

(74) コークスのガス化におよぼすコークス形状と窒素ガスの影響

東北大学選鉱製錬研究所 ○小林三郎 工博 大森康男

I 目的 高炉におけるソリューションロス(溶脱)はコークスの反応性と密接に関係している。コークスの形状は不規則であるが、形状係数に関しては不明な点が多い。本報ではコークスの形状を定量的に把握し、既に得られているコークスと炭酸ガスの化学反応速度に関する知見に基づき、コークスと炭酸ガスの総括反応速度におよぼす窒素ガスの影響を明らかにする。

II コークスの形状 1) コークスの外表面積測定法: メチルレッド飽和メタノールで希釈したアルコール系塗料(40%)中に外表面積既知の標準試料を浸漬し十分乾燥させる。その後エタノール中に浸漬し、溶解メチルレッドの濃度を測定し、外表面積対メチルレッド濃度検量線を作製する。試料も同様に処理し検量線により外表面積を決定する。2) 結果: 高炉装入用コークスとそれをさらに破碎したものの比外表面積を図1に示す。代表寸法と形状係数はつぎのように表わされる。原形;
 $\log L_0 = -1.039 + 0.419 \log W$, $\log \phi = -0.363 + 0.0853 \log W$, 破碎;
 $\log L_0 = -0.865 + 0.404 \log W$, $\log \phi = -0.189 + 0.0707 \log W$

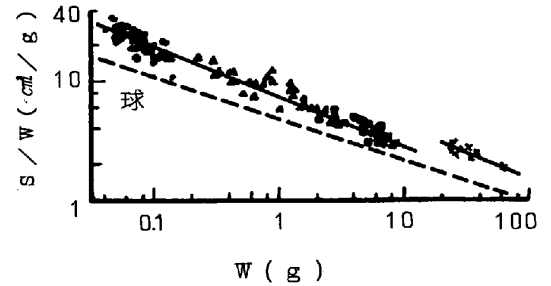


図1 コークス粒子の比表面積と重量の関係 ●+4~5.7mm ▲+5.7~9.1mm ■+9.1~22.2mm ×原形

III コークスの反応性 1) 解析: 高温常圧下ではコークスの気孔中でのガスの拡散は分子拡散と考えるとよく¹⁾、窒素のコークスへの吸着はほとんどないので²⁾、等温、定常状態におけるCO₂-CO-N₂混合ガスによるコークスのガス化速度は次式より得られる。
$$d^2y/dx^2 - (dy/dx)^2 / (1+y) + c(dy/dx)/x = (c+1)^2 \alpha (1+y)y / (\beta - y - z)$$

$$z = z_0 \left[(1+y) / (1+y_0) \right]^m$$

境界条件 $x=0; dy/dx=0, x=1; (dy/dx)_s / (1+y_s) = r(y_B - y_0)$ 2) 計算結果: a) 図2に、IIに記した式を用いた場合(A)、単に球とした場合(B)を示す。形状を球とした場合粒子内拡散、境界膜抵抗が大きくなるに従い誤差は大きくなる。b) N₂を添加する場合N₂がCOを希釈し、COの吸着による反応妨害作用を低下させる(図3)。温度が低く反応速度が小さいほど、その効果は大きい、ほぼ1100°C以上ではかなり小さくなる。

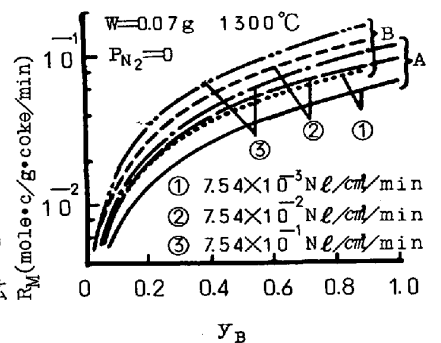


図2 コークスのガス化速度 A: 不規則形状, B: 球

[記号] $L_0 = V/S$ [cm], $x = L/L_0$, y : CO₂分圧 (y_B : ガス本体), z : N₂分圧, $\alpha = RT\rho\phi\phi_{CO}L_0^2/720D_0P$, $\beta = 1 + \phi_{CO}/P$, $r = (c+1)RTL_0k_f/D_0P$, $c = 2$ (球座標), $m = D_{CO_2-CO} / (D_{N_2-CO} - 1 / D_{N_2-CO_2})$, T : 温度 [°K], R : 気体定数 [cm³·atm·g·mole⁻¹·°K⁻¹], P : 全圧 [atm], D_0 : 有効拡散係数 [cm²·sec⁻¹], ρ : 見かけ密度 [g·cm⁻³], k_f : 境界膜物質移動係数³⁾ [mole·cm⁻²·sec⁻¹]
 $\log \phi = -13200/T + 8.6$ ¹⁾, $\log \phi_{CO} = -5940/T + 3.46$ ¹⁾ [文献] 1) E.T.Turkdogan et al: Carbon 8(1970) P39, 545, 2) 近藤ら: 鉄と鋼 54(1968)S37, 3) F. Yoshida et al.: A.I.Ch.E.J 8(1962) P5

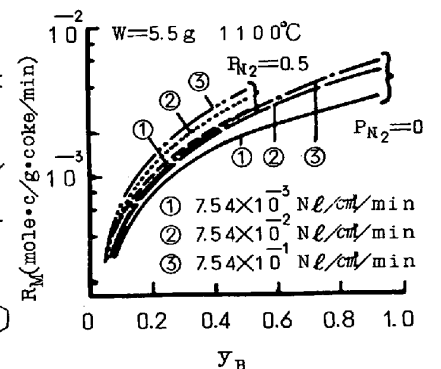


図3 ガス化速度におよぼす窒素の影響