO)、樹脂として塩化ビニルなど

(注) 塩化ビニル (塩ビ) とダイオキシン
パイプ、絶縁被覆… (危険?)

燃焼

塩ビ →ダイオキシン ではない!
($-\text{CH}_2\text{CHCl}-$)

塩ビと共にベンゼン環のあるものを燃やす、 $200\sim 600^\circ\text{C}$ の燃焼温度である、などの条件が重なることで、ダイオキシンが発生する。

3.1.2 硫酸

硫酸製造の概要：硫黄を含む原料→二酸化硫黄→三酸化硫黄 (硫酸)

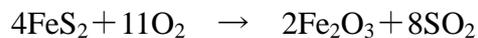
原料：硫黄、硫化鉄鋼 (から出る硫黄)、銅・亜鉛などの非鉄金属硫化物 (から出る硫黄)

$700\sim 1300^\circ\text{C}$



$\sim 150^\circ\text{C}$ 、熔融

$600\sim 800^\circ\text{C}$



(硫化鉄鋼)

硫酸の製造

一般に、 V_2O_5 などの触媒を用いる接触式で製造される。

450°C 、常圧



(説：発熱反応なので、低温の方が反応が進むが、反応速度との兼ね合いで 450°C)

硫酸の用途

硫酸 (硫酸アンモニウム、肥料)、各種硫酸塩、リン酸の製造、繊維製造 (スルホン基導入、漂白など)

3.1.3 アンモニアと硝酸

○アンモニアの製造

原料：N₂ ガス、H₂ ガス

H₂ ガスの製造：重油や天然ガスなどを水蒸気と反応させて水素を得る、水蒸気改質法

重油を用いた反応の一例



こちらも回収

アンモニアの製造工程

H₂,N₂ ガスを高温、高圧下で反応、合成するハーバー・ボッシュ法

(フリッツハーバーとカール・ボッシュが 1904 年に開発、1912 年に実用化、1918 年にノーベル賞)

400~450°C、~300 気圧



触媒：Fe₃O₄

(説：発熱反応なので、低温の方が反応が進むが、反応速度との兼ね合いで高温で合成、300 気圧は中圧法で効率が良い)

用途：肥料 (硫酸など)、硝酸の製造、各種繊維 (カプロラクタム、アクリル)、工業用アンモニア

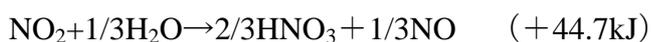
○硝酸の製造 オストワルト法

(フリードリヒ・ヴィルヘルム・オストワルト、独化学者、1909 年にノーベル賞、最初に「モル」を使い始めた (らしい))

NH₃ を酸化させて、HNO₃ を合成する。



Pt or Pt-Rh 触媒、1000°C



回収

加圧下で 60~68% HNO₃

(HNO₃ は蒸留によって 68% までしか濃縮できない。これ以上の濃縮は、HNO₃ での脱水などが必要。)

用途：各種硝酸塩、肥料、火薬、染料

(AgNO_3 : 感光剤、 NaNO_3 : マッチの燃焼補助剤、防腐剤、 $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2$: 核燃料精製)

(宇部興産、日本化成、…)

3.2 肥料工業

肥料産業 : 窒素系、リン系、カリウム系
植物の生育に必要な三要素

(食虫植物 (ウツボカズラ、モウセンゴケなど) …リンが不足しているやせた土地で、昆虫からリンを接種、土壤にリンを増やす。リンが多い土地では、普通に光合成する。)

○窒素系肥料

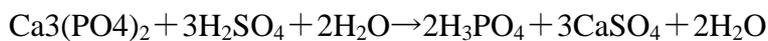
硫酸アンモニウム	}	アンモニアとの直接反応
塩化アンモニウム		
硝酸アンモニウム		
尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)		L- NH_3 と L- CO_2 との反応
石灰窒素		炭化カルシウムと N_2 の直接反応

○リン系肥料

過リン酸石灰	}	リン鉱石と	{ 硫酸 リン酸 }	を反応
重過リン酸石灰				
焼成リン肥			{ SiO_2 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ }	を混合・焼成
溶性リン肥				
リン酸アンモニウム		リン酸とアンモニウムの反応		

(参考) リン酸の製造法

硫酸によるリン鉱石の分解



リン鉱石

○カリウム系肥料

塩化カリウム カリ鉱石から塩化カリウムを分離

硫酸カリウム ラングバイナイト(鉱石名、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$)から析出

(日本 : $\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ 、 $2\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$)

(カリ鉱石…カリミョウバン : KAlSi_3O_8 、カーナライト : $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ など)

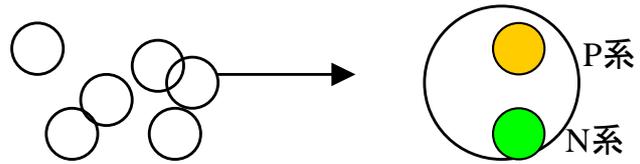
○単肥と複合肥料

単肥 : 肥料の 3 要素のうち、1 種しか含まない

複合肥料 : 2 種以上含む …混ぜただけ (バルクブレンド)

○化成肥料

複数の単肥に化学的操作を加え、1つの粒子に肥料の3要素のうち2種以上を含むようにした肥料



3要素の合計が30%以上：高度化成
以下：低度化成

(コープケミカル、多木化学)

…使用に当たっては、熱（水和熱）が発生することがある

3.3 無機微粒子材料（ファイン材料）

微粒子…粒径1~100 μm の粒子

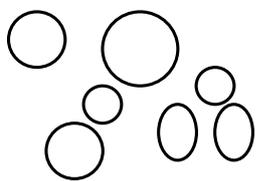
超微粒子（ナノ粒子）…粒径から100nm（ナノオーダー）の粒子

} 定義はない

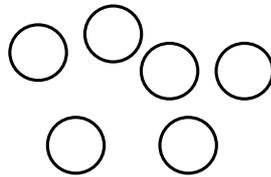
工業的には粒径（粒子径、粒子の大きさ）が揃っていることが望ましい

用途：塗料、樹脂、プラスチック、ゴム、絵具などに添加し、着色・強化
電子材料

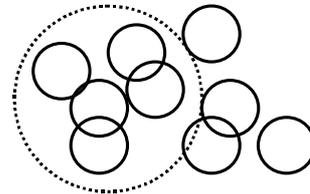
G(ギガ) 10^9 M(メガ) 10^6 k(キロ) 10^3 m(ミリ) 10^{-3} μ (マイクロ) 10^{-6} n(ナノ) 10^{-9}



×



○



凝集も望ましくない

3.3.1 微粒子製造法

粉碎法：ミルなどの粉碎器を用いて原料を粉碎し、得られた粉末を分級する。~1 μm

熱分解法：原料を含む溶液もしくは気体化合物を、高温で酸化・分解する。0.1~10 μm

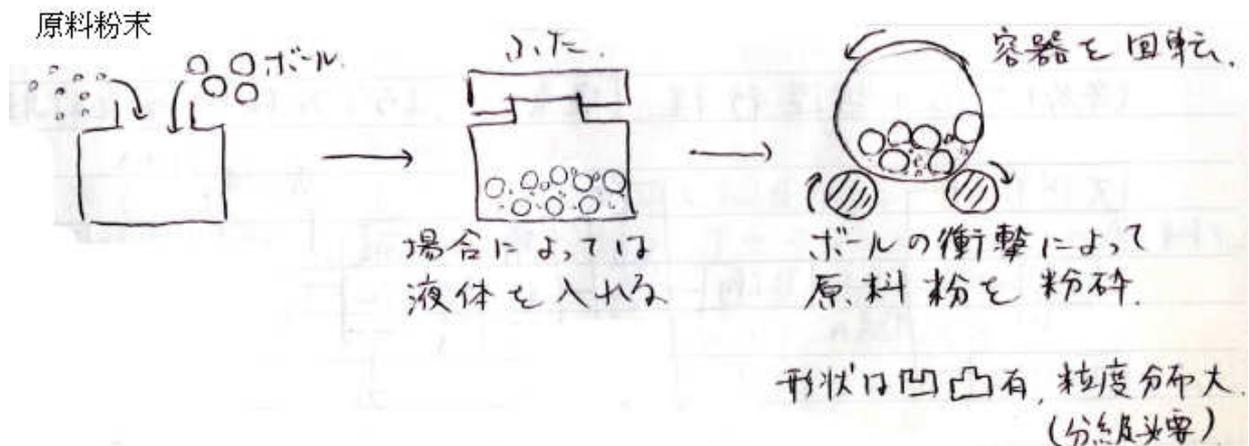
沈殿法：原料を含む溶液の温度・pHなどを調整して反応させ、原料を含む化合物を沈殿させる。~10 μm

分級…様々な大きさの粒子を、粒径ごとに分ける。簡単な操作はふるい分け。

他に、水熱法、電解法などがある

(例)

粉碎法の概略



3.3.2 顔料

(染料：可溶性、dye 顔料：不溶性、pigment)

(代表的な白色顔料は、酸化チタン、酸化亜鉛 (生産規模が大きい、樹脂・プラスチック等に混ぜて、白色化、高強度化)。その他の各種顔料については配付資料を参照)

○チタンホワイト (TiO₂)

合成法



熱分解

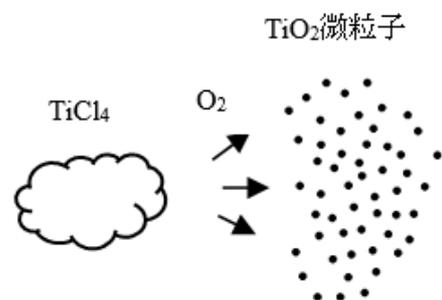
一度ガス状態にすることで、粒径の揃った TiO₂ 微粒子が得られる。

TiO₂：白色、屈折率大きい (光との相互作用が大きい) …白色で透けない

顔料としてだけでなく、光触媒・親水性コーティング材として利用される。

(光触媒：光を照射すると高エネルギー状態となり、電子を与える効果)

(親水性：水と親和性があり、表面の汚れと TiO₂ の間に水が入り込む。汚れは流れる。)



(参考) チタンホワイトとアルミ缶リサイクル

以前：アルミ缶の白色塗料にチタンホワイトが用いられていた

それ以外の塗料はほとんどが有機物

リサイクル時、白色以外の塗料は有機物であるため、缶燃焼時に塗料が燃えるが、チタンホワイトは燃えない。

→アルミ中に Ti として混入、合金化、質の低下

現在、缶塗料としてのチタンホワイトは減少

(TiO₂を用いている場合、表面コーティングを(ケミカルに)剥がすこともある)

(缶材料 Al-Mn 胴材、Al-Mg 蓋材)

○酸化亜鉛

金属亜鉛を溶融、気化させ、亜鉛上記を酸化させて製造する(フランス法、純度高い)

(→アメリカ法、亜鉛鉱をコークスで還元して生じる亜鉛蒸気を空気酸化)

白色顔料としての用途の他に、紫外線吸収顔料、各種電子材料(バリスタなど)に用いられる。

(以前は TiO₂ 微粒子が化粧品に用いられていた(白色化粧品)が、光触媒効果のために肌荒れが出たため、現在は ZnO を用いることが多い。: 紫外線 Cut+白色化粧品)

3.3.3 炭素材料

○カーボンブラック

黒色、数 nm~数百 nm の 1 次粒子を基とした集合体

製造法: 石炭、石油、天然ガス(ここまでファーネス法)、アセチレンガス(アセチレン法)などの原料を、300~1800°C の高温で気相炭化して得る。

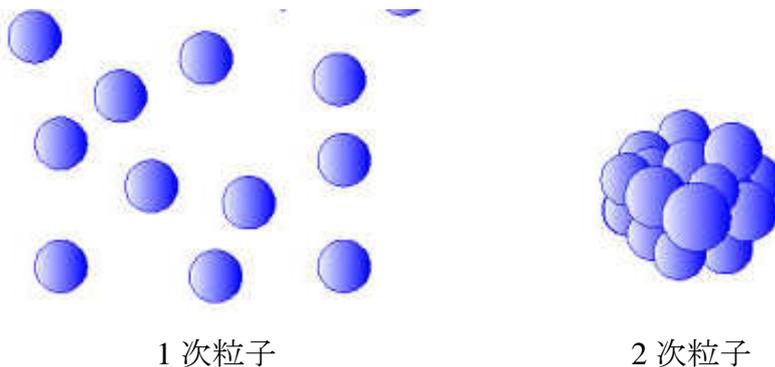
(ファーネス...Furnace)

主に石炭、石油系重質オイルを原料としたファーネス法と呼ばれる方法により製造

用途: ゴム補強、塗料、インキ

ほとんど(90%以上)タイヤ

(3000°C 以上でグラファイト、成型後に Li 電池の電極)



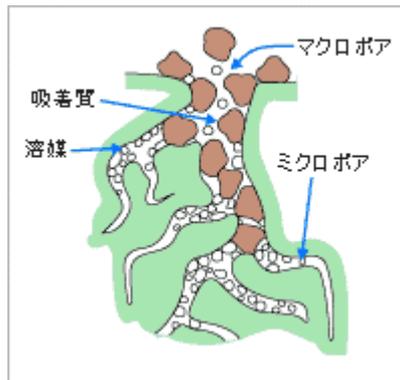
○活性炭

数百~数千 m²/g の比表面積

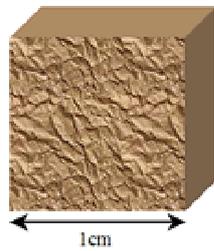
数 nm~数 μm の微細空孔からなる →多孔体

製造法: 石油残渣(ごんさ)、おがくず、やし殻などの植物組織、合成樹脂などを炭化処理する。処理材料に酸化処理を施し、組織に微細な細孔を形成させる。

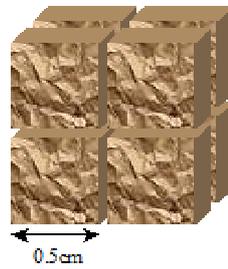
用途：脱臭剤、水処理剤、フィルター、触媒担体など（表面積が大きいことを利用）



Cubic with 1 cm



表面積 $S=6\text{cm}^2$



表面積 $S=12\text{cm}^2$

一辺 100nm の立方体では $S=60\text{m}^2$