

高炉用塊コークスのガス化反応について

Gasification Reaction of Lump Coke for Blast Furnace Use

田 口 整 司*

Seiji Taguchi

岡 部 俠 児**

Kyoji Okabe

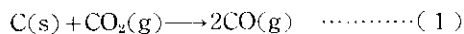
Synopsis:

A gasification reaction of a blast furnace coke in the size range of 5 to 35mm with CO_2 gas at the temperature between $1,000^\circ$ and $1,200^\circ\text{C}$ is studied. It becomes clear that a reaction mechanism of carbon with CO_2 proposed by Ergun is also valid for the lump coke, and the reaction rate depends upon the partial pressure of CO_2 and CO , the particle size and temperature. The relation between the particle size and the reaction rate is given as follows: $R \propto D_p^{0.52}$, where R is the reaction rate and D_p the particle diameter. The calculations show that the reaction rate is not influenced by the microfine pore, but the amount of the closed pore of the greater size. As the result of comparison of this reaction rate with that of the charged coke in the furnace, it is found that the latter becomes considerably greater than the former by a catalytic reaction of alkali elements.

1. 結 言

CO_2 ガスや H_2O ガスによるコークスのガス化反応は、種々の工業プロセスに利用されている。なかでも高炉用コークスは使用量が多く、かつ高炉内でのその反応速度は操業成績に重要な影響を与える¹⁾。したがって高炉用コークスについての研究は多いが、使用実績にもとずいた適性についての検討が主であり、反応についての基礎的な検討はあまり行なわれていない。

炭素のガス化反応は次式で示される。



これらの反応はガス-固体の異相間の反応であり、反応式がそのまま反応機構を示してはいない。すなわちこれらの反応はさらにいくつかの素過程に分解される。

S. Ergun ら²⁾ は CO_2 ガスによる細かい炭素(粒径 0.081~1.8mm)のガス化反応試験を行な

い、炭素の活性点の役割をもとにして反応機構を明らかにした。しかし試料炭素が細かいことや試料が純粋な炭素であることからその結果を直ちに高炉用コークスの反応には適用できない。

宮坂ら³⁾ は細かいコークス(粒径 0.42~0.7 mm)を用いて CO_2 - CO , CO_2 - N_2 , H_2O - H_2 , H_2O - N_2 系の4種類の2成分系ガスによるガス化反応試験をもとに各素過程の反応速度に関係する5成分系ガス(CO_2 - H_2O - CO - H_2 - N_2 系)でのガス化速度式をもとめた。

平均粒径30~50mmの高炉用コークスのガス化反応機構は、細かいコークスのガス化反応とは異なった挙動を示すとみられ、その機構を明らかにすることは高炉用コークスの性質を定める上からも、高炉内での反応解析を行なう上からも大切である。

2. 実験方法

高炉用コークスを粒径範囲 5~10, 10~15, 15

* 技術研究所水島研究室

** 技術研究所製鉄研究室室長

～20, 20～25, 30～35mmに篩分け, 5種類の試料とした。試料コークスの分析値などを Table 1 に示す。反応試験を行なう加熱炉はシリコンエレクトリッド発熱体により加熱し, その内部に内径 60mmφの磁性管を自動秤量できるようにして吊り下げた。試料のコークスは磁性管内に充填層として装入し, 反応ガスを下から貫流させた。反応ガスは

Table 1 Characteristic value of tested coke

Fixed carbon	Ash	Volatile matter	Bulk density	Specific weight
88.4%	10.3%	1.3%	0.95	1.92

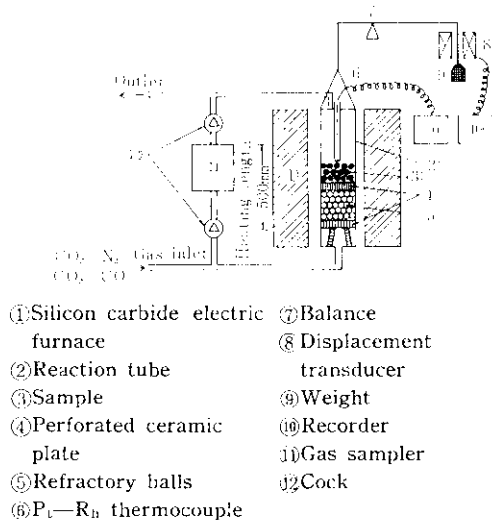


Fig. 1 Schematic arrangement of experimental apparatus for coke gasification

CO₂-CO 系および CO₂-N₂ 系の混合ガスであり, CO₂ ガス分圧を所定の値に定めた。ガス流量は使用した自動秤量装置により測定可能範囲に制限をうけ, 40 Nl/min とした。

充填した試料コークス中で反応により発生する CO ガスのため, 層上部で所定 CO₂ ガス分圧は低下する。しかし発生 CO ガス分圧が所定の CO₂ ガス分圧に比して小さいならば, 反応速度への影響は小さい。そこで発生 CO ガス分圧が所定 CO₂ ガス分圧の 5% 以下となるように, 試料コークス量は 100g 以下に定めた。

反応温度は 1,000℃～1,200℃とし, 反応時間は最高 3 hr とした。

3. 実験結果

コークス中の炭素と CO₂ ガスとのガス化反応について質量基準の反応速度 R は (3) 式で定義される。

$$R = -(1/W) dW/dt \quad (3)$$

ここで R : 質量基準の反応速度 (min^{-1})

W : コークス中炭素量 (g)

初期炭素量を W_0 とし R 一定のもとで (3) 式を積分すると (4) 式となる。

$$\ln(W/W_0) = -Rt \quad (4)$$

実験結果の一部を $\ln(W/W_0)$ と t の関係として示すと Fig. 2 のようになり, プロットはよく直

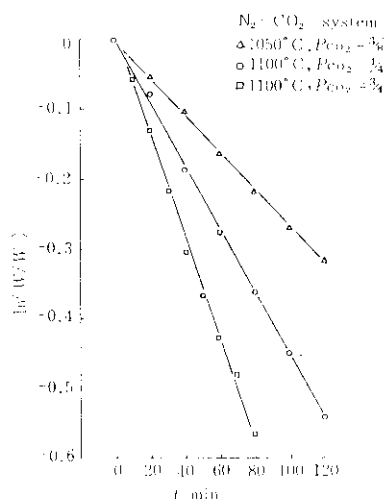


Fig. 2 Relation between weight decrease and testing duration

線上に載ることがわかる。この関係から各実験条件ごとに反応速度が求まる。コークスの減量が約 30% までは反応速度は時間に無関係に一定であるが, 温度, ガス組成およびコークス粒径に依存する。温度 1,050℃における粒径 5～10mm のコークスの反応速度と CO₂ 分圧との関係を, CO₂-N₂ 系と CO₂-CO 系について Fig. 3 に示す。反応温度を変えた時も同様の経過を示す。

CO₂ ガス分圧一定の時の各温度での反応速度と粒径との関係を Fig. 4 に, 温度一定で CO₂ ガス分圧を変えたときの反応速度と粒径との関係を

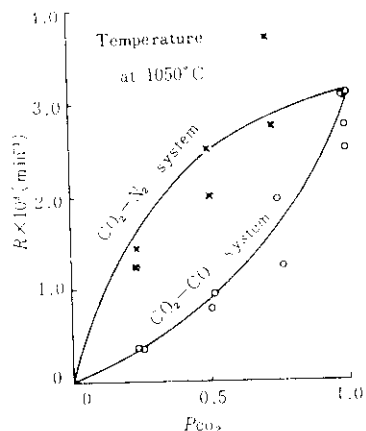


Fig. 3 Relation between reaction rate and CO_2 -partial pressure

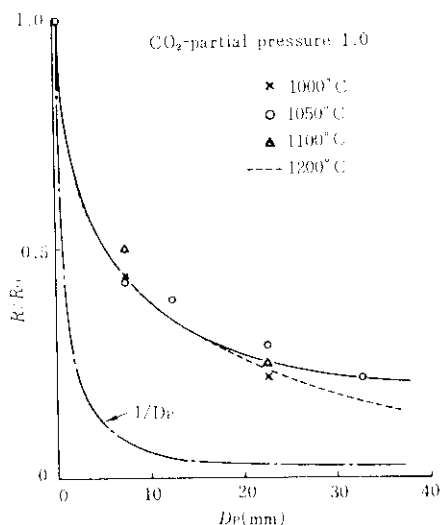


Fig. 4 Relation between reaction rate and particle size (CO_2 -pressure: constant, temperature: variable)

Fig. 5 に示す。Fig. 4, 5 の縦軸 R/R_0 は宮坂らの粉コークスの反応速度 R_0 との相対値を示す。

4. 考 察

一般にコークスのガス化反応は一次反応と見られ CO_2 ガスに対するガス化反応速度 R は総括的に

$$R = K P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに K : 反応速度定数 (min^{-1})

と表わされる。反応速度定数 K と反応温度との関係は Fig. 6 のようになり、コークスのガス化反

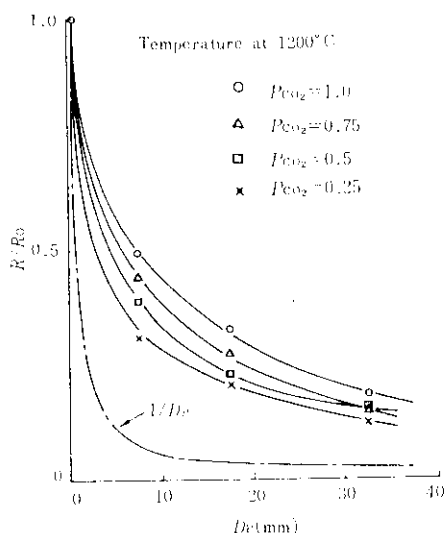


Fig. 5 Relation between reaction rate and particle size at 1,200°C

応は約 1,050°C までは化学反応律速, 1,050°C から 1,250°C までは粒子細孔内拡散律速, 1,250°C を超えるとガス境界膜拡散律速になるといわれている^{4,5)}。以下これらの点について検討したい。

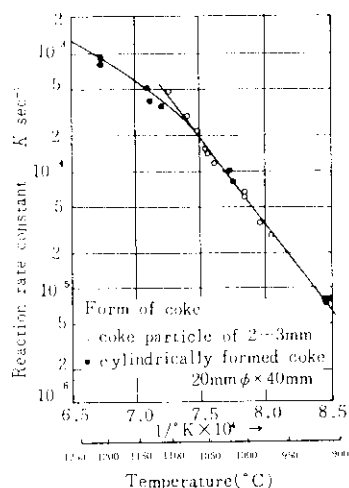
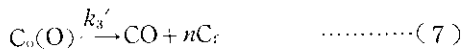
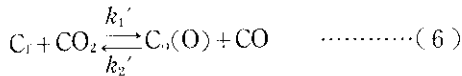


Fig. 6 Relation between reaction rate and temperature (By W. Peters⁶⁾)

4.1 ガス化反応の素過程

S. Ergun ら²⁾によれば炭素と CO_2 ガスとの反応

は次の素過程よりなる。



ここに C_r : 吸着のない活性点

C_o : 酸素原子を吸着した活性点

k_1' : 素反応(6)の正反応速度定数

k_2' : 素反応(6)の逆反応速度定数

k_3' : 素反応(7)の反応速度定数

n は一個の活性点のガス化脱離にともない新に生ずる活性点数を示す。ダイヤモンド以外の炭素の結晶構造は芳香族型六方網目層状をなし、 n は理論的に 0~2 となる。炭素のガス化による減量があまり大きくない範囲では統計的に $n=1$ とみなされる。

炭素単位重量あたりの酸素原子の吸着速度を γ_1 、脱離速度を γ_2 とすればこれらはそれぞれ(8)、(9)式で与えられる。

$$\gamma_1 = k_1' P_{\text{CO}_2} [\text{C}_r] \quad \text{.....(8)}$$

$$\gamma_2 = k_2' P_{\text{CO}} [\text{C}_o] + k_3' [\text{C}_o] \quad \text{.....(9)}$$

ここに γ_1, γ_2 : 酸素原子の吸着および脱離速度 (min^{-1})

$[\text{C}_r], [\text{C}_o]$: C_r および C_o の重量濃度 ($\text{g-C}_r/\text{g-炭素}$, $\text{g-C}_o/\text{g-炭素}$)

$P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CO}}$: CO_2 および CO ガスのガス分圧

吸着初期を除き、吸着および脱離速度が等しいとすれば $[\text{C}_o]$ は時間的に一定となり、 $\gamma_1 = \gamma_2$ と置いて次式を得る。

$$[\text{C}_o] = \frac{k_1' P_{\text{CO}_2} [\text{C}_r]}{k_1' P_{\text{CO}_2} + k_2' P_{\text{CO}} + k_3'} \quad \text{.....(10)}$$

ここで $[\text{C}_r]$ は $[\text{C}_r]$ と $[\text{C}_o]$ との和である。したがってガス化速度は(11)式のようになり、(3)式で定義される質量基準の反応速度 R としてこれを整理すれば(12)式のごとくなる。

$$\begin{aligned} -dW/dt &= k_3' [\text{C}_o] W \\ &= \frac{k_1' k_3' P_{\text{CO}_2} [\text{C}_r]}{k_1' P_{\text{CO}_2} + k_2' P_{\text{CO}} + k_3'} W \quad \text{.....(11)} \end{aligned}$$

$$\therefore R = \frac{k_1' P_{\text{CO}_2}}{1 + k_2' P_{\text{CO}_2} + k_3' P_{\text{CO}}} \quad \text{.....(12)}$$

ここに $k_1 = k_1' [\text{C}_r]$ (min^{-1})

$$k_2 = k_1' / k_3'$$

$$k_3 = k_2' / k_3'$$

(12)式は Fig. 3 の関係をよく説明している。すなわち $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 系では(12)式中の $P_{\text{CO}}=0$ において反応速度と CO_2 ガス分圧との関係は双曲線を示し、 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系では $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}=1$ の関係から反応速度は CO_2 ガス分圧の減少と共に急速に減ずる。そこで粒径 5~10mm のコークスについて(12)式を用いて各温度における 3 種の反応速度定数 k_1, k_2, k_3 を求めると Table 2 のごとくなり、温度との関係を Fig. 7 に示す。図中破線は

Table 2 Reaction rate constants(size 5~10mm)

Temp.(°C)	1000	1050	1100	1150	1200
k_1					
k_1 (min^{-1})	0.00386	0.01163	0.0339	0.0363	0.0425
k_2	1.61	2.73	3.84	1.63	1.13
k_3	6.55	8.19	10.2	7.37	3.13

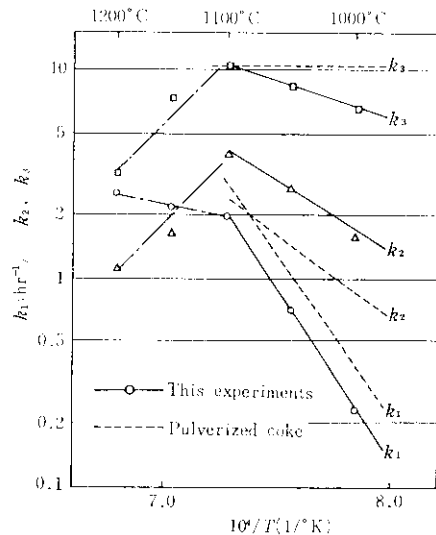


Fig. 7 Relation between reaction rate constants k_1 and temperature

粉コークスについての宮坂ら³⁾の値であり、実線は本実験の結果である。1,000~1,100°C の間での反応速度定数と温度との関係を数式にて求めると次式のようになる、

$$k_1 = \exp(28.404 - 38024/T) \quad \text{.....(13)}$$

$$k_2 = \exp(12.722 - 15559/T) \quad \text{.....(14)}$$

$$k_3 = \exp(7.922 - 7692/T) \quad \text{.....(15)}$$

k_1 のみかけの活性化エネルギーは約 76kcal/mol

となり粉コークスの場合とほぼ等しい。1, 100°Cを超えると反応速度定数は上述の式からずれてくるがこのことについては後に述べる。(Fig. 7および(13)式では実用上 k_1 の単位を hr^{-1} としてある)

4.2 反応速度におよぼす粒子内拡散の影響

粒径5~10mmのコークスについて、実験で得られた反応速度 R が粒子内拡散の影響を受けているか否か検討する。多孔性触媒反応における粒内有効拡散係数 $D_{ep}(\text{cm}^2/\text{sec})$ なる概念を導入し、球形コークス粒子の微小体積要素での CO_2 ガス物質収支をとれば次式を得る。

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dr} + \frac{2}{r} N_{\text{CO}_2} = -R_A \quad \text{.....(16)}$$

ここに $N_{\text{CO}_2} = -D_{ep}(dC_{\text{CO}_2}/dr)$: CO_2 ガスのモル流速 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)

C_{CO_2} : 粒子孔内 CO_2 ガスモル濃度 (mol/cm^3)

R_A : コークス体積基準の化学反応速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$)

粒内有効拡散係数 D_{ep} が粒子内部で一定であり、コークスのガス化反応速度は近似的に $R_A = K_A \times C_{\text{CO}_2}$ なる一次反応と見なせば、(16)式は境界条件(17), (18)式のもとに解けて粒子内 CO_2 ガス濃度分布(19)式を得る。(添字Aは体積基準の反応速度に関する値であることを示す。)

境界条件：粒子表面 $r=r_0$ で $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^*$(17)

粒子中心 $r=0$ で $dC_{\text{CO}_2}/dr=0$(18)

$$\frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}^*} = \frac{r_0}{r} \frac{\sinh r \sqrt{K_A/D_{ep}}}{\sinh r_0 \sqrt{K_A/D_{ep}}} \quad \text{.....(19)}$$

したがって、粒子一個当りの実際の反応速度 R_p (mol/sec) は(20)式となる。

$$\begin{aligned} R_p &= 4\pi \int_0^{r_0} K_A C_{\text{CO}_2} r^2 dr \\ &= 4\pi r_0^2 C_{\text{CO}_2}^* \sqrt{K_A/D_{ep}} \\ &\quad \left(\frac{1}{\tanh r_0 \sqrt{K_A/D_{ep}}} - \frac{1}{r_0 \sqrt{K_A/D_{ep}}} \right) \end{aligned} \quad \text{.....(20)}$$

一方拡散の影響がなく、粒子内部の CO_2 ガス濃度が粒子表面での濃度と等しいときの、粒子一個当

りの反応速度は次式で表わされる。

$$R_p^* = (4/3)\pi r_0^3 K_A C_{\text{CO}_2}^* \quad \text{.....(21)}$$

したがって、粒子内拡散による反応有効係数 E_r を

$$E_r = \frac{\text{実際の反応速度}}{\text{拡散の影響がないときの反応速度}}$$

で定義すれば、(20), (21)式より E_r は(22)式で与えられる。

$$E_r = \frac{3}{m} \left(\frac{1}{\tanh m} - \frac{1}{m} \right) \quad \text{.....(22)}$$

ここに $m = r_0 \sqrt{K_A/D_{ep}}$

ゆえに、 E_r は m のみの関数となり、 m はティール因子と呼ばれる無次元数である。 E_r と m との関係をFig. 8に示す。 $m < 1$ では $E_r \approx 1$ であり粒子内拡散の反応速度への影響はないと見てよく、 $m > 10$ では E_r は $1/m$ に比例して減少し反応速度は粒子内拡散律速となる。

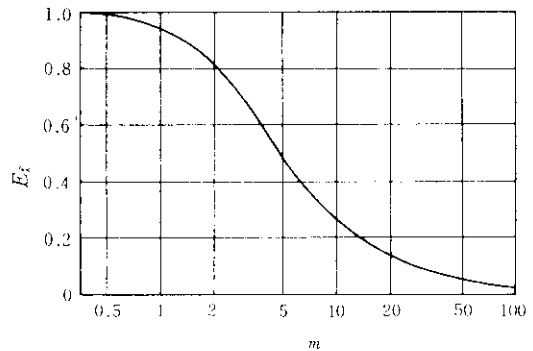


Fig. 8 Relation between reaction efficiency E_r and Thiele modulus m

ティール因子中の K_A は拡散の影響を含まない純粋な化学反応速度を用いなければならないが、実際には化学反応速度を求めるガス化実験は、有限の大きさをもつコークス粒子を使用しているので高温について得られていない。そこで本報告では宮坂³⁾らが粉コークスについて求めた反応速度式が1,000~1,200°Cで化学反応速度を表わすものと考え、これを基準として反応有効係数 E_r^0 を検討した。(記号 0 は粉コークスに関するものであることを示す。)

まず粒径5~10mmのコークスについて、 CO_2 ガス分圧1における各温度での反応有効係数 $E_r^0 = R/R^0$ を求め、 $\sqrt{K_A^0}$ との関係を調べると Fig. 9

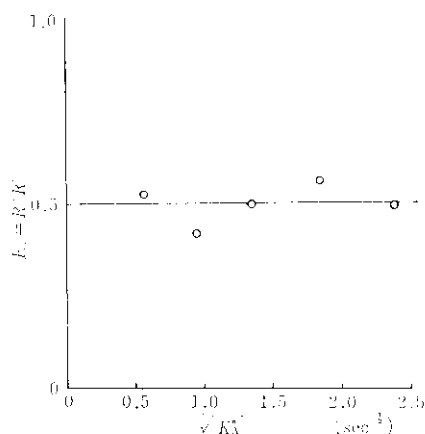


Fig. 9 Relation between reaction efficiency based on pulverized coke E_r° and $\sqrt{K_A^\circ}$

となる。Fig. 9 中 E_r° は、1 より小さく、粉コークスから塊コークスへの粒径増加による反応有効係数の減少を示しているが、温度上昇にともなう $\sqrt{K_A^\circ}$ の増加には関係なく一定である。

一方塊コークスが反応するときのティール因子 m の値を求める際に、反応が進行する気孔の大きさにより、2つの場合に分けて考える。

第一に分子の自由行程より大きい気孔（マクロ気孔）で反応が進行する場合であり、粒内有効拡散係数 D_{ep} は次式であたえられる。

$$D_{ep} = D_{CO_2} \cdot E_p \cdot \chi$$

ここで D_{CO_2} : CO_2 分子拡散係数 (cm^2/sec)

E_p : 気孔率

χ : 迷宮度

粒度 5~10mm のコークスの 1,000~1,200°C の D_{ep} の値からティール因子 m は 1.1 以下となり、Fig. 8 より E_r は $\sqrt{K_A}$ と関係なく 1 となり一定である。

次に気孔径が分子の自由行程より小さい気孔（マイクロ気孔）で反応が進行する場合である。この場合のガス拡散は、ガス分子の細孔壁への衝突で律速される（クヌーセン拡散）。 D_{ep} は上式中 D_{CO_2} の代りに、活性炭の平均気孔径 20Å でのクヌーセン拡散係数 D_k を代入して求まる。すると 1,000~1,200°C でのティール因子 m は 4.3 ないし 16.8 となり、Fig. 8 から E_r は $\sqrt{K_A}$ の増加に応じて、0.54 ないし 0.17 となる ($E_p = 0.505$,

$\chi = 1/2$ とする)。

上述 2つの場合の結果と Fig. 9 とを対比すると、次のことが明らかになる。Fig. 9 中 E_r° は $\sqrt{K_A^\circ}$ によらず一定であるから、クヌーセン拡散がおこるマイクロ気孔は反応に寄与していない。したがって、主としてマクロ気孔で反応は進行している。また E_r が 0.5 に減少していることは、粒内ガス拡散による影響ではなく、粒径増加による他の要因によるものと考えられる。

4.3 粒子径の影響とガス境界膜内拡散

ガス化反応速度の実験結果は、Fig. 4 および Fig. 5 に示したように粒径の影響をうけている。いまコークス粒径 5~10mm についてのあるガス組成および温度での反応速度 $R_{7.5}$ を基準値 1 とし、同一ガス組成および温度での異なる粒径の反応速度 R をこれとの相対値 $R/R_{7.5}$ で表わし、 $R/R_{7.5}$ の対数と粒径 $D_p(mm)$ の対数とをとり種々のガス組成および温度での実験結果についてプロットすれば Fig. 10 のごとくなる。ただし粒径 D_p は粒径範囲の上、下限値の算術平均をとってある。図中 $1/D_p$ の破線の勾配は反応速度が粒子表面反応速度律速となるときにの粒径に対する依存性を表わす。1,200°C の粒径 32.5mm についてのプロットを除けば、各温度およびガス組成での粒径変化による反応速度の相対変化は同一であり

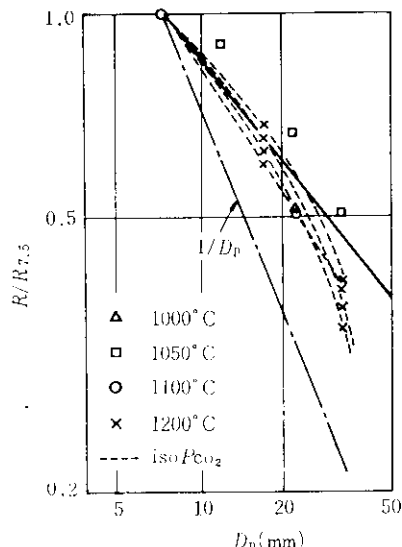


Fig. 10 Relation between reaction efficiency and particle size

次式で表わされる。

$$\frac{R}{R_{7.5}} = (D_p/7.5)^{-0.52} \quad \dots\dots\dots(23)$$

つぎにこの粒径への依存性がガス境膜拡散の影響を含むものであるか否かを検討して見る。この場合も粉コークスに対する反応有効係数は粒径のみに依存し化学反応速度の大きさによらないことがFig. 9 および(23)式より明らかなので粒子内拡散は考えない。

さて、コークスのガス化反応のような、気-固の反応系においては、反応は次の2つの過程によって進行する。

- (1) CO₂ ガス分子の流体本体からコークス粒子表面へのガス境膜拡散
- (2) 粒子表面および内部での炭素とCO₂ガスの化学反応

まず、粒子表面へのCO₂ガス分子の拡散は、ガス境膜物質移動係数 K_d (cm/sec)を用いて次式で示される。

$$j_{\text{CO}_2} = K_d(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*) \quad \dots\dots\dots(24)$$

ここで j_{CO_2} : 粒子表面での CO₂ ガスモル流速 (mol/cm²・sec)

$C_{\text{CO}_2}, C_{\text{CO}_2}^*$: 流体本体および粒子表面における CO₂ ガス濃度 (mol/cm³)

物質移動速度係数は物質移動の実験結果を無次元数を用いて整理した次式により与えられる。

$$Sh = 2.0 + 0.6(S_c)^{1/2}(R_e)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(25)$$

ここで

$Sh = K_d \cdot D_p / D_{\text{CO}_2}$: シャーウッド数

$S_c = \mu / \rho D_{\text{CO}_2}$: シュミット数

$R_e = \rho u D_p / \mu$: レイノルズ数

D_{CO_2} : CO₂ガスの拡散係数 (cm²/sec)

ρ, μ : ガスの密度 (g/cm³) および粘度 (poise)

u : 空塔基準のガス流本体の流速 (cm/sec)

D_p : 粒子径 (cm)

一方粒子一個当りの化学反応速度 R_p^* は(21)式で与えられるので、これを粒子表面におけるCO₂ガスモル流速 j_{CO_2} に換算すれば(26)式となる。

$$\begin{aligned} j_{\text{CO}_2} &= R_p^* / 4\pi r_0^2 \\ &= (r_0/3) K_A C_{\text{CO}_2}^* \quad \dots\dots\dots(26) \end{aligned}$$

(24), (26)式において粒子表面でのCO₂ガスのモル流速は等しいはずであるから $j_{\text{CO}_2} = j_{\text{CO}_2}^*$ とおき、ガス流本体のCO₂ガス濃度について総括反応速度を(27)式で表わせば、ガス境膜拡散および化学反応の並発過程を含む総括反応速度定数 $\bar{K}_A$ は(28)式となる。

$$R_A = \bar{K}_A C_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots(27)$$

$$\bar{K}_A = \frac{1}{(r_0/3K_d) + (1/K_A)} \quad \dots\dots\dots(28)$$

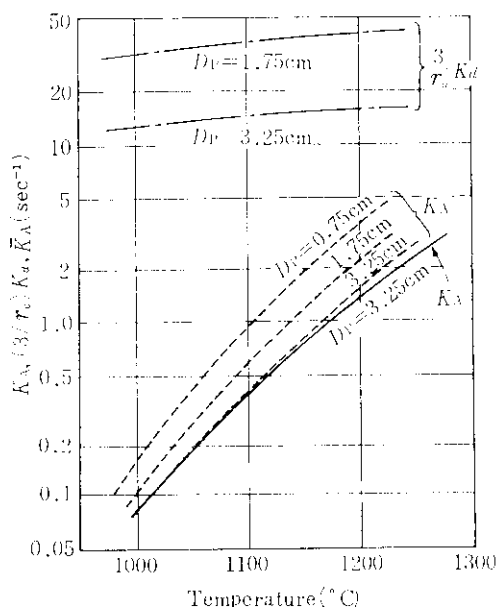


Fig. 11 Influence of mass-transport rate on the overall reaction rate (CO₂ pressure=1)

Fig. 11 に $K_A, r_0/3K_d$ および $\bar{K}_A$ の計算結果を示す。コークス粒径 7.5, 17.5, 32.5mm はそれぞれ粒径範囲 5~10, 15~20, 30~35mm を表わしている。それぞれの粒径に対する化学反応速度定数 $\bar{K}_A$ は (12), (13), (14), (15) 式および (23) 式より CO₂ ガス分圧が 1 の場合について計算した。 $\bar{K}_A$ は粒径 32.5mm について示してあるが、これより小さい粒径では K_A と同じ経過を示す。したがって、粒径 32.5mm で反応温度が 1,100°C を超える場合を除けば、本実験条件下では物質移動速度は十分大きく、ガス境膜拡散について考慮しなくて良いことがわかる。

上述の化学反応、粒子孔内拡散およびガス境膜拡散の検討により、粒径の反応速度におよぼす影

響はガス拡散によるものではなく、コークス自体の活性点濃度が粒径の増大と共に減少することによると考えられる。この原因としては、塊コークスの破断面をみて容易にわかるように、コークス径が大きくなると中心部に先端の閉じた気孔が増加することから、このような閉気孔の増加が反応速度に影響をおよぼしているものと思われる。このことから塊コークスの反応が主として粒子表面に近いマクロ孔で進行すると考えれば、粒内拡散の影響はガス境膜拡散の影響とほぼ等しい温度領域で生じ、両者は温度および粒径の増加に対し同一の挙動を示すと考えられる。したがってこの場合にはコークスのガス化速度は化学反応速度とガス境膜拡散速度とによって求められる。なお、Fig. 10 において反応温度 $1,200^{\circ}\text{C}$ 、粒径 32.5mm 付近の曲線の勾配が $1/D_p$ の勾配に近づいてくることは、この温度および粒径から次第にガス境膜拡散の影響が強くなっていくことを示し、これは Fig. 11 における計算結果と一致する。また従来から指摘されている Fig. 6 における直線の $1,050^{\circ}\text{C}$ 付近における屈折は $K = k_1 / (1 + k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}})$ 中の k_1 、 k_2 および k_3 の温度依存性の差異によるものと推察される。以上のことから Fig. 7 において $1,100^{\circ}\text{C}$ を超える反応温度では k_1 、 k_2 および k_3 のプロットが直線からずれてくることは、炭素のガス化反応が吸熱であり粒内の温度の均一性が悪くなるためと考えられる。このことは物質移動の面からだけでなく伝熱速度の面からも検討を要することを示しているがここでは省略する⁹⁾。

4.4 高炉炉内でのガス化反応速度の検討

本報のガス化速度を高炉のゾンデ試験より得た実際の高炉内反応速度⁷⁾ および炉内サンプリングコークスを本報と同じ方法により試験した結果^{8,9)} と比較すると、高炉に装入されたコークスのガス化速度は大きいことがわかる。(Fig. 12, 13)

Fig. 12 は炉内各温度における代表的なガス組成から計算した各報告の反応速度定数 K の比較を示す。Fig. 13 は 5 段、3 段、2 段の高炉各デッキ位置および羽口前からサンプリングした粒径 $5 \sim 15\text{mm}$ のコークス試料の反応速度定数 $K_{\text{B.F}}$ と本報告の K との相対値 $K_{\text{B.F}}/K$ を示している。一般

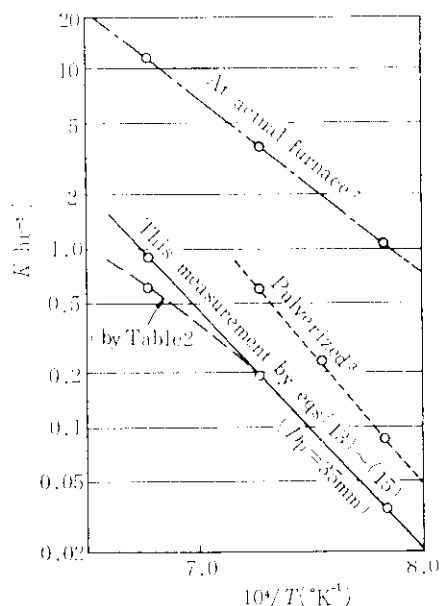


Fig. 12 Comparison of reaction rates

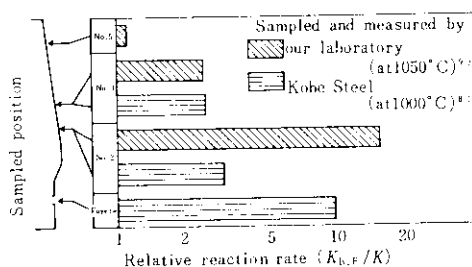


Fig. 13 Relative reaction rate of sampled coke at furnace against before charging

に粒子の気孔率がガス化反応などにより増加すれば内部表面積も増加するが、気孔率が50%を越えると逆に固体量の減少により反応面積は減少する¹⁰⁾。コークスの場合には高炉装入前にすでに気孔率はほぼ50%であり、炉内でのガス化反応の進行にともなう気孔率の増加は反応速度の増加に影響を与えないと考えられる。炉内から固体試料を採取した結果^{9,11)} によるとコークス中のアルカリ金属の含有量がかなり高くなる。これは炉内でのアルカリ循環を示唆する。コークスのガス化反応に対してアルカリ金属は触媒作用¹²⁾を示し、反応速度を増加させているとみられ、この点について今後検討を加えたい。

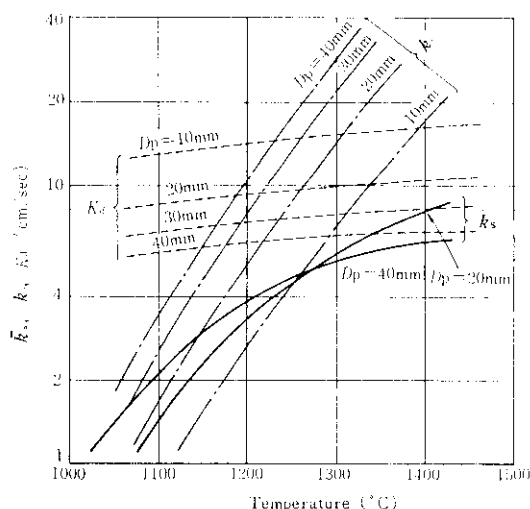


Fig. 14 Overall reaction rate constants

高炉のゾンデ試験から得られた炉内反応速度は最高温度が約 1,200°C までのデータを使用しているので、これは化学反応速度律速下にあると考えられる。一方高炉内の諸条件下での装入粒子表面のガス境界物質移動係数 K_d は計算により求められ Fig. 14 のごとくなる。

そこで両者の総括反応速度 $\bar{k}_s$ は(28)式と同様にして求めることができ(29)式で表わされる。

$$\bar{k}_s = \frac{1}{(1/K_d) + (1/k_s)} \quad \dots\dots\dots(29)$$

ここで k_s : 炉内反応速度定数(cm/sec)であり、

粒子単位表面積基準に換算してある。これによると 1,200°C~1,300°C の範囲に律速段階の変化がみとめられ、従来の研究⁴⁾⁵⁾に一致する。

5. 結 び

高炉用塊コークスのガス化反応試験により次のような知見を得た。

- (1) 塊コークスと CO_2 ガスとの化学反応機構を確め、粒径の影響を含む化学反応速度式

$$R = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}}} \left(\frac{D_p}{7.5} \right)^{-0.52}$$

を得た。

- (2) 従来 1,050°C 以上ではコークス細孔内でのガス拡散が反応の律速段階であると言われていたが、本実験では粒内拡散による影響は表われていない。またこのときのティール因子から逆算すれば拡散速度はクローゼン拡散の場合より十分大きく、反応は主としてマクロ気孔で進行していると思われる。
- (3) 高炉炉内のコークスは高炉装入前のコークスに比べ反応速度が10倍以上大きい。これはコークスに付着したアルカリ金属による触媒作用のためと考えられる。したがって炉内の反応解析の際にもこのことを考慮した反応速度式が必要である。

参 考 文 献

- 1) 岡部, 浜田, 田口, 米谷: 鉄と鋼, **55** (1969) 11, 432
- 2) S. Ergun, M. Menster: Chemistry and Physics of Carbon, **1**, (1965), 203 [Marcel Dekker]
- 3) 宮坂, 近藤: 鉄と鋼, **54** (1968) 14, 1427
- 4) W. Peters: Stahl u. Eisen, **84** (1964) 16, 979
- 5) G. Heynert, J. Willems: Stahl u. Eisen, **79** (1959) 22, 1545
- 6) たとえば多孔性触媒反応については P. B. Weisz, J. S. Hicks: Chem. Eng. Science, **17** (1959), 265 などの研究がある
- 7) 岡部, 浜田, 渡辺: 鉄と鋼, **55** (1969) 9, 764
- 8) 神鋼中研: 学振 54 委, 1119 化工 18
- 9) 未発表
- 10) 吉田, 国井: 第 6 回総合シンポジウム講演前刷集, **136** (1967), [化学工学会]
- 11) 八幡技研: 学振 54 委, 1142 化工 26
- 12) P. L. Walker, M. Shelef, R. A. Anderson: Chemistry and Physics of Carbon, **4**, (1968), 287~383, [Marcel Dekker]